Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева российской академии наук»

Јешин 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)

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель: доктор химических наук Чесноков Сергей Артурович

Нижний Новгород 2019

Оглавление

Введение	4
Глава 1. Литературный обзор	9
$1.1.\ o$ -Хиноны как лиганды в координационной химии	9
1.2. Реакция фотовосстановления о-хинонов	10
1.3. Катехол- и <i>о</i> -бензохинонсодержащие полимеры	17
1.4. Пористые монолитные полимеры	24
1.5. Получение монолитных пористых функционализированных полимеров на осно	ве
(мет)акриловых и виниловых мономеров	25
1.5.1. Прямая функционализация	25
1.5.2. Постфункционализация поверхности пор	34
1.6. Заключение.	44
Глава 2. Обсуждение результатов.	45
2.1. Выбор методов исследования протекания реакций в полимерных материалах	46
2.2. Модификация полимерных материалов, содержащих 3,6-ди-трет-бутил-	-0-
бензохиноновый фрагмент	47
2.2.1. Синтез полимерных материалов, функционализированных 3,6-ди-трет-бутил-	-0-
бензохиноновым фрагментом	47
2.2.2. Фотовосстановление o -бензохинонового фрагмента в XM, полиXM и	на
поверхности пор полимерной матицы	53
2.2.3. Синтез металлсодержащих полимеров	61
2.3. Синтез и модификация свойств поверхности пористых полимеров с использовани	ем
реакции фотовосстановления 9,10-фенантренхинона	69
2.3.1. Синтез пористых полимерных матриц с использованием реакц	ии
фотовосстановления 9,10-фенантренхинона	70
2.3.2. Фотомодификация поверхности и объёма пористых полимеров	c
использованием реакции фотовосстановления 9,10-фенантренхинона	76
2.3.2.1. Фотовосстановление 9,10-фенантренхинона в пористых полимерни	ЫΧ
матрицах	77
2.3.2.2. Фотогидрофобизация поверхности и объёма пористых полимеров	83
Глава 3. Экспериментальная часть	98
Выводы1	07

Список сокращений и условных обозначений	109
Список литературы	110

Введение

Получение Актуальность темы исследования. функционализированных полимеров и полимерных материалов является одним из активно развивающихся направлений полимерной химии, постоянно ищущей новые методы и приемы для Особый решения разнообразных задач. 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 о-хиноны. о-Хиноны способны к фотовосстановлению до пирокатехинов. о-Хиноны и пирокатехины 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 о-хинонов и пирокатехинов принципиально различны. Это позволяет светом формировать в о-хинон-содержащем полимерном материале области с заданным соотношением о-хинона и пирокатехина и далее металлосодержащие, в том числе, градиентные гетерометаллические полимеры. Кроме того, в настоящее время распространенным способом вторичной функционализации поверхности полимерных материалов является прививочная полимеризации, инициируемая УФ-излучением. Это позволяет получать модифицированные поверхности с заданным рисунком различных функциональных зон, является важной задачей при изготовлении устройств, применяемых 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 инициируемым 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.

<u>Цель диссертационной работы.</u> Разработка методов получения функционализированных пористых и блочных полимерных матриц из диметакриловых олигомеров с использованием способности *о*-хинонов к фотохимическим превращениям под действием видимого излучения. Сравнение реакционной способности *о*-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 инициируемой системой *о*-хинон амин пористых полимеров с поверхностью функционализированной гидроксильными группами; исследование реакций вторичной функционализации поверхности *о*-хиноновыми фрагментами и затем катехолатными комплексами сурьмы.
- 2. Сравнительные исследования реакционной способности *о*-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 *о*-хинонсодержащие сополимерные плёнки, основанное на реакции фотовосстановления *о*-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; *о*-хинонметакрилат и полихинонметакрилат; блочные и пористые полимерные монолиты на их основе. Фотоактивные компоненты: 9,10-фенантренхинон, *о*-бензохиноновые фрагменты в молекулах хинонметакрилата, полихинонметакрилата и сополимеров хинонметакрилата с ГЭМА, ДМПЭГ-550 и ОКМ-2.

<u>Научная новизна работы, теоретическая и практическая значимость работы</u> заключается в следующем:

- 1. Впервые с использованием фотоинициирующей системы *о*-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-о-бензохиноновых фрагментов на поверхности пор, в полимерном блоке и в растворах о-хинонсодержащего мономера и его полимера проходят с близкими по величине эффективными константами скоростей реакций.
- 3. Получен фоточувствительный сополимерный материал на основе *о*-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 θ = 150°. 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 инициирующей системы *о*-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 фотовосстановлении 3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-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.

<u>Личный вклад автора.</u> 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 (кинеические 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

лежачей капли (определение углов смачивания); ЯМР-спектроскопия, ИКспектроскопия 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); Х, ХІ и ХІІ 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 ХІХ Нижегородских сессиях молодых ученых (2013 и 2014 гг.), а также на семинарах в ИМХ РАН.

<u>Структура диссертации.</u> 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,

Глава 1. Литературный обзор

1.1. о-Хиноны как лиганды в координационной химии

о-Хиноны как редокс-активные лиганды представляют большой интерес для исследования в координационной химии. За последние 50 лет был получен широкий ряд комплексов с о-хиноновыми лигандами и изучены их свойства [1]. о-Хиноны образуют комплексы как с переходными, так и с непереходными металлами. При этом о-хиноновые лиганды в комплексах могут находиться в различных формах (Схема 1): нейтральной (а), анион-радикальной (семихиноновой) (б) или катехолат-дианионовой (в). Как правило, в металлокомплексах о-хиноновый лиганд находится в анионрадикальной и катехолат-дианионовой формах. Реже встречаются комплексы, в которых о-хинон находится в нейтральной форме.

Схема 1

Реакционная способность и степень окисления *о*-хинона в комплексе определяется заместителями в *о*-хиноновом кольце. Объемные заместители алкильного ряда стабилизируют и сами *о*-хиноны, и промежуточную свободно-радикальную *о*-семихиноновую форму. Так, пространственно экранированные *о*-хиноны, в отличие от незамещённого *о*-бензохинона, являются устойчивыми соединениями и получаются окислении соответствующих пирокатехинов, а также использованы для синтеза широкого круга координанционных соединений со свободно-радикальными *о*-семихиноновыми лигандами [1, 2].

Из известных на данный момент замещенных *о*-хинонов наиболее изучены 3,5- и 3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохиноны, а также их производные. В настоящее время для них получено большое количество комплексов с различными металлами. Для некоторых из них показано наличие таких свойств, как редокс-изомерия (комплексы Co [3, 4], Fe, Ni, Cu [5] и металлов платиновой группы (Ir, Ru, Rh)), сольвато-изомерия и стереохимическая изомеризация [6].

Авторами [7, 8] была обнаружена способность некоторых катехолатов и амидофенолятов трифенилсурьмы к обратимому присоединению кислорода воздуха с образованием эндопероксидного комплекса (Схема 2). До этого способность к присоединению молекулы кислорода была зарегистрирована только для комплексов переходных [9], а также благородных металлов [10, 11]. В этих соединениях реакции обратимого присоединение кислорода происходит за счет изменения степени окисления металлоцентра, в то время как в катехолатах и амидофенолятах сурьмы окислению подвергается не металлофрагмент, а редокс-активный лиганд.

R = H, OMe

Схема 2

Установлено, что эффективность процесса обратимого присоединения молекулярного кислорода катехолатами сурьмы зависит от редокс-потенциала перехода катехолата в семихинолят или o-амидофенолята в о-иминобензосемихинолят. Так эффективное присоединение O_2 наблюдается для катехолатов трифенилсурьмы, полученных с использованием o-хинонов, содержащих донорные заместители (например, алкокси-группы). В то же время, катехолаты, полученные с использованием o-хинонов с акцепторными заместителями, в такую реакцию не вступают [12]. Реакция обратимого присоединения молекулярного кислорода катехолатами трифенилсурьмы положена в основу работы полимерных пленочных материалов, способных обратимо присоединять молекулы кислорода из воздуха [13].

1.2. Реакция фотовосстановления о-хинонов

Реакция фотовосстановления карбонилсодержащих соединений (A), в частности хинонов, привлекает к себе внимание исследователей на протяжении почти ста лет. Интерес к этой реакции определяется тем, что она лежит в оскнове процессов фотоинициирования радикальной полимеризации, выцветания красителей,

фотобиохимических процессах, в том числе, фотосинтеза. На примере реакции фотовосстановления карбонильных соединений, в частности, хинонов, изучают механизм процессов фотопереноса как атома водорода, так и электрона и протона в отдельности.

Реакция фотовосстановления карбонилсодержащих соединений (А), в частности хинонов, привлекает к себе внимание исследователей на протяжении почти ста лет. Интерес к этой реакции является следствием её участия в фотоинициировании радикальной полимеризации, выцветании красителей и фотобиохимических процессах, таких как фотосинтез. Фотовосстановление карбонильных соединений, в том числе, хинонов используется в качестве модельной реакции для исследования процессов фотопереноса электрона, протона и атома водорода.

Реакция фотовосстановления *о*-хинонов описывается общей схемой реакции фотовосстановления карбонилсодержащих соединений. Она заключается в отрыве фотовозбужденной молекулой акцептора А* (*о*-хинона) атома водорода от молекулы Н-донора (DH) и присоединении его к атому кислорода карбонильной группы [14] (Схема 3).

$$A \xrightarrow{hv} A^*$$
 $A^* + DH \xrightarrow{\longrightarrow} AH^* + D^* \longrightarrow$ продукты

Схема 3

Показано [15-20], что перенос атома водорода проходит через последовательные стадии переноса электрона и переноса протона (Схема 4). Перенос электрона приводит к образованию триплетной ион-радикальной пары ${}^3(A^{\bullet-}, DH^{\bullet+})$, после чего в результате переноса протона образуется триплетная радикальная пара ${}^3(A^{\bullet}, DH^{\bullet})$. Из этого можно заключить, что константа скорости фотовосстановления k_H является комбинацией констант скорости стадий переноса электрона k_e и переноса протона k_{H^+} .

Схема 4

Обнаружено, фотовосстановления о-бензохинонов что ДЛЯ реакции использованием в качестве доноров водорода n-замещенных N,N-диметиланилинов или полиалкилбензолов существует экстремальная зависимость k_H от величины свободной энергии переноса электрона OT молекулы донора водорода (амина) фотовозбужденную молекулу акцептора (хинона) (ΔG_e) с максимумом при $\Delta G_e \sim 0$ [21-24]. Величину ΔG_e для каждой пары реагентов можно рассчитать по уравнению Рема и Веллера (1) [25, 26]:

Обнаружено, что для o-бензохинонов в присутствии n-замещенных N,N-диметиланилинов и полиалкилбензолов k_H экстремально зависит от величины свободной энергии переноса электрона от молекулы донора водорода на фотовозбужденную молекулу акцептора (хинона) (ΔG_e) с максимумом при $\Delta G_e \sim 0$ [21-24]. Расчёт величины ΔG_e для каждой пары реагентов проводится по уравнению Рема и Веллера (1) [25, 26]:

$$\Delta G_e = -\Delta E_{00} - E(\mathbf{Q}^{-}/\mathbf{Q}) + E(\mathbf{AmH/AmH}^{+}) + C \tag{1}$$

где: ΔE_{00} – энергия триплетного $0 \rightarrow 0$ перехода низшего возбужденного состояния карбонилсодержащего соединения (хинона); $E(Q^{*-}/Q)$ и $E(AmH/AmH^{*+})$ – энергии восстановления акцептора (хинона) и окисления донора, за которые принимаются значения электрохимических потенциалов соответственно акцептора и донора; С – константа, зависящая от структуры комплекса с переносом заряда. Авторами [27] показано, что при тушении возбуждённых состояний хинонов, ароматических кетонов, нитронафталинов, азароматических соединений в присутствии в качестве доноров водорода углеводородов и ароматических аминов численное значение С в среднем равна 0.35 эВ. Максимальная величина k_H соответствует $\Delta G_e \sim 0$, величина k_H уменьшается по мере удаления величины ΔG_e от нуля как в положительную, так и в отрицательную области значений.

Установлено, что перенос как электрона, так и протона происходит в комплексе столкновения, для обозначения которого в подобных фотохимических исследованиях применяют термин «эксиплексе». Эксиплекс образуется между фотовозбужденной молекулой карбонилсодержащего соединения и молекулой донора водорода, находящейся в основном состоянии [28, 29]. Это обуславливает наличие зависимости скорости реакции фотовосстановления от пространственных характеристик реагентов, что связано со строением комплекса столкновения, в том числе, с расстоянием между

реакционными центрами молекул реагентов [30, 31]. Влияние стерических факторов на скорость реакции фотовосстановления было изучено на примере фотовосстановления *п*-хинонов в присутствии различных алкилзамещенных аренов в качестве доноров водорода [31]. На Рисунке 1 показаны модели комплексов столкновения *п*-хлоранила с гексаэтилбензолом.

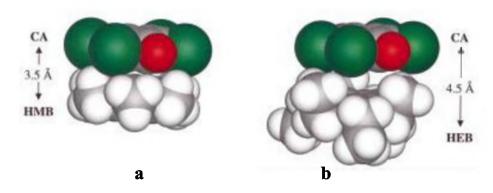


Рисунок 1. Модели комплексов столкновения n-хлоранила с гексаметилбензолом (а) и гексаэтилбензолом (б).

Замена в алкиларене метильных групп на этильные приводит к увеличению минимального расстояния между плоскостями колец хинона и DH с 3,5 до 4,5 Å. Как следствие константа скорости переноса электрона уменьшается в 30 раз. При переходе от стерически не затрудненных стирола, мезитилена и пр. к стерически затрудненным аренам с *трет*-бутильными заместителями наблюдалось уменьшение константы скорости переноса электрона более чем в 100 раз.

На скорость прохождение реакции фотовосстановления также оказывает влияние природа растворителя. Это проявляется в зависимости направления трансформации контактной ион-радикальной пары ${}^{3}(A^{\bullet -}, DH^{\bullet +})_{s}$ от полярности растворителя. А именно, ион-радикальная пара ${}^{3}(A^{\bullet -}, DH^{\bullet +})_{s}$ может переходить в сольватно-разделенную ион-радикальную пару $A^{\bullet -}$ и $DH^{\bullet +}$, в которой перенос протона уже невозможен из-за увеличения расстояния между молекулами реагентов [16, 20, 32-35]. С ростом полярности растворителя увеличивается и вероятность выхода ион-радикалов из клетки и образования ион-радикальных продуктов $A^{\bullet -}$ и $DH^{\bullet +}$ [30, 36, 37]. При этом скорость фотовосстановления карбонилсодержащих соединений также снижается [38, 39]

Продукты реакции фотовосстановления o-бензохинонов и 9,10-фенантренхинона

Несмотря на то, что при изучениии реакции фотовосстановления в большинстве случаев делается акцент на стадии переноса атома водорода, существует определенное

количество работ, уделяющих внимание исследованию продуктов этой реакции. по данной посвящено Большинство статей теме исследованию продуктов фотовосстановления 9,10-фенантренхинона (ФХ). Так, было показано, что реакция фотовосстановления ΦX в присутствии углеводородов [15-18], *n*-замещенных N,Nи полиметилбензолов [40] продуктами реакции соответствующие кетолы (Схема 5-а). В присутствии спиртов [22], эфиров [14, 41] и альдегидов [11] фотовосстановление ФХ проиводит к образованию соответствующих фенолэфиров (Схема 5-б). Также в некоторых случаях фиксируется образование фенантренгидрохинона (Схема 5-в).

Схема 5

Установлено, что реакция протекает через стадию образование триплетной радикальной пары, которая потом рекомбинирует с образованием кетола [42] или фенолэфира [41]. При исследовании фотовосстановления ΦX в присутствии n-замещенных N,N-диметиланилинов и полиметилбензолов реакция проходит через стадию образования фенолэфира, который затем перегруппировывается в кетол.

В случае фотовосстановления o-бензохинонов образования кетола в качестве продукта фотовосстановления завиксировано не было. Авторами [43] было показано, что при фотовосстановлении ряда замещенных o-бензохинонов в присутствии n-замещенных N,N-диметиланилинов реакция проходит через стадию образования промежуточного продукта фенолэфира (Схема 6-а), который в большинстве случаев неустойчив и быстро распадается с образованием конечного продукта реакции — соответствующего пирокатехина (Схема 6-б).

$$R \xrightarrow{O} + DH \xrightarrow{h\nu} R \xrightarrow{O} OH \xrightarrow{O} R \xrightarrow{O} OH$$

$$R \xrightarrow{O} OH$$

$$R \xrightarrow{O} OH$$

Схема 6

Таким образом, предполагается, что фотовосстановление 9,10-фенантренхинона и замещенных *о*-бензохинонов проходит через стадию образования фенолэфира. В случае нестабильности образовавшиегося фенолэфира конечные продукты вотовосстановления получаются в результате его перегруппировки.

Инициирования радикальной полимеризации с помощью реакции фотовосстановления *о*-хинонов

Реакция фотовосстановления о-хинонов в полимерной химии применяется для инициирования свободнорадикальной полимеризации под воздействием видимого позволяет излучения [22,44-47]. Такой метод осуществлять радикальную фотополимеризацию толстых слоёв композиций (толщиной до $10^1 - 10^2$ мм) [48]. Инициирование полимеризации происходит за счет радикалов, образующихся в процессе фотовосстановления о-хинона. о-Хиноны относятся к карбонилсодержащим соединениям, и механизм инициирования полимеризации с их использованием можно описать схемой инициирования фотополимеризации виниловых мономеров бинарной инициирующей системы «карбонилсодержащее соединение – донор водорода» (Схема 7) [49]. На первой стадии происходит поглощение кванта света молекулой o-хинона Q; она переходит в низшее возбужденное триплетное состояние О* и отрывает атом водорода от молекулы Н-донора. Этот процесс осуществляется в несколько этапов: перенос электрона от молекулы донора водорода на фотовозбужденную молекулу Q* с образованием триплетной ион-радикальной пары ${}^{3}[QH^{\bullet-} + D^{\bullet+}];$ перенос протона с образованием триплетной радикальной пары ${}^{3}[QH^{\bullet}, D^{\bullet}]$; выход радикалов QH^{\bullet} и D^{\bullet} из клетки молекул растворителя [23] и взаимодействием радикала D с молекулой мономера с образованием радикала роста.

$$Q \xrightarrow{h\nu} Q^*$$
 $Q^* + DH \longrightarrow {}^3[\mathring{Q}^- + D\mathring{H}^+] \Longrightarrow {}^3[QH, D^{\bullet}] \longrightarrow QH^{\bullet} + D^{\bullet}$
 $QH^{\bullet} + D^{\bullet} \longrightarrow QHD$
 $QH^{\bullet} + QH^{\bullet} \longrightarrow Q + QH_2$
 $D^{\bullet} + M \longrightarrow M^{\bullet}$
 $M^{\bullet} + D^{\bullet}$
 $M^{\bullet} + QH^{\bullet}$
 $M^{\bullet} + M^{\bullet}$
 $M^{\bullet} + M^{\bullet}$

При этом наиболее эффективно протекает отрыв атома водорода от атома углерода, находящегося в а-положении по отношению к гетероатому. Так, при инициируемой ФΧ фотополимеризаци исследовании ряда диметакрилатов полиэтиленгликолей установлено, что константа скорости фотовосстановления ФХ диметакрилатами увеличивается пропорционально числу -СН2- групп в олигомерных блоках молекул диметакрилатов [47]. В качестве доноров водорода могут выступать различные соединения, в том числе и полимеризуемые мономеры. Так, например, наиболее часто применяемые o-хиноновый фотоинициатор ΦX обладает достаточной акцепторной способностью фотовозбужденной молекулы для отрыва водорода от молекул мономера и инициирования полимеризации без специально вводимых добавок, в то время как камфорохинон и о-бензохиноны могут инициировать полимеризацию только в присутствии дополнительных доноров водорода, например, аминов [50].

Процессы, происходящие с образовавшимися радикалами D° и QH°, определяют дальнейший ход полимеризации. Радикалы D° инициируют полимеризацию мономера М, но могут также вступать в реакцию рекомбинации с радикалом QH°, в результате чего образуется фенолэфир QHD [40]. В свою очередь радикалы QH° могут диспропорционировать с образованием пирокатехина и хинона [51]. Радикалы QH° и D° также могут ингибировать полимеризацию, обрывая цепи полимеризации за счет присоединяться к макрорадикалам.

Из Схемы 7 видно, что в ходе фотовосстановления o-хинона образуются как инициирующие полимеризацию радикалы \mathbf{D}^{\bullet} , так и ингибирующие радикалы \mathbf{QH}^{\bullet} . Кроме того, потенциальным ингбитором является и сам o-хинон. Поэтому дальнейший ход процесса зависит как от инициирующей способности радикала \mathbf{D}^{\bullet} , так и от ингибирующей способности o-хинона. Установлено, что объём алкильных заместителей в 3 и 6 положении o-бензохинонового кольца влияет на процесс инициирование фотополимеризации олигомера ОКМ-2 системой «o-бензохинон - N,N-диметиланилин». Выявлено, что инициирующая способность системы тем выше, чем больше экранирование карбонильных групп в o-бензохиноне. Эффект связан с тем, что пространственное экранирование карбонильных групп уменьшает ингибирующую способность o-хинона [21, 50].

Авторами [50, 52, 53] также показано, что из-за генерирования как инициирующих, так и ингибирующих полимеризацию радикалов в ходе процессе

фотовосстановления *о*-бензохинонов, система «*о*-бензохинон - амин» эффективна при фотоинициировании полимеризации только тех мономеров, у которых гель-эффект развивается на ранней стадии полимеризации, например, олигоэфир(мет)акрилатов. При переходе к монометакрилатам (ММА), у которых гель-эффект наблюдается при высокой конверсии, полимеризация останавливается при низких степенях превращения мономера, не превышающих 10 – 12%. Авторы полагают, что процесс ингибирования всех радикалов роста *о*-хинонами и продуктами их фотовосстановления успевает пройти до того, как реакции обрыва цепи переходит в диффузионно-контролируемую область [50].

1.3. Катехол- и о-бензохинонсодержащие полимеры

Помимо 0-хинонов В фотоинициирующих системах, о-бензохиноны И пирокатехины представляют интерес и в качестве исходных соединений для получения о-бензохинон- и катехолфункционализированных полимеров. Катехолсодержащие полимеры представляют собой важный класс полимеров, используемых для получения синтетических адгезивных покрытий, а также обладающих другими присущими пирокатехинам свойствами (антиоксидантные свойства. способность К комплексообразованию, и т. д.) [54, 55]. Наиболее широко изученными соединениями,

используемыми для получения катехолсодержащих полимеров, являются дофамин и L-3,4-дигидроксифенилаланин (ДОФА). На их основе получено большое количество линейных катехолсодержащих полимеров полимеризацией как защищенных [56-59], так и незащищенных мономеров [60-65], а также прививкой катехолсодержащих соединений к уже полученным полимерам [58, 66-70]. В то же время количество описанных в литературе сшитых катехолсодержащих полимеров не велико. Их получают сополимеризацией мономеров — сшивателей с катехолсодержащими мономерами или вторичной прививкой катехолов к уже полученным сшитым полимерам.

В работе [71] описан синтез N-метакрилированных ДОФА-мономеров (Рисунок 2-а и 2-б) и их фотосополимеризация с поли(этиленгликоль)диакрилатом с образованием сшитых гидрогелей (УФ полимеризация — инициатор 2,2'-диметокси-2-фенилацетофенон; при полимеризации под действием видимого излучения — инициатор камфорохинон).

Рисунок 2. Мономеры, используемые для получения сшитых катехолсодержащих полимеров методом сополимеризации.

Увеличение содержания ДОФА-мономеров, приводит к увеличению времени гелеобразования для фотополимеризуемых композиций и небольшому снижению модуля упругости образующихся полимеров.

Серия сшитых ДОФА-содержащих полимеров получена сополимеризацией метакриламида дофамина (Рисунок 2-в) и 2-метоксиэтилакрилата в соотношении 1:7,2 с диметакрилатом этиленгликоля (ДМЭГ) в качестве сшивающего агента (содержание сшивателя до 1 мол.%) [72]. Исследовано влияние степени сшивки на адгезионные свойства по отношению к стеклу. Образцы, содержащие 0,001 мол.% ДМЭГ показали более высокую адгезию в сухих условиях, а не сшитый полимер метакриламида дофамина – в условиях повышенной влажности. Полимер, содержащий 1 мол.% ДМЭГ,

показал более слабую адгезию относительно несшитого полимера, как в сухих, так и во влажных условиях. Сополимер, без ДМЭГ и содержащий 0,001 мол. % ДМЭГ, показал реологические характеристики, подходящие для чувствительных к давлению клеёв.

Макропористые полимерные зерна были получены сополимеризацией 3,4диметоксистирола и ДВБ с последующим удалением метильной защитной группы [73,74] (Схема 8).

$$CH-CH_2$$
 $CH-CH_2$ $CH-$

Схема 8

Исследована сорбционная способность по отношению к водным растворам солей металлов полимеров, полученных при трех соотношениях ДВБ и 3,4диметоксистирола в полимеризуемой смеси: 90/10, 70/30 и 50/50. Полимеры показали хорошую сорбционную способность по отношению к ионам меди, кадмия, и никеля. Лучшими сорбционными свойствами обладает материал с соотношением ДВБ и 3,4диметоксистирола 70/30 - 25.8 ммоль/г для Cd (II) (pH = 8) и 89.7 ммоль/г для Cu (II) (pH = 6.5). Для материала с соотношением ДВБ и 3,4-диметоксистирола 90/10c Cu (II) был зарегистрирован спектр диффузного отражения. Присутствие в нем трех полос поглощения при 400 нм, 570 нм и 750 нм свидетельствует об образовании как моно- так и бис- катехолатных комплексов. Связывание кадмия таким сополимером приводит к появлению в спектре только одной полосы поглощения при 370 нм, что предполагает наличие монокатехолатного комплекса.

Вторичной функционализацией были получены сшитые полимеры а и б (Схема 9) и исследована их сорбционная способность относительно водных растворов солей Pb(II), Cu(II), Ni(II), Cd(II) (концентрация металлов = 50 мкг/л и 5 мг/л) при рH = 8 [75].

Схема 9

Полимер **б** показал более высокую по сравнению с полимером **a** сорбционную способность по отношению к ионам никеля (76 ммоль/г против 19 ммоль/г) и меди (70 ммоль/г против 40 ммоль/г). Сорбционная способность полимеров по отношению к ионам кадмия и свинца соизмеримы.

Катализируемой соединениями кобальта тримеризацией ацетиленовых фрагментов 2,3-(этоксиметилен-диокси)-1,4-диэтинилбензола и тетракис(4-этинилфенил)метана были получены микропористые катехолсодержащие полимеры с различной пористостью ($560-1050 \text{ m}^2/\Gamma$) и степенью функционализации [76], а также пористые полимеры, содержащие металлокомплексы с Cu(II), Mg(II), Mn(II) и Fe(II) (Схема 10).

Полимеры, содержащие катехолаты железа, были использованы в качестве катализаторов гидросилилирования кетонов и альдегидов [77]. Добавление 0.043-2.1 мол.% катализатора в расчете на железо в зависимости от субстрата оказывается достаточным для полного прохождения реакции гидросилилирования за 15 минут при комнатной температуре.

Микропористый катехолфункционализированный полимер с площадью удельной поверхности 847 м 2 /г был получен авторами [78] реакцией конденсации пирокатехина с терефталиевым альдегидом (Схема 11).

Схема 11

На полученных образцах проведена иммобилизация палладиевых наночастиц. Композитный материал был использован в качестве катализатора для модельной реакции восстановления 4-нитрофенола в 4-аминофенол.

Авторами [79] описан двухстадийный способ получения пористых блоков, функционализированных эпинефрином, по реакции нуклеофильного присоединения к эпоксидным группам монолитного сополимера ГМА с ДМЭГ (Схема 12).

Схема 12

Количество привитого эпинефрина в монолите оценивали на основе спектров комбинационного рассеяния света и окисления пирокатехинового фрагмента Ce(IV), с последующим спектрофотометрическим измерением не вступившего в реакцию Ce(IV). Около 9% всех эпоксидных групп исходного монолита реагирует с эпинефрином. Полученные монолиты были опробованы в качестве колонок для капиллярной электрохроматографии для разделения тестовых смесей алкилбензолов, производных анилина и замещенных фенолов. По сравнению с исходными монолитами – сополимерами ГМА и ДМЭГ – функционализированные монолиты (как не окисленные, так и окисленные) демонстрировали значительно более высокое удерживание и небольшие различия в селективности, а также хорошую воспроизводимость.

Следует отметить, что в литературе существует весьма ограниченное количество публикаций как по o-хинонсодержащим полимерам вообще, так и по o-

бензохинонсодержащим полимерам в частности. Так, описан способ получения линейного сополимера *о*-бензохинонметакрилата с 1,6-диаминогексаном из фенола и 1,6-диаминогексана в присутствии тирозиназы на поверхности электрода [80] (Схема 13).

ОН
$$O_2$$
 O_2 O_2 O_3 O_4 O_5 O_6 O_6 O_7 O_8 O_8

Схема 13

Также авторами [81] был получен сополимер *о*-фенилендиамина и *о*-хинона (Схема 14) для получения покрытий золотых электродов и использования при электрокаталитическом обнаружении никотинамидадениндинуклеотида (НАД).

Схема 14

Описан способ получения *о*-хинонфункционализированных пористых монолитов с последующим окислением привитого на поверхность эпинефрина [79] (Схема 12).

В литературе имеется описание получения нескольких мономеров, являющихся производными пространственно-экранированного 3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохинона, а также полимеров на их основе. Так, по реакции солей 2-гидрокси-3,6-ди-*трет*-бутил-*п*-бензохинона с метакрилоил хлоридом синтезирован *о*-хинонметакрилат в смеси с *пара*-изомером (Схема 15) [82].

Схема 15

Максимальный выход *о*-хинонметакрилата (72%) достигается при проведении реакции в бензоле с использованием соли тетрабутиламмония. Полученный мономер

способен к образованию o-семихиноновых комплексов Mn. Поцедура полимеризации мономера в статье не описана.

Также были получены *о*-бензохинонметакрилаты с алкильными мостиками (Схема 16) между метакриловым и бензохиноновым фрагментами [83]. Из всех полученных хинонметакрилатов, только мономер с этильным мостиком является кристаллическим соединением и охарактеризован методом РСА. Все полученные мономеры способны к свободнорадикальной термической полимеризации. Однако образующиеся полимеры имеют низкую молекулярную массу.

HOROH, Et₃N

O-R-OH

$$R = (CH_2)_2$$
 CH_2
 CH_2

Схема 16

Максимальное количество хиноновых звеньев в цепи (190 фрагментов) достигается при увеличении содержания ДАК до 5 мас.%. Хиноновые фрагменты в полученных полимерах взаимодействуют с металлическим калием и комплексами меди с образованием семихиноновых комплексов, а также реагируют с трифенилсурьмой с образованием катехолата трифенилсурьмы. Также для *о*-хинонметакрилата с этильным мостиком получены сшитые сополимеры с ГЭМА и ДМПЭГ. Хиноновые фрагманты в сшитой полимерной матрице также способны к взаимодействию с трифенилсурьмой с образованием катехолата трифенилсурьмы, способного к обратимому присоединению молекулярного кислорода [13].

По реакции алкоксилирования также был получен хинонсодержащий мономер, способный полимеризоваться в условиях метатезисной полимеризации (Схема 17) [84].

$$\begin{array}{c} & & & \\ & &$$

Схема 17

Выход реакции синтеза мономера составляет 42 %. Метатезисная полимеризация данного мономера с использованием катализатора Граббса проходит с выходом 97% и приводит к образованию полимера со следующими характеристиками: Mn = 22100, Mw = 30300 (~ 67 звеньев в полимерной цепи). Методом ЭПР установлено, что такой полимер восстанавливается калием до поли-*о*-семихинолята калия.

1.4. Пористые монолитные полимеры

Первые работы по пористым сшитым полимерным материалам появились ещё в 1960-х годах [85-89]. Сначала такие полимеры получили название «непрерывные стержни» или «сплошные среды» [90-97]. Термин «монолитные» закрепился за твердыми непрерывными пористыми полимерами, получаемыми в закрытых формах в виде единого блока, начиная с середины 1990-х годов [98-103]. Примерно с того же времени наблюдается возрастающий интерес к пористым монолитам: начинаются активные исследования методов их получения, функционализации и применения как носителей соединений и в хроматографии в качестве селективных сорбентов (цельных колонок для разделения молекул и, в том числе, высокомолекулярных соединений, например, белков) [91, 93, 95, 98, 99, 104-106].

Согласно классификации ИЮПАК, выделяют микропористые (размер пор менее 2 нм), мезопористые (размер пор 2-50 нм) и макропористые материалы (более 50 нм) [107]. Применительно к такому делению большинство пористых полимерных монолитов относятся к макропористым материалам. Структура пористых монолитных материалов представляет собой взаимосвязанную сетку проточных пор, которая обеспечивает хорошую проницаемость слоя и быстрое разделение при высокой скорости потока подвижной фазы и умеренных обратных давлений по сравнению с частицами.

Недостатком набивных колонок является то, что значительная часть потока проходит не через поры зерен, а по объему между частицами. При этом происходит перемешивание потоков, и, как следствие, размывание фронта вещества в колонке, что существенно снижает эффективность разделения [102, 108, 109]. Применение пористых монолитных полимерных материалов позволяет решить проблему потока через пространство между частицами, что очень важно, как для хроматографического разделения веществ, так и для проведения каталитических процессов в проточных системах [101, 105, 110].

1.5. Получение монолитных пористых функционализированных полимеров на основе (мет)акриловых и виниловых мономеров

Начиная с 90-х годов большое количество работ по пористым монолитам посвящено не только методам их получения и исследованию процесса порообразования, но и функционализации таких полимеров для получения сред и сорбентов с различными свойствами пористой поверхности и возможности иммобилизации на их поверхности различных биологических соединений [92, 97, 102, 111]. Способы получения пористых полимеров с функционализированной поверхностью можно разделить на две группы: функционализация поверхности одновременно с формированием пористого полимера и функционализация пор уже полученного полимера (пост-полимеризационная функционализация).

1.5.1. Прямая функционализация

В случае сшитых полимеров первый способ представляет собой сополимеризацию сшивающего мономера с мономером, содержащим функциональную группу [98, 112-115] (Схема 18).

Схема 18

Это довольно простой и эффективный метод получения функционализированных монолитных полимеров в одну стадию. Используемые для этого мономеры можно разделить на две группы: сшивающие мономеры (сшиватели) – соединения, содержащие две и более полимеризационноспособные группы, и функционализирующие мономеры, функциональную группу. Наиболее содержащие своём составе дивинилбензол (ДВБ), используемыми сшивателями являются диметакрилат (поли)этиленгликоля $(ДМ(\Pi)Э\Gamma),$ триметилолпропантриметакрилат N,Nметиленбисакриламид (соединения 1, 2, 3 и 4 на Рисунке 3 соответственно).

Рисунок 3. Сшивающие мономеры, наиболее часто использующиеся для получения функционализированных пористых монолитов: 1) 1,4-дивинилбензол, 2) полиэтиленгликольдиметакрилат, 3) триметилол-пропантриметакрилат 4) N,N-метиленбисакриламид.

На данный момент существует большое количество работ по получению функционализированных полимеров и широкий выбор функционализирующих мономеров, как самых простых, получаемых в промышленности (метилметакрилат, метакриловая кислота, бутилметакрилат, стирол и пр.), так и специально синтезируемых под цели конкретной работы. Например, были получены монолиты функционализированные фрагментами фуллерена [116] и адамантила [117, 118]. Структурные формулы наиболее часто используемых функционализирующих В мономеров приведены на Рисунке зависимости ОТ выбранного гидрофобные функционализирующего мономера получают или гидрофильные монолиты [103, 119, 120].

Рисунок 4. Функционализирующие мономеры для получения функционализированных монолитов: 1) стирол, 2) 4-п-хлорстирол, 3) глицидилметакрилат (ГМА), 4) N-акрилоксисукцинимид, 5) 2-гидроксиэтилметакрилат (ГЭМА), 6) метакриловая кислота, 7) винил азлактон, 8) амид акриловой кислоты, 9) метилметакрилат, 10) бутилметакрилат, 11) лаурилметакрилат и 12) стеарилметакрилат.

Для получения функционализированных пористых монолитных полимеров сополимеризацией используют два основных метода, также применяемых для получения нефункционализированных пористых полимеров: сшивающая полимеризация в присутствии порообразующего агента (порообразователя) и полимеризация высококонцентрированных эмульсий.

При полимеризации в присутствии порообразователя к смеси мономеров добавляют неполимеризационноспособный компонент – порообразователь. В качестве порообразователей обычно используются растворители или их смеси. Формирование пор при сшивающей полимеризации в массе в присутствии порообразователя при получении пористых зерен в условиях суспензионной полимеризации исследуется, начиная со второй половины 20-го века [121-123]. Большой вклад в эти исследования внес Дусек предложивший концепцию макро- и микросинерезиса в процессе порообразования [121]. При суспензионной полимеризации образование сшитого полимера протекает внутри капель дискретной фазы, содержащей мономеры, порообразователь, инициатор и поверхностно-активные вещества. В определенный момент, растущий полимер перестает растворяться в порообразователе и выпадает в отдельную фазу внутри каждой капли. Именно это разделение фаз и дает пористость. Выпавшие полимерные зёрна затем сшиваются, формируя окончательные частицы с порами-каналами. В зависимости от использованного «хорошего» или «плохого» растворителя разделение фаз проходит до- или после точки гелеобразования. В первом

случае в зёрнах преобладают макропоры, во втором - микро- и мезопоры [123]. Количество сшивающего мономера также влияет на время осаждения и степень пористости.

Логично предположить, что механизм порообразования в отдельно взятом зерне при суспензионной полимеризации реализуется и при полимеризации в массе. Однако было замечено, что распределение пор в монолитах по сравнению с зернами (для композиций одинакового состава, полимеризуемых при одинаковых температурах и временах полимеризации) сдвигается в сторону больших величин. Это говорит о том, что в процессе порообразования при полимеризации в массе существует ряд особенностей. Так при полимеризации в массе отсутствует межфазное натяжение, которое, в совокупности с характерными для полимеризации процессами усадки, при проведении эмульсионной полимеризации способствуют уменьшению размеров капель органической фазы и сближению в них растущих полимерных зерен, что частично объясняет различия в размерах пор. При отсутствии перемешивания образовавшиеся глобулы полимера седементируются и теряют свою индивидуальность. К тому же, усадка при полимеризации в массе обычно не превышает 6%. Это объясняется тем, что на ранних стадиях монолит ещё не сформирован, и усадка влияет в основном на общий объем композиции. На поздних же стадиях полимеризации полимер уже достаточно сильно сшит, и большое изменение объема проблематично [124].

Механизм формирования пор в полимеризуемой композиции при таком процессе может быть кратко описан следующим образом. После инициирования полимеризации по мере роста полимерных цепей их растворимость в реакционной смеси уменьшается, и полимерные цепи выпадают, формируя зёрна. Мономер является термодинамически лучшим растворителем ДЛЯ полученного полимера, чем порообразователь. Следовательно, осажденные зёрна, набухают в мономере. Поскольку концентрация мономера в зёрнах выше, чем в окружающем растворе, полимеризация в зёрнах кинетически более предпочтительна [125-127]. Дальнейшая полимеризация приводит к увеличению размера зёрен до микроглобул, которые затем агрегируют с образованием кластеров. В конечном итоге микроглобулы продолжают расти, пока не сшиваются друг с другом, создавая конечную морфологию полимера. Результатом такого процесса является образование двухфазной системы, состоящей из непрерывного твердого пористого монолита и инертной жидкости – порообразователя, заполняющей поры.

Объем, занимаемый порообразователем, соответствует объему макропор. Таким образом, монолиты, полученные при полимеризации в массе состоят из взаимосвязанных микроглобул, частично агрегированных в более крупные кластеры, которые образуют тело монолита. Распределение размера пор отражает организацию зёрен и кластеров и зависит от состава полимеризуемой смеси и условий реакции [124].

В связи с влиянием морфологии полимера на качественные характеристики полимерных сорбентов и их способность к разделению веществ в потоке появилось большое количество исследований, касающихся механизма порообразования в таких полимеризующихся системах, а также влияния природы компонентов, состава, физических параметров системы на свойства получаемых пористых полимеров [106, 112, 125, 128-130].

Полимеризация высококонцентрированных эмульсий

Вторым методом получения пористых функционализированных полимеров является полимеризации высококонцентрированных эмульсий. Доля дисперсной фазы в таких эмульсиях должна составлять более 70% по объёму. При этом дисперсионная фаза содержит мономеры (сшивающий и функционализирующий мономеры), а дисперсная фаза – инициатор полимеризации. Полимеризация проходит на поверхности капель дисперсной фазы, которые и представляют собой темплат для пор. Эммульсия готовится путем прикапывания дисперсной фазы к дисперсионной при перемешивании. Стабильность эмульсии поддерживается за счёт ПАВ [115, 131, 132]. Синтезированные таким образом полимеры принято называть polyHIPEs (High Internal Phase ratio Emulsion эмульсия с высоким содержанием внутренней фазы). Обычно для получения polyHIPEs используют обратные эмульсии («вода в масле»). Например, для системы «дивинилбензол – виниловый мономер (стирол)» дисперсной фазой является вода с растворенным хлоридом натрия и персульфатом калия (инициатор), а дисперсионная фаза представляет собой смесь мономеров с добавлением растворенного эмульгатора (гидрофобный моноолеат сорбита, Span 80) [133]. Примеры использования прямых эммульсий встречаются в литературе намного реже. Так, при получении пористых гидрогелей, функционализированных ГЭМА, была использована прямая эмульсия («масло в воде»): в качестве диспресной фазы был использован циклогексан, а дисперсионной фазы – водный раствор смеси ГЭМА с N, N-метиленбисакриламида или диметакрилат этиленгликоля (ДМЭГ) и эмульгатора – Тритон X-405 (~ 70% раствор октилфенильного эфира полиэтиленгликоля в воде) [134]. После получения эмульсии дисперсионной полимеризация фазы: термическая, окислительнопроводится восстановительная, каталитическая, УФ или микроволновая. Благодаря небольшой усадке полимера в процессе полимеризации [135], в «стенках» полимеризующейся дисперсионной фазы, разделяющих капельки дисперсной фазы друг от друга, образуются небольшие соединительные разрывы, создающие непрерывную структуру, состоящую из взаимосвязанных открытых пор [132]. Из вышеприведенного следует, что polyHIPEs содержат два различных типа пор: сферические полости, созданные каплями эмульсии, а также «пустоты» и более мелкие соединительные отверстия – «окна». Средний диаметр «окон» в материале может варьироваться в диапазоне от 0,5 мкм до 10 мкм [136], а размер «пустот» в интервале от 5 до 100 мкм.

Для polyHIPEs характерно обратное относительно пористых полимеров, полученных сополимеризацией в присутствии порообразующих агентов, строение пор. На Рисунке 5 приведены АСМ-изображения пористых полимерных монолитов, полученных методами: 1) сополимеризации, 2) polyHIPEs.

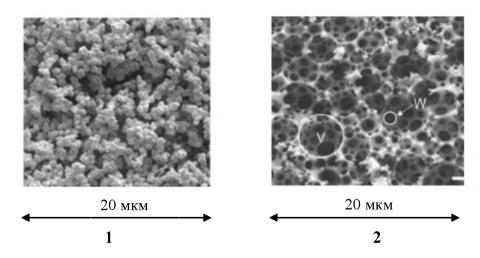


Рисунок 5. АСМ-изображения пористых полимерных монолитов, полученных методами: 1) сополимеризации в присутствии порообразователя, 2) polyHIPEs.

Видно, что в первом случае структура полимеров представляет собой глобулы с порами — каналами между глобулами полимера, а во втором случае — полимерные стенки между круглыми порами. Это обеспечивает практически полную взаимосвязанность пор и, как следствие, хорошую проницаемость.

Пористые монолиты polyHIPEs также характеризуются чрезвычайно низкой плотностью – обычно менее 0,1 г см⁻³ [137] – и высокой (более 90% [139, 139])

пористостью. Этим методом могут быть получены монолиты с удельной площадью поверхности от 3-20 $\text{m}^2 \, \text{г}^{-1}$ до 700 $\text{m}^2 \, \text{г}^{-1}$ [96].

Молекулярный импринтинг

Усовершенствованным с точки зрения приготовления селективных сорбентов способом получения функционализированных пористых полимеров является импринтинг [140-142]. Молекулярный импринтинг молекулярный метод молекулярных отпечатков (англ. Molecular imprinting) – это метод получения пористых функционализированных монолитных полимеров сополимеризацией сшивающего мономера и функционализирующего мономера в присутствии порообразователя и соединения – темплата. Темплат в этом случае частично играет роль порообразователя и связывает функционализирующие мономеры по функциональным группам, оставляя полимеризационноспособные группы «на поверхности» темплата. Обычно пористые полимеры таким методом получают следующим образом: темплат, функционализирующий мономер, сшиватель И инициатор растворяют заполняют этим форму, в которой порообразователе и раствором полимеризацию (Схема 19). Иногда темплат и функционализирующий мономер для лучшего связывания смешивают до добавления остальных компонентов. После чего к такой системе, добавляют сшивающий мономер и проводят сополимеризацию. По завершении процесса сополимеризации темплат удаляют.

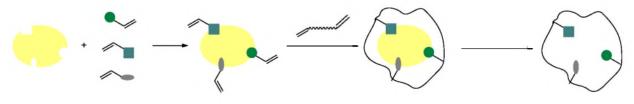


Схема 19

Полученный полимер представляет собой пористую структуру, в которой функциональные группы одного или нескольких функционализирующих мономеров находятся на поверхности пор. При этом поры приобретают форму темплата, что в дальнейшем даёт возможность удерживать в полученном материале молекулы вещества, которое играло роль темплата при синтезе, или сходных по строению соединений [143, 144]. Такой подход дает возможность получать пористые полимеры, специфичные к конкретному соединению, просто используя его в качестве темплата, а также сорбенты,

способные успешно разделять энантиомеры [145, 146], или улавливать минимальные количества вещества. Это очень удобно для тонкого разделения веществ, и важно для медицины и фармацевтической промышленности (например, получение сорбентов, специфичных к определенным вирусным белкам). Первыми подобными сорбентами были силикагели, полученные в присутствии алкилбензолов ещё в начале 1930-х годов [147]. Они обладали повышенной селективностью (порядка 15%) к использованному при их получении алкилбензолу. В дальнейшем это свойство получило название «молекулярной памяти».

По типу связей между темплатом и функциональным мономером различают нековалентный импринтинг [149,150]. ковалентный [148] И Нековалентный молекулярный импринтинг предполагает связывание темплата за счет нековалентных взаимодействий: водородных И ионных связей; сил Ван-дер-Ваальса; электростатических, гидрофобных или П- П-взаимодействий [151]. Довольно часто используемыми в таком подходе функциональными мономерами являются акриловая и метакриловая кислоты, которые способны образовывать комплексы с большим количеством молекул-темплатов как за счет ионной, так и за счет водородной связей Также, часто применяются акриламид, метилметакрилат, винилпиридин. При проведении нековалентного импринтинга образование связей между темплатом и функционализирующим мономером достигается путем смешиванием.

Ковалентный импринтинг предполагает образование ковалентной связи между темплатом и функционализирующим мономером. При этом за счет стабильности ковалентных связей удается достичь более гомогенного распределения сайтов связывания в полимере, а также их более эффективного образования относительно количества введенного темплата. Однако, из-за сильной природы ковалентных взаимодействий при последующем использовании таких полимеров в качестве сорбентов сложно достичь быстрого и обратимого ковалентного взаимодействия между связываемыми молекулами и функциональными мономерами. Поэтому набор темплатов, подходящих для ковалентного импринтинга, весьма ограничен. К тому же этот метод требует проведения отдельной стадии синтеза содинения темплата с функционализирующим мономером и более жестких условий для удаления темплата из

полученного полимера [156]. По этим причинам ковалентный импринтиинг используется значительно реже.

Способы инициирования полимеризации при получении пористых полимерных монолитов

По способу инициирования выделяют несколько общих методик получения монолитных функционализированных полимеров: термополимеризация, фотополимеризация (УФ- и/или видимое излучение), радиационная полимеризация.

Распространенным методом получения монолитов является термоинициируемая полимеризация [110]. Типичная процедура в этом случае включает в себя растворение термоинициатора функционализирующего смеси сшивателя, мономера порообразователя, заполнение этой композицией формы, проведение в термополимеризации на водяной или масляной бане или в термошкафу и извлечение полимера из формы с последующей промывкой от непрореагировавших веществ. Например, в работе [129] описаны полимеризующиеся композиции состава: 24% ГМА, 16% ДМЭГ, 54% циклогексанола, 6% додеканола, ДАК (1% от веса мономеров) и 30% ГМА, 20% ДМЭГ, 50% толуола, ДАК или перекись бензоила (1% от веса мономеров). После продувания каждой из композиции аргоном композиции полимеризовали в форме, состоящей из двух тефлоновых пластинок 15×30 см, разделённых прокладкой толщиной 1,5 мм и помещенных между двумя алюминиевыми пластинами. Вся конструкция скреплялась зажимами. Полимеризация проводилась при 55-90°C.

При получении монолитных колонок термополимеризацией композицию, как правило, деаэрируют, продувая её азотом и далее процесс проводят в атмосфере азота. Кроме того, используют стеклянные колонки-капилляры, модифицированные винилили метакрилсодержащим силаном (для сшивания монолита со стенками колонки). Например, в работе [157] использовались колонки-капилляры из кварцевого стекла, предварительно обработанные 0.1 М NaOH (0.5 мл в течение 5 мин), деионизированной водой (2 мл в течение 20 мин) и метанолом (2 мл в течение 5 мин) и высушенные в атмосфере азота. Колонку заполняли смесью 3-триметоксисилилпропил метакрилата и метанола (1 : 1), затем герметизировали и выдерживали в течение 17 часов при 37°С. Далее колонку промывали метанолом, сушили в среде азота, после чего заливали в неё полимеризуемую композицию, запечатывали оба конца капиллярной колонки и проводили полимеризацию в водяной бане при 70°С течение 3-х часов. Затем

полученную монолитную колонку промывали метанолом для удаления порообразующих растворителей и непрореагировавших мономеров. Преимуществами термополимеризации является простота исполнения, к минусам же можно отнести практическую невозможность использования низкокипящих растворителей в качестве порообразователей, а также неоднородное инициирование полимеризации в объёме композиции из-за невозможности её равномерного прогревания.

В случае УФ-инициируемой полимеризации фотополимеризующаяся композиция (ФПК) содержит смесь функционализирующего мономера, сшивателя, порообразователя и УФ-инициатора [112, 158-161]. ФПК заливается в форму для полимеризации и засвечивается. Готовый полимер промывается растворителем и высушивается.

По схожей методике получают монолитные колонки И радиационной полимеризацией, характерной особенностью которой является отсутствие инициатора [162, 163]. Например, авторы [164] получают монолитные колонки из композиций на основе ДМЭГ и функционализирующих мономеров: ГЭМА, бутилметакрилата, ГМА, Nизопропилакриламида. Для получения монолитов были использованы трубки с внутренним диаметром 4 мм из тефлона (длиной 25 мм), или нержавеющей стали (длиной 225 и 450 мм) и полиэтиленовые ёмкости различных размеров. Заполненные деаэрированной смесью и запечатанные в атмосфере аргона колонки и ёмкости облучали γ-источником ⁶⁰Co, доза поглощенной радиации 1–50 кГр при различной интенсивности облучения и температуре.

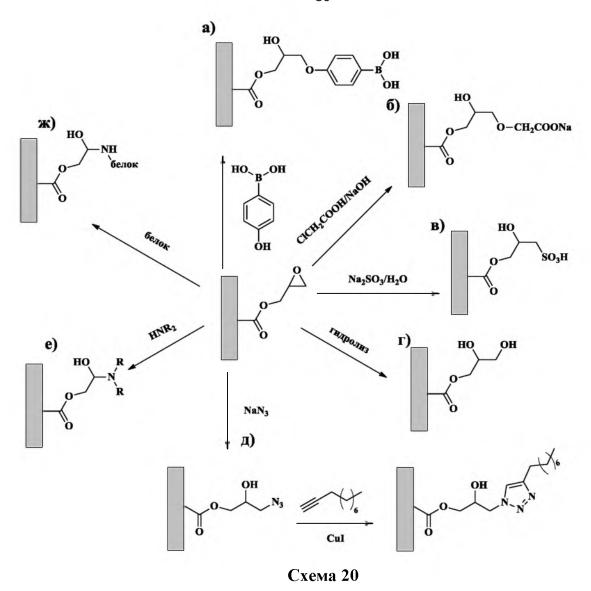
1.5.2. Постфункционализация поверхности пор

Несмотря на кажущуюся простоту получения функционализированных пористых полимеров сополимеризацией, этого метода существует ряд минусов, ограничивающих его применение: во-первых, необходимость получения функционализирующего мономера, синтез которого может быть достаточно трудоёмким [102]; во-вторых, изменение свойств полученного полимера (удельная поверхность, размер пор и др.) при замене одного функционализирующего мономера на другой в одной и той же системе за счет изменения взаимной совместимости компонентов. Кроме того, замена функционализирующего мономера может привести к вынужденной смене

порообразователя, т.к. другой мономер может в нем плохо или вообще не растворяться. К тому же функциональные группы могут претерпевать химические превращения в условиях полимеризации или влиять на её прохождение. Поэтому, иногда выгодно проводить функционализацию поверхности уже полученного пористого полимера [97, 101, 165].

Вторичная функционализация может проводиться за счёт любых химических превращений по уже имеющимся на поверхности пор функциональным группам. Часто для введения функциональной группы сначала получают пористые монолиты с необходимыми характеристиками (размер пор, площадь удельной поверхности и пр.) с использованием функционализирующего мономера с функциональной группой, которая способна к реакциям со многими типами соединений и позволяет легко проводить вторичную функционализацию поверхности пор. Широко используемыми мономерами для этих целей являются ГМА [97, 113, 166] и *N*-акрилоксисукцинимид [167-169, 170], винилазлактон [111, 171, 172]. Так, на основе полимеров, функционализированных ГМА (Схема 20) были получены пористые полимеры, содержащие на поверхности пор борорганический фрагмент (а) [173], карбоксильную (б) [174], сульфо- (в) [175, 176], гидроксильную (г) [177, 178], алкильную (д) [179] и амино-группы (е) [97, 180], а также белковые фрагменты (ж) [181, 182]. Ещё одним мономером, применяемым для проведения вторичной функционализации, является 4-хлорметилстирол. На Схеме 21 показаны примеры вторичной функционализации пористого полимера, содержащего 4хлорметилстирольную группу: а) введение амино-группы [183, 184]; б) алкильных групп [179]; в) проведение радикальной термополимеризации в порах [186]; г) полимеризации с переносом атома (ATRP) [186] и гиперсшивки в порах [187].

При вторичной фукционализации пористых монолитов могут применяться и клик-реакции, в том числе тиол-еновое присоединение. Например, в работе [179] на основе монолитных сополимеров дивинилбензола с глицидилметакрилатом (Схема 20-д) и дивинилбензола с 4-хлорметилстиролом (Схема 21-б) были получены гидрофобные полимеры. Полученные монолиты показали хорошую разделяющую способность при обращенно-фазовом разделении модельных белков в режиме градиентного элюирования.



В работе [188] УФ-инициируемая реакция тиол-енового присоединении была использована для получения пористого слоя с заданным рисунком гидрофильных и гидрофобных областей: супергидрофильные квадраты 335×335 мкм, разделенные супергидрофобными барьерами шириной 60 мкм. Показано, что такие структуры хорошо подходят для использования в качестве клеточных микрочипов высокой плотности из-за способности супергидрофобных барьеров блокировать как смешение водных растворов субстратов, так и миграцию клеток.

Схема 21

В отдельную группу выделяют поверхностно-инициируемую сополимеризацию функционализирующего мономера (англ. Surface-Initiated Graft Copolymerization – прививка функционализирующего мономера на поверхность). Этот способ широко применим для функционализации как пористых, так и непористых полимеров [189-193]. Ключевым этапом в данном методе является получение инициирующих полимеризацию центров на функционализируемой поверхности. Этого можно добиться различными способами. Наиболее распространенным является способ с применением УФ-облучения образца – фотографтинг [189, 191], по которому радикальные центры образуются за счет отрыва атома водорода от материала стенки поры при проведении фотоинициируемой реакции восстановления фотоинициатора. Наиболее широкоиспользуемым и эффективным инициатором для УФ-фотографтинга является бензофенон (ВР).

Используются двухстадийная и одностадийная методики [165, 191, 194, 195]. Ма с сотрудниками [195] реализовал двухстадийный процесс фотоинициированной сополимеризации для привитого сополимера полипропилена с использованием ВР. Сначала образец насыщают раствором ВР и облучают через фотошаблон, затем промывают, заполняют раствором мономера и снова облучают через тот же

фотошаблон. В одностадийной методике образец заполняют раствором, содержащим и мономер, и фотоинициатор (или без фотоинициатора) после чего облучают через фотошаблон. Плюсом одностадийной методики является её простота и меньшее количество операций, а также однократное воздействие УФ-лучей на полимерный материал. Двухстадийная же методика убирает конкуренцию полимеризации мономера в растворе и на поверхности пор, предотвращая, таким образом, возможность закупоривания пор гомополимером и увеличивая степень прививки [195, 196].

Для систем с использованием BP в качестве фотоинициатора был предложен «квази-живой" механизм полимеризации (Схема 22) [195, 197-199].

$$BP \xrightarrow{h\nu} [BP]^S \longrightarrow [BP]^T$$

$$BP \xrightarrow{h\nu} [BP]^S \longrightarrow [BP]^T$$

$$H \xrightarrow{c} CH \longrightarrow CC \xrightarrow{c} CH$$

$$H_2 \xrightarrow{c} CH \longrightarrow R$$

$$H_3 \xrightarrow{c} CH \longrightarrow R$$

$$H_4 \xrightarrow{c} CH \longrightarrow R$$

$$H_4 \xrightarrow{c} CH \longrightarrow R$$

$$H_5 \xrightarrow{c} CH \longrightarrow R$$

$$H_5 \xrightarrow{c} CH \longrightarrow R$$

$$H_7 \xrightarrow{c} CH \longrightarrow R$$

$$H_7$$

Схема 22

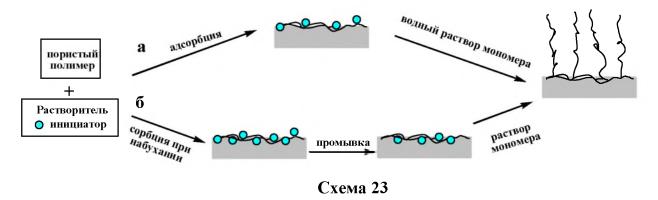
При УФ-облучении молекула ВР поглощает квант света, переходит в возбужденное синглетное состояние (S1), далее в триплетное состояние (T1) и отрывает атомы водорода от полимерного монолита. При этом на поверхности полимера возникают радикальные центры, которые в дальнейшем могут реагировать либо с мономерами, приводя к образованию привитых цепей (одно-стадийная методика) либо рекомбинировать с радикалами, закрепляя на пористой поверхности ВР (двух-стадийная методика). Дальнейшее УФ-облучение может расщеплять эту связь, инициируя полимеризацию.

Были проведены многочисленные исследования по влиянию концентрации инициатора [195, 200] и мономера [195, 199], времени облучения и дозы энергии [200], природы растворителей [195, 201, 202] и температуры [199, 202] на выход прививки для разных мономеров на различных пористых подложках.

Это метод нашел применение для изменения гидрофильных/гидрофобных свойств полимеров, а также получения пористых полимеров с заданным распределением гидрофильных и гидрофобных областей. Так, в литературе описан способ получения пористых полимерных слоев с гидрофобной сеткой [203]. Для этого слой пористого сополимера ГМА с ДМЭГ толщиной 12.5 мкм, закрепленный на стеклянной пластине, вымачивали в предварительно деаэрированной смеси вода трет-бутанол в объёмном соотношении 1:3, содержащей 15 мас.% 2,2,3,3,3пентафторпропилметакрилата, 1 мас.% ДМЭГ и 0.25 мас.% ВР. Вымоченный слой сверху накрывали фторированной пластиной и фотошаблоном и облучали УФ в течение 30 минут (12.0 мВ/см2, $\lambda_{\text{макс}} = 260$ нм) с последующим промыванием метанолом или этанолом в течении нескольких часов и сушкой в токе азота. Фотошаблон представлял собой темные квадраты размером 335×335 мкм, разделенные прозрачными для УФ излучения зазорами шириной 60 мкм. С помощью этого фотошаблона, был создан массив супергидрофильных квадратов, разделенных узкими супергидрофобными барьерами. Полученные структуры использовали как клеточные микрочипы для проводения обратной трансфекции клеток с целью получения функциональной характеристики их генома.

Инициирующие центры на поверхности пор для фотографтинга могут быть получены и другим способом. Так, описан простой и, тем не менее, эффективный метод поверхностного УФ-инициирования полимеризации в котором инициирующие центры

формируются иммобилизацией фотоинициатора на поверхности полимера с помощью физической адсорбции до полимеризации [204, 205] (Схема 23-а). Для этого образец пористого полимера выдерживают в органическом растворе инициатора, высушивают, а затем помещают в водный раствор мономера и проводят функционализацию. Подразумевается, что инициатор полимеризации не растворим в воде, а мономер растворим, что накладывает ограничения на круг используемых мономеров, так как далеко не все из них растворимы в воде, а использование органического растворителя будет приводить к вымыванию инициатора с поверхности образца, и полимеризация будет происходить в растворе.



Улучшенным вариантом является глубокая адсорбция инициатора в тонком поверхностном слое полимера за счет его набухания (Схема 23-б). В зависимости от свойства растворителя, механизм иммобилизации инициатора может быть изменен от адсорбции на более глубокую сорбцию в набухшем слое. Количество инициатора, иммобилизованного на подложке, зависит от времени, сорбционных свойств полимера и концентрации инициатора, а также последующей промывки растворителями.

Несмотря на то, что в большинстве работ в качестве УФ-инициатора используется ВР, описаны примеры проведения прививочной полимеризации и на других соединениях, таких как ксантон, *изо*-пропилксантон, 2,2-азо-бис-изобутиронитрил, перекись бензоила и антрахинон. Так, авторами [206] была продемонстрирована способность 2-этилантрахинона эффективно инициировать прививку к хлопковым волокнам по механизму радикальной полимеризации под действием ближнего ультрафиолета в инертной атмосфере. Процедуру проводили в 2 стадии: вымачивание хлопковой ткани в растворе фотоинициатора с последующей промывкой от несорбированного пигмента, а затем облучение полимера в растворе мономера (также с последующей промывкой). При увеличении концентрации фотоинициатора от 1 до 9 мас.% в прививочном растворе степень прививки увеличивалась от 5 до 25%

концентрации мономера. Степень прививки также возрастала с увеличением времени облучения. При этом введение в систему кислорода снижает эффективность прививки до нуля. Предполагаемый механизм реакции приведен на Схеме 24: отрыв водорода предпочтительно идет из первого положения гетероцикла гексозы в целлюлозе. Полимеризационную цепочку начинает радикал на молекуле целлюлозы, т.к. радикалы, образующиеся из хинона, менее реакционноспособны по отношению мономеру из-за стерической загруженности и работают в основном как ингибиторы полимеризации. Авторы утверждают, что по сравнению с существующими методами прививки к поверхности, данный метод кубового крашения с последующим фотографтингом более практичен и экологичен. Как пропитанная 2-этилантрахиноном ткань, так и ткань после прививки демонстрируют инициируемую светом антимикробную активность против Грамм-положительных и Грамм-отрицательных бактерий.

В литературе описаны примеры проведения фотографтинга и под действием видимого излучения. В работе [207] для инициирования прививочной полимеризации хромофорного мономера на пористые полимерные монолиты на основе бутилметакрилата и ДМЭГ была использована активная при облучением светом 660 нм фотоинициирующая система на основе цианинового красителя [5-(1,3-дигидро-3,3-диметил-1-пропил-2H-индолилиден)-пента-1,3-диенил]-1,1-диметил-1H-бензо[е]-

индолиум трифенилбутилбората с добавлением трифенилбутилбората и N-метокси-4-фенилпиридина тетрафторбората.

Также описан способ прививки полимера на поверхность полиуретана с использованием камфорохинона в качестве фотоинициатора и инициирования видимым светом [208]. Раствор камфорохинона (0,5% масс) в ТГФ выливали на полиуретановую пленку размером 20×20 мм и толщиной 200 мкм, и сушили на воздухе в течение ночи. Водный раствор мономера (акриламид или ПЭГ-метакрилат, 5 мас.%, 100 мкл) продували газообразным азотом в течение 10 мин и выливали на пленку с адсорбированным камфорохиноном. Затем пленку облучали в течение 10 мин с ксеноновой лампы (длина волны 300-800 нм). Обработанную поверхность тщательно промывали водой и сушили в течение ночи под вакуумом. После чего изучали смачиваемость образцов водой. Натекающий краевой угол изменился с 84° до 46° для полиакриламида и 48° для ПЭГ-метакрилата, оттекающий краевой угол изменился с 68°до 36° (полиакриламид) и 32° (ПЭГ-метакрилат).

Второй способ проведения поверхностно-инициируемой графт-сополимеризации – термополимеризация. В этом случае инициатор на поверхности получают при помощи первичной функционализации полимера функционализирующим мономером, способным к проведению последующей полимеризации. Например, в работе [186] первоначально полученный сополимеризации 4-хлорметилстирола и ДМЭГ пористый полимерный монолит был профункционализирован посредством проведения на поверхности радикальной полимеризации с переносом атома (ATRP) (Схема 25).

В работе [209] при проведении графтинга по механизму RAFT на полученных пористых образцах, функционализированных аминогруппой, закрепляют инициатор и затем проводят полимеризацию (Схема 26). Проведение прививки по механизму RAFT предполагает большую гибкость в выборе мономеров и простоту проведения реакции в отсутствие какого-либо катализатора.

Схема 26

Фотографтингом могут быть получены гидрофобные, гидрофильные полимеры, а также функционализированные мембраны и микрофлюидные устройства. Так как полимеры, полученные сополимеризацией, часто уступают на порядок и более в величинах площади удельной поверхности (S_{yg}) полимерам, полученным по различным реакциям сочетания и силикагелям [210], то для увеличения S_{yg} уже полученный полимер подвергают так называемой сверхсшивке (от англ. hypercrosslinking) [210, 211]. Обычно для этого применяют реакцию Фриделя-Крафтса (Схема 27) [187, 212, 213].

Схема 27

Такая процедура позволяет увеличить площадь удельной поверхности пористых полимеров с 17-56 м 2 /г до 600 м 2 /г после сверхсшивки [187], что соизмеримо со значениями, полученными для силикагелей. Сверхсшивка применяется при модификации колонок для капиллярной электрохроматографии [214] и жидкостной хроматографии [215, 216].

1.6. Заключение.

данных Анализ литературных показывает, что получение функционализированных полимеров является востребованной областью полимерной химии и материаловедения. Для этого применяется большое количество методов, в том использующих фотоиндуцируемые реакции. Главное преимущество фотоиндуцированной функционализации заключается в возможности локального изменения и настройки свойств полимерной поверхности. При этом абсолютное большинство исследований в данной области выполнено при использовании УФизлучения. Видимое излучение обладает более высокой проникающей способностью по сравнению с УФ-излучением и при этом безвредно для человека. Использование для фотоинициируемой реакции восстановления о-хинонов, В частности 9,10фенантренхинона. 3,6-ди-трет-бутил-о-бензохинона и его производных, позволит использовать для инициирования процессов видимое излучение. Это откроет возможность получения полимерных материалов с различной функциональностью в пределах одного полимерного монолита под контролем видимого излучения.

Глава 2. Обсуждение результатов.

диссертационная работа Данная посвящена исследованию возможности использования композиций на основе о-хинонов для изменения свойств поверхности пористых и блочных полимерных материалов излучением видимого диапазона спектра. Для этого разработаны методы синтеза и синтезированы пористые о-хинонсодержащие полимеры, проведены сравнительные исследования реакционной способности охинонов в растворе, в полимерной блочной и пористой матрицах на примере реакций фотовосстановления И комплексообразования, осуществлена вторичная полимеров, функционализация пористых синтезированы металл-содержащие гидрофобные пористые полимерные блочные материалы, с фотолитически заданным распределением свойств поверхности полимера на различных его участках.

В качестве объектов исследования были выбраны соединения, приведенные на Рисунке 6: 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); олигоэфирметакрилаты: ДМЭГ, ТГМ-3, ДМПЭГ-550, ОКМ-2 и МДФ-2; функционализирующие мономеры: *изо*-децилметакрилат (ИДМА) и ГЭМА.

Рисунок 6. Объекты исследования.

2.1. Выбор методов исследования протекания реакций в полимерных материалах

Исследование прохождения реакций в пленочных и пористых полимерных материалах на основе диметакрилатов осложняется ограничениями в применении большинства методов анализа, используемых для подтверждения структуры соединений (ЯМР-спектроскопия, обычном синтезе ИК-спектроскопия, спектрометрия, элементный анализ). Причинами этого являются: нерастворимость таких полимеров, наличие сигналов, соответствующих полимерной матрице, а также небольшая, относительно полимера матрицы, концентрация привитого вещества. Для наблюдения за процессами модификации полимеров в качестве основного метода была выбрана УФ- и видимая спектроскопия, так как для используемых при модификации полимеров соединений и продуктов проводимых реакций имеются характерные полосы поглощения в видимой области спектра, позволяющие однозначно подтвердить протекание реакции и идентифицировать продукты по появлению или исчезновению соответствующих полос поглощения. Это означает, что при проведении работы определяющим является прозрачность анализируемых полимерных моментом материалов в видимой области спектра. Кроме того, при модификации полимеров с использованием фотоинициируемых реакций прозрачность образцов для инициирующего излучения является необходимым условием прохождения реакции по всему объему. Этому критерию соответствуют все использованные в работе блочные (пленочные) полимерные образцы. Для достижения прозрачности полимерных монолитов весь объем пор должен быть заполнен составом с таким же показателем преломления, как и у полимера – иммерсионной жидкостью. Подбор иммерсионной жидкости для регистрации методом спектрофотометрии исследуемых процессов обсужден в соответствующих разделах работы.

Об эффективности протекания процесса фотогидрофобизациина поверхности пористого полимерного монолита судили по изменению смачиваемости поверхности полимера водой (метод сидящей капли).

2.2. Модификация полимерных материалов, содержащих 3,6-ди-*трет*-бутил-o-бензохиноновый фрагмент

2.2.1. Синтез полимерных материалов, функционализированных 3,6-ди*трет*-бутил-*о*-бензохиноновым фрагментом

Синтезированный ранее [13, 217] хинонсодержащий мономер ХМ использован для получения плёночных материалов. Гомополимер XM отличается высокой хрупкостью, что делает невозможным получение из него образцов плёнок. В то же время, ХМ сополимеризуется с другими моно- и диметакрилатами. При проведении процесса в стеклянной форме с прокладкой из тефлона можно получить образцы плёночных материалов [13, 217]. Для синтеза сополимеров ХМ были использованы: диметакрилат ДМПЭГ-550 с гибким полиэтиленгликольным олигомерным блоком, олигокарбонатдиметакрилат ОКМ-2 с относительно жёстким олигомерным блоком и 2гидроксиэтилметакрилат ГЭМА для придания пленкам большей эластичности. За счет наличия о-хиноновые фрагментов ХМ в видимой области спектра имеет две полосы поглощения $\lambda_{\text{макс}} = 435 \ (\varepsilon = 1600 \ \text{cm}^2/\text{моль})$ и $\lambda_{\text{макс}} \sim 575 \ \text{нм}$. Для получения плёнок сополимеров содержание XM в смесях с другими мономерами составляло 1.6 на 100 в.ч. композиции. Это позволило получать плёнки толщиной 200 мкм с оптимальной для спектрофотометрических исследований оптической плотностью $D \sim 1$ на $\lambda = 435$. Полимерные плёнки сополимеров получали термополимеризацией двух композиций. Композиция I - 1.6 в.ч. XM, 1 в.ч. ДАК, 50 в.ч. ДМПЭГ-550 и 50 в.ч. ГЭМА; композиция II – 1.6 в.ч. XM, 1 в.ч. ДАК, 50 в.ч. ОКМ-2 и 50 в.ч. ГЭМА (см. экспериментальную часть).

Также был реализован другой метод синтеза сополимеров XM с диметакриловыми мономерами и ГЭМА. Хинонметакрилат XM синтезируется по реакции алкоксилирования 3,6-БХ гидроксилсодержащим мономером ГЭМА [13]. Соответственно, фрагмент 3,6-БХ в молекулу сополимера можно ввести по реакции хинона с гидроксильными группами звеньев ГЭМА непосредственно в макромолекуле сополимера ГЭМА с диметакрилатами. Для реализации такого подхода были получены пленки толщиной 200 мкм термополимеризацией композиции III - 1 в.ч. ДАК, 50 в.ч. ДМПЭГ-550 и 50 в.ч. ГЭМА. Далее плёнки выдерживали в прививочном растворе,

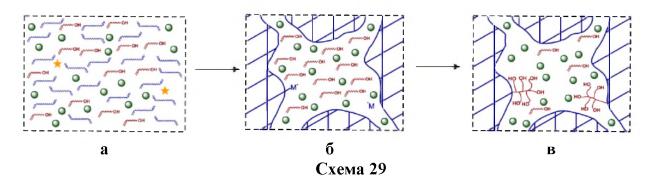
содержащем 3,6-БХ (см. экспериментальную часть) до приобретения ими окраски, характерной для ХМ. Спектральные характеристики хинонсодержащих плёнок на основе ДМПЭГ, полученных двумя описанными методами совпадают между собой. Попытки получить вторым методом хинонсодержащие плёнки из сополимера на основе композиции IV — в.ч. ДАК, 50 в.ч. ОКМ-2 и 50 в.ч. ГЭМА — не дали положительного результата, поскольку сополимер такого состава не набухает в прививочном растворе.

Синтез пористых полимерных материалов, функционализированных 3,6-ди-mpem-бутил-o-бензохиноновым фрагментом

Потенциально пористый полимер с поверхностью пор, функционализированной хиноновыми фрагментами, можно получить фотосополимеризацией сшивающего мономера с XM в присутствии порообразователя. Однако реализация такого подхода невозможна, поскольку фотоинициирование сопровождается частичным фотовосстановлением ХМ с образованием эффективных ингибиторов полимеризации. Для решения проблемы был предложен двухстадийный метод (Схема 28). Первая стадия, формирование пористой матрицы с активными этилгидроксильными группами поверхности фотополимеризацией ГЭМА, на пор смеси диметакрилата порообразующего растворителя с использованием бинарной фотоинициирующей системы хинон – амин. Вторая стадия - присоединение к этилгидроксильным группам охинонового фрагмента по реакции алкоксилирования.

Известно, что фотополимеризация ОКМ-2 в присутствии метанола приводит к образованию пористых монолитов [127]. Можно предположить, что функционализация пор на первой стадии будет происходить следующим образом. При фотополимеризации смеси ОКМ-2 и ГЭМА в присутствии порообразующего растворителя (Схема 29-а) менее активный мономер ГЭМА на начальной стадии полимеризации будет частично

сополимеризоваться с ОКМ-2, но преимущественно в процессе микрофазового расслоения будет вытесняться из формирующейся полимерной сетки на границу полимер – растворитель и в фазу растворителя (Схема 29-б). Микрофазовое расслоение приведёт к образованию пор, заполненных раствором менее активного мономера в растворителе. При этом поверхность пор будет представлять собой сополимер ОКМ-2 и ГЭМА, обогащённый последним. Поскольку микрофазовое расслоение происходит на начальных стадиях полимеризации, в граничном слое полимера после его формирования будут оставаться радикалы роста, продолжающие процесс полимеризации. Вследствие этого мономер ГЭМА, находящийся в фазе растворителя будет полимеризоваться на поверхности поры, «выстилая» её слоем гомополимера и функционализируя, таким образом, поверхность пор (Схема 29-в).



На второй стадии при выдерживании полученного пористого полимера в прививочном растворе, содержащем 3,6-БХ должна пройти реакция алкоксилирования молекул хинона с этилгидроксильными группами и присоединение, таким образом, охиноновых фрагментов к поверхности пор. Поскольку сополимер ОКМ-2 с ГЭМА не набухает в прививочном растворе, содержащем 3,6-БХ (см. п. 2.2.1.) можно ожидать, что на стадии прививки 3,6-БХ реакция будет преимущественно проходить по гидроксильным фрагментам, находящимся на поверхности пор.

Концентрация этилгидроксильных групп и, соответственно, хиноновых фрагментов на поверхности пор должна определяться содержанием ГЭМА в исходной композиции. Поэтому при практической реализации первой стадии была получена серия образцов сополимеров ОКМ-2 с ГЭМА с содержанием последнего в исходных композициях от 2 до 20 мас.%, при этом концентрация метанола оставалась постоянной и равной 35 мас.%. Каждая из исходных композиций представляла собой прозрачную вязкую жидкость зелёного цвета. Композицию, залитую в форму, собранную из двух

силикатных стёкол с демпферирующей прокладкой между ними, облучали видимым светом, что приводило к отверждению композиции, сопровождающемуся её обесцвечиванием и помутнением. Удаление из полученного полимерного монолитного образца метанола приводило к образованию белого пористого сополимера.

На Рисунке 7 приведены ACM изображения поверхности пористых сополимеров, полученных при различном содержании в композиции ГЭМА.

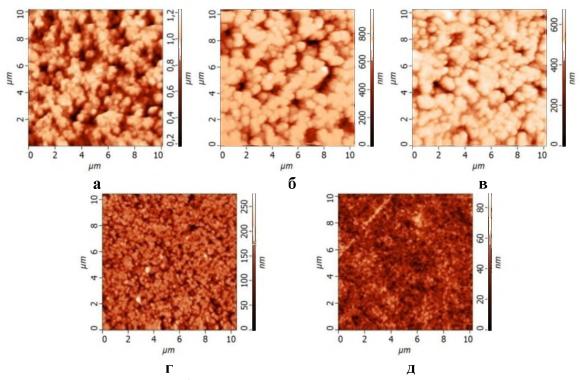


Рисунок 7. АСМ изображения поверхности сополимеров, синтезированных из ФПК на основе ОКМ-2, ГЭМА и МеОН (35 мас.%) с различным содержанием ГЭМА (мас.%): а) 0; б) 6; в) 10; г) 15 и д) 20.

Видно, что введение в ФПК нескольких массовых процентов ГЭМА (при сохранении концентрации метанола – 35 мас.%) практически не меняет образующуюся пористую структуру сополимера. Так при содержании спирта в ФПК 35 мас.% в объеме конечного полимера образуется пористая структура со средним размером пор около одного микрометра (Рисунок 7-а) [127]. С увеличением концентрации ГЭМА размер пор уменьшается. На поверхности сополимера, синтезированного из ФПК с 6 мас.% ГЭМА, наблюдается пористая структура со средним размером 500 нм и высотой рельефа до 1000 нм (Рисунок 7-б). При содержании 10 мас.% ГЭМА в ФПК формируются поры со средним размером 400 нм (высота рельефа ~ 600 нм) (Рисунок 7-в). При концентрации ГЭМА 15 мас.% средний размер пор снижается до 200 нм, а высота рельефа до 250 нм

(Рисунок 7-г). При увеличении массовой доли ГЭМА до 20 мас.% в ходе полимеризации образуется оптически прозрачное полимерное стекло (Рисунок 7-д). Морфология этого сополимера аналогична морфологии полимера, полученного при отверждении ФПК на основе ОКМ-2 без добавок [127] и представляет собой глобулярную структуру с размером неоднородностей (глобул) не превышающим 100 нм. Можно полагать, что наблюдаемая эволюция размеров пор связана с совместимостью метанола с ГЭМА и поли-ГЭМА. Соответственно, увеличение содержания ГЭМА в ФПК приводит к уменьшению размера пор вплоть до полного их исчезновения. Выдерживание полученных бесцветных пористых сополимеров (Рисунок 8-а) при 45°С в растворе ацетонитрила, содержащего избыток 3,6-БХ и каталитическое количество КОН, приводит к функционализации гидроксильных групп поли-ГЭМА.

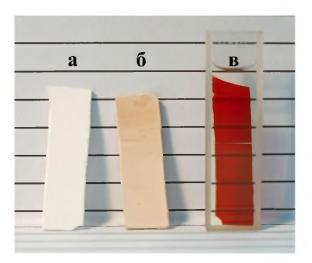


Рисунок 8. Фотографии сополимеров (а) сразу после изготовления, (б) после прививки на поверхность пор o-хиноновых фрагментов и (в) функционализированный o-хиноном сополимер в спектрофотометрической кювете в толуоле.

После обработки полимерных образцов реакционным раствором (см. экспериментальную часть) и промывки их от не прореагировавшего *о*-хинона образцы приобретают кремовую окраску (Рисунок 8-б). Для контроля был выполнен следующий эксперимент. Пленка сополимера ОКМ-2-ГЭМА (15%) толщиной 200 мкм была выдержана в модифицирующем растворе в тех же условиях. Изменения спектральных характеристик пленки не наблюдалось. Это говорит о том, что при модификации пористого материала процесс идет преимущественно на поверхности пор.

Показатель преломления $(n_{\rm D})$ полимерного стекла из полиОКМ-2 равен 1.501. Помещение функционализированных пористых пленок сопополимеров ОКМ-2-ГЭМА

толщиной 200 мкм в толуол ($n_{\rm D}$ = 1.497) или бензол ($n_{\rm D}$ = 1.501) делает их прозрачными (Рисунок 8-в), что позволяет контролировать функционализацию поверхности пор o-хиноновыми фрагментами спектрофотометрически.

Рисунке 9 приведены спектры поглощения пористого сополимера, полученного из композиции, содержащей 15 мас.% ГЭМА до (спектр 1) и после модификации о-хиноном (спектр 2). Видно, что после обработки 3,6-БХ спектр поглощения пористого сополимера изменяется – появляются две полосы поглощения = 435 и $\lambda_{\text{макс}} \sim 575$ нм (спектр 2). Сравнение спектров поглощения модифицированного пористого сополимера со спектрами поглощения раствора XM и пленки его сополимера с ГЭМА и ДМПЭГ-550 [13] (спектры 3 и 4, соответственно) свидетельствует о том, что образующийся после вторичной функционализации 4-алкокси-3,6-ди-трет-бутил-о-бензохиноновые пористый полимер содержит фрагменты.

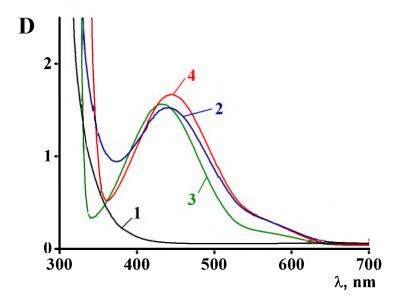


Рисунок 9. Электронные спектры поглощения: пористый сополимер из композиции ОКМ-2 — метанол — ГЭМА до (1) и после функционализации хиноном (2) (толщина образца 200 мкм, иммерсионная жидкость толуол); хинонметакрилат (3) $(8\times10^{-4} \text{ моль/л}, l=1 \text{ см}, \text{толуол})$ и сополимер хинонметакрилата с ГЭМА и ДМПЭГ-550 (4) (плёнка, толщина 200 мкм [13]).

На Рисунке 10 приведена зависимость оптической плотности функционализированных 3,6-БХ пористых сополимерных плёнок при $\lambda=435$ нм от концентрации ГЭМА.

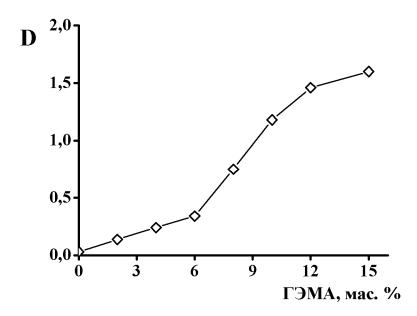


Рисунок 10. Зависимость оптической плотности $\lambda = 435$ нм функционализированного хиноном пористого сополимера от содержания ГЭМА в ФПК (толщина полимера 200 мкм, иммерсионная жидкость — толуол).

Видно, что с ростом содержания ГЭМА концентрация o-хинона в функционализированном сополимере постепенно увеличивается с тенденцией выхода на плато при [ГЭМА] = 15 мас.%. Однако при большей концентрации ГЭМА в исходной композиции ухудшается качество образцов и резко снижается воспроизводимость результатов.

Таким образом, концентрация ГЭМА в композиции равная 15 мас.% обеспечивает максимальное содержание в полимере *о*-хиноновых фрагментов и в дальнейших исследованиях использовались сополимерные монолиты, полученные из композиции, содержащей 15 мас.% ГЭМА.

2.2.2. Фотовосстановление o-бензохинонового фрагмента в XM, полиXM и на поверхности пор полимерной матицы

Интерес к сравнительным исследованиям реакционной способности химических соединений в растворе и в поверхностном слое пор пористых полимерных матриц определяется широким применением таких полимеров при производстве сорбентов [218-220] и мембран [221], и медицине [222], а также при создании катализаторов [105]. Наличие мономера, полимера, пленочного и пористого полимерных материалов, содержащих одинаковый *о*-бензохиноновый фрагмент, позволяет провести сравнение

реакционной способности *о*-бензохинонового фрагмента в растворе, полимерной матрице и в привитом слое на поверхности пор.

Облучение видимым светом растворов XM в органических растворителях (толуол, ТГФ, 1,2-дихлорбензол) в присутствии третичных аминов приводит к обесцвечиванию растворов. В качестве типичного примера на Рисунке 11 приведены изменения спектральных характеристик раствора XM в смеси ТГФ с 1,2-дихлорбензолом (1,2-ДХБ) в присутствии n-метил-N,N-диметиланилина (p-CH $_3$ -DMA) при облучении светом $\lambda > 500$ нм. Видно, что убывание интенсивности полосы поглощения o-хинонового фрагмента в области 435 нм сопровождается ростом полосы поглощения в УФ области спектра, при этом наблюдается чёткая изобестическая точка.

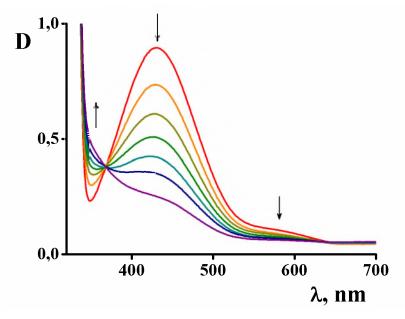


Рисунок 11. Спектральные изменения, наблюдаемые при облучении раствора XM в смеси ТГФ с 1,2-ДХБ в присутствии p-CH₃-DMA (мольное соотношение 1/50) (воздух, лампа КГМ-24-150, светофильтр ЖС-16, облучение через равные промежутки времени 280 с).

Для установления продуктов фотовосстановления XM и поли-XM было проведено фотовосстановление XM и поли-XM в присутствии 4-хкратного избытка *р*-СН₃-DMA в ТГФ (Схема 30). По данным ЯМР-спектроскопии конечными продуктами фотовосстановления XM и поли-XM являются соответствующие пирокатехин и полипирокатехин. Спектры ЯМР ¹Н выделенных продуктов фотовосстановления XM содержит сигналы двух неэквивалентных *трет*-бутильных групп (1.34 и 1.47 м.д.), метильных групп метакрилатного фрагмента (1.81 м.д.), метиленовой группы (набор сигналов в районе 3.73 м.д.), протона бензольного кольца (6.71 м.д.). Спектры ЯМР ¹Н

выделенного продукта фотовосстановления поли-XM содержит сигналы двух неэквивалентных *трет*-бутильных групп (1.37 и 1.53 м.д.), метильных групп метакрилатного фрагмента (1.85 м.д.) метиленовых групп (набор сигналов в районе 3.81 м.д.), протона бензольного кольца (6.89 м.д.) и совпадают со спектрами этих соединений полученных восстановлением гидразингидратом XM и поли-XM.

Ранее было показано, что скорость фотовосстановления о-бензохинонов в присутствии N, N-диметиланилина (DMA) производных И его определяется электронодонорной способностью амина [38, 43]. Влияние природы амина на скорость фотовосстановления XM исследовано на примере p-CH₃-DMA, DMA и n-формил-N, Nдиметиланилина (p-H(O)C-DMA) при мольном соотношении «хинон – амин» равном 1/50. Эффективная константа скорости фотовосстановления о-хиноновых фрагментов XM ($k_{\rm H}$) в толуоле изменяется от $1.1\times10^{-4}~{\rm c}^{-1}$ (в присутствии p-H(O)C-DMA) и $7.6\times10^{-4}~{\rm c}^{-1}$ (DMA) до $32.0 \times 10^{-4} \text{ c}^{-1}$ (p-CH₃-DMA). Облучение толуольного раствора XM без амина также приводит к фотовосстановлению o-хинона с $k_{\rm H} = 1.1 \times 10^{-4} \, {\rm c}^{-1}$, как и в присутствии p-H(O)C-DMA. Известно, что эффективными донорами водорода являются не только амины, но и эфиры, содержащие атом водорода у атома углерода в с-положении по отношению к гетероатому [21]. Очевидно, в отсутствие амина восстановление фотовозбуждённой молекулы ХМ идёт за счёт атома водорода в метиленовой группе другой молекулы XM. Совпадение величин $k_{\rm H}$ означает, что в данном случае эффективность XM как донора водорода выше по сравнению с p-H(O)C-DMA.

Для получения в одинаковых условиях значений $k_{\rm H}$ o-хиноновых фрагментов в мономере XM, полимере поли-XM в растворе и в полимере на поверхности пор

необходимо использовать растворитель, в котором растворимы мономер и полимер, и который может быть иммерсионной жидкостью для пористого полимера ($n_{\rm D} \sim 1.5$). Поли-o-хинонметакрилат не растворим в бензоле и толуоле, но растворяется в ТГФ ($n_{\rm D}$ = 1.405) и его смесях с 1,2-ДХБ ($n_{\rm D}$ = 1.545). Образцы пористого полимера становятся прозрачными в смеси ТГФ с 1,2-ДХБ в соотношении 40 / 60 об.%, поэтому данная смесь использовалась далее как растворитель для исследования кинетики фотовосстановления o-хиноновых фрагментов в ХМ, поли-ХМ и в привитом слое.

Известно [22,23], что при увеличении полярности среды скорость фотовосстановления о-хинонов уменьшается. Так, при фотовосстановлении ХМ в присутствии p-CH₃-DMA (мольное соотношение 1 / 50) в смеси ТГФ – 1,2-ДХБ (40 / 60 об.%) наблюдается почти двукратное снижение значения $k_{\rm H}$ до $17.6\times10^{-4}~{\rm c}^{-1}$ по сравнению величиной $k_{\rm H}$ в толуоле. Необходимо отметить, что фотовосстановлении ХМ без амина переход от толуола к смеси ТГФ – 1,2-ДХБ практически не оказывает влияния на кинетику реакции $k_{\rm H}=1.0\times10^{-4}~{\rm c}^{-1}$. Таким образом, наблюдаемые кинетические эффекты фотореакции XM соответствуют выводам предложенной ранее модели реакции фотовосстановления карбонилсодержащих соединений [23]. При переходе от мономера ХМ к полимеру поли-ХМ скорость реакции фотовосстановления о-бензохиноновых фрагментов в присутствии аминов уменьшается. Так, при фотовосстановлении поли-XM (MM $\sim 32 \times 10^3$) в смеси ТГФ - 1,2-ДХБ в присутствии $p\text{-CH}_3\text{-DMA}$ (мольное соотношение 1 / 50) в смеси ТГФ - 1,2-ДХБ величина $k_{\rm H}$ составляет 7.6 \times 10⁻⁴ c⁻¹. Уменьшение величины $k_{\rm H}$ более чем в 2 раза при переходе от раствора мономера к раствору полимера, вероятно, связано с затруднением подхода молекул амина к фотовозбуждённым о-хиноновым фрагментам в полимерной макромолекуле. В то же время в отсутствии амина фотовосстановление о-хиноновых фрагментов в мономере и полимере в растворе идёт с одинаковой скоростью $k_{
m H} = 1.0 imes$ 10^{-4} с⁻¹. Это говорит о том, что времени жизни возбуждённого состояния o-хинонового фрагмента достаточно для эффективного взаимодействия с метиленовыми группами соседних звеньев полимерной цепи.

Полимерные хинонфункционализированные пористые монолиты непрозрачны и имеют кремовую окраску (Рисунок 8б). Показатель преломления смеси ТГФ – 1,2-ДХБ (40 / 60 об.%) близок к показателю преломления полимерной матрицы ($n_{\rm D}\sim 1.5$). Поэтому при заполнении пор указанной смесью растворителей пористый полимер

становится прозрачным и это позволяет также спектрофотометрически исследовать кинетику фотовосстановления о-бензохиноновых фрагментов в поверхностном слое пор. На Рисунке 12 приведены изменения спектра поглощения о-хинонсодержащего пористого полимера, пропитанного в растворе p-CH₃-DMA в смеси $T\Gamma\Phi - 1,2$ -ДХБ, при его облучении светом $\lambda > 500$ нм. Видно, что, как и в растворах XM и поли-XM, наблюдается убывание интенсивности полосы поглощения о-хинонового фрагмента в области 435 нм по мере увеличения времени облучения. В Таблицах 1 и 2 приведены данные по зависимости $k_{\rm H}$ от соотношения «хинон – амин» для DMA (Таблица 1) и p-СН₃-DMA (Таблица 2) в мономере XM, полимере поли-XM и на поверхности пор функционализированного пористого полиОКМ-2. Видно, что в растворах и мономера, и полимера с увеличением содержания DMA и р-СН₃-DMA вплоть до 1000 кратного избытка амина по отношению к хинону происходит монотонный рост значений k_H . Для каждого из соотношений хинон – амин величины $k_{\rm H}$ в присутствии $p\text{-CH}_3\text{-DMA}$ выше по DMA. о-Хиноновый фрагмент сравнению С В молекуле мономера фотовосстанавливается быстрее, чем в молекуле полимера, при этом эффект более выражен для р-СН₃-DMA по сравнению с DMA. При переходе к пористому полимеру характер зависимостей резко меняется.

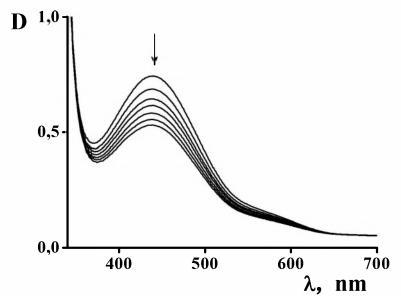


Рисунок 12. Спектральные изменения, наблюдаемые при облучении *о*-бензохинонсодержащего пористого полимера (h = 200 мкм), в растворе p-CH₃-DMA в смеси ТГФ - 1,2-ДХБ (40 / 60 об.%) (воздух, лампа КГМ-24-150, облучение через равные промежутки времени в течение 180 с).

Таблица 1. Влияние соотношения o-хинон – DMA на величину $k_{\rm H}$ в смеси ТГФ – 1,2-ДХБ (40 / 60 об.%) на воздухе.

XM		поли-ХМ		поры	
Q/амин	$k_{ m H} imes 10^4$	Q/амин	$k_{ m H} imes 10^4$	Q/амин	$k_{ m H} imes 10^4$
1 / 2.5	-	1 / 2.5	-	1 / 2.5	1.8
1 / 10	-	1 / 10	-	1 / 10	4.2
1/30	-	1/30	-	1/30	10.0
1 / 50	3.3	1 / 50	2.6	1 / 50	10.0
1 / 100	6.1	1 / 100	4.0	1 / 100	10.0
1 / 500	14.0	1 / 500	11.0	-	-
1 / 1000	23.6	1 / 1000	16.0	-	-

Таблица 2. Влияние соотношения o-хинон – p-СН₃-DMA на величину $k_{\rm H}$ в смеси ТГФ – 1,2-ДХБ (40 / 60 об.%) на воздухе.

XM		поли-ХМ		поры	
Q/амин	$k_{ m H} imes 10^4$	Q/амин	$k_{\mathrm{H}} \times 10^{4}$	Q/амин	$k_{ m H} imes 10^4$
1/5	-	1 / 5	-	1/5	2.5
1 / 50	17	1 / 50	7.6	1 / 50	10
1 / 100	22	1 / 100	10	1 / 100	11
1 / 500	46	1 / 500	24	-	-
1 / 1000	52	1 / 1000	32	-	-

Для исследования кинетики фотовосстановления o-бензохиноновых фрагментов в плёночных сополимерах термополимеризацией были приготовлены полимерные плёнки толщиной 200 мкм двух композиций: I-1.6 в.ч. XM на 50 в.ч. ДМПЭГ-550 и 50 в.ч. ГЭМА; II-1.6 в.ч. XM на 50 в.ч. ОКМ-2 и 50 в.ч. ГЭМА (см. экспериментальную часть). Для проведения кинетических экспериментов сополимерные плёнки помещали в раствор $T\Gamma\Phi$ в присутствии аминов, облучали их на воздухе светом лампы $K\Gamma$ M-24-150 и спектрофотометрически регистрировали изменение концентрации o-бензохиноновых фрагментов. На Рисунке 13 приведены спектральные изменения в зависимости от времени облучения плёнки из композиции I в присутствии DMA.

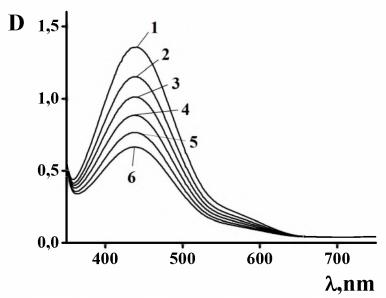


Рисунок 13. Спектральные изменения полимерной плёнки (h = 200 мкм), полученной из композиции I в зависимости от времени облучения (мин): 1) 0; 2) 3 3) 6; 4) 9, 5) 12 и 6) 15. Облучение в среде ТГФ в присутствии DMA, лампа КГМ-24-150, воздух).

В Таблице 3 приведены значения величин $k_{\rm H}$ для DMA и p-CH₃-DMA в мономере, сополимерных пленках и на поверхности пор для соотношения хинон — амин, равного 1/50. Из приведённых данных видно, что в плёнках сополимеров влияние природы амина незначительно. Нивелирование влияния природы амина на $k_{\rm H}$ 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.

Таблица 3. Значения величин $k_{\rm H}$ фотовосстановления для DMA и p-CH₃-DMA в мономере, сополимерных пленках и на поверхности пор (хинон / амин = 1 / 50).

Амин	$k_H \times 10^4, c^{-1}$					
	Раствор мономера	Плёнка сополимер ТГ	Поры (растворитель			
	(растворитель – ТГФ/1,2- ДХБ = 2/3)	композиция I	композиция II	- ТГФ/1,2- ДХБ = 2/3)		
p-CH ₃ - DMA	17.6	3.4	0.5	11.0		
DMA	3.3	3.0	0.6	10.0		

Наблюдаемая низкая эффективность фотовосстановления *о*-хиноновых фрагментов в полимерной плёнке может быть связана как с уменьшением времени жизни возбужденной молекулы *о*-хинона, так и с менее выгодной конфигурацией переходного состояния. Согласно [20] для наиболее эффективного переноса протона реагирующие молекулы должны расположиться в ион-радикальной паре так, чтобы карбонильная группа находилась под аминогруппой на минимальном расстоянии (Схема 31).

Схема 31

о-Бензохиноновый фрагмент имеет два объёмных *трет*-бутильных заместителя. В растворе благоприятная взаимная ориентация молекулы амина и *о*-хинонового фрагмента легко реализуется, однако наличие полимерной цепи или стенки пор может препятствовать образованию ион-радикальной пары с оптимальной геометрией.

В полимерной матрице о-бензохиноновый фрагмент дополнительно связан с трёхмерным каркасом полимера и это может ограничивать вероятность благоприятного расположения молекулы амина относительно хинонового фрагмента. В этом случае стерические затруднения при образовании «комплекса столкновения» будут определять эффективность фотовосстановления в целом, а влияние электронодонорных свойств амина на скорость реакции должно уменьшиться, что и наблюдается экспериментально. Косвенным подтверждением справедливости такого предположения являются данные по кинетике фотовосстановления хиноновых фрагментов ХМ в матрице ОКМ-2 – ГЭМА (композиция II). Полимер, образующийся из ОКМ-2, имеет более жесткую трёхмерную полимерную сетку по сравнению с полимером из ДМПЭГ-550. Это должно ещё больше снижать вероятность благоприятной взаимной ориентации молекулы амина и привитого полимерной сетке хинонового фрагмента в «комплексе столкновения» соответственно, приводить к уменьшению эффективности реакции фотовосстановления. Из приведённых в Таблице 1 данных видно, что в матрице ОКМ-2 – ГЭМА величина k_H уменьшается приблизительно в 6 раз по сравнению с матрицей ДМПЭГ-550 – ГЭМА, а электронодонорная способность амина не только не играет существенной роли, но и максимальное значение k_H регистрируется уже для DMA, размер молекулы которого меньше, чем у p-CH₃-DMA.

Таким образом, под действием видимого излучения о-хиноновые фрагменты в молекуле хинонметакрилата И его полимере В присутствии аминов фотовосстанавливаются до пирокатехинов. Эффективная константа скорости фотовосстановления О-ХИНОНОВОГО фрагмента $k_{\rm H}$ увеличивается ростом электронодонорной способности амина и максимальны при фотовосстановлении в присутствии p-CH₃-DMA. В целом величины $k_{\rm H}$ o-хиноновых фрагментов в хинонметакрилате, полихинонметакрилате и на поверхности пор сопоставимы. При этом в присутствии DMA в пористом полимере при 50-кратном мольном избытке амина $k_{\rm H}$ в 3 и 4 раза больше, чем в мономере и полимере, соответственно. С увеличением содержания амина более 50-кратного избытка $k_{\rm H}$ в пористом полимере остаётся постоянной, а в мономере и полимере монотонно растёт.

2.2.3. Синтез металлсодержащих полимеров

Получение полимерных металлокомплексов в непористой полимерной матрице

Одной из проблем синтеза металлосодержащих полимеров является получение градиентных гетерометаллических полимеров. Данную проблему можно решить, например, созданием заданного градиента концентрации в объеме материала лигандов с различной хелатирующей способностью. Такой подход можно реализовать за счет фоточувствительные использования материалов, содержащих о-бензохиноны, способные на свету в присутствии доноров водорода восстанавливаться соответствующих пирокатехинов [223, 224]. Как о-бензохиноны, так и пирокатехины могут выступать в качестве стартовых соединений при синтезе катехолатных и парамагнитных о-семихиноновых комплексов с переходными и непереходными металлами [1, 2]. При этом o-хиноны эффективны в реакциях окислительного присоединения и редокс-обмена лиганда, в то время как соответствующие пирокатехины являются слабыми кислотами и образуют металлокомплексы по кислотно-основному механизму. Фотолитически, задавая соотношение о-хинонового и пирокатехинового фрагмента в полимерном материале, можно вводить в полимер

разное количество одного металла или два разных металла в заранее определенном соотношении.

обработке Известно, что при толуольных растворов 3,5-ди-третбутилпирокатехина водными растворами некоторых солей металлов в органической фазе образуются металлокомплексы соответствующих катехолатов или семихинонов [225, 226]. Обработка толуольного раствора продуктов фотовосстановления ХМ водными растворами $(NH_4)_2MoO_4$, NH_4VO_3 и $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2$ приводит к окрашиванию органической фазы. Электронные спектры поглощения раствора ХМ в толуоле после облучения (1) и после обработки его водными растворами $(NH_4)_2MoO_4$ (2), NH_4VO_3 (3) и $(NH_4)_2$ Fe $(SO_4)_2$ (4) приведены на Рисунке 14-а. Видно, что обработка водными растворами солей металлов облучённого раствора ХМ приводит к появлению в электронных спектрах поглощения набора полос, которые, по аналогии, могут быть отнесены К поглощению кислородсодержащих катехолатных комплексов соответствующих металлов [226]. При этом наблюдается и нарастание полосы поглощения o-бензохинонового фрагмента ($\lambda_{max} = 435$ нм), что, возможно, связано с частичным окислением пирокатехина при проведении процессов на воздухе.

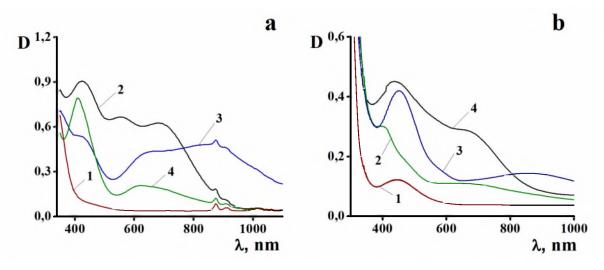


Рисунок 14. Электронные спектры поглощения раствора XM в толуоле (а) и полимерных плёнок (h = 200 мкм, сополимер XM – ДМПЭГ-550 – ГЭМА) (б): после облучения (в присутствие DMA, лампа КГМ-24-150, воздух) (1); после обработки облучённых образцов водными растворами (NH₄)₂MoO₄ (2), NH₄VO₃ (3), (NH₄)₂Fe(SO₄)₂ (4)

Попытки провести те же эксперименты с поли-XM не привели к успеху. Обработка облучённых растворов поли-XM водными растворами солей приводит к выпадению из органической фазы окрашенных осадков полимерных металлокомплексов. Низкая растворимость таких комплексов, по-видимому,

обусловлена тем, что они должны представлять собой сшитую 3-х мерную сетку координационного полимера, в узлах которой находятся атомы металла. Получить катехолатные комплексы в пленке состава XM – ОКМ-2 – ГЭМА также не удалось, что вероятно, связано с большей жесткостью матрицы, которая не набухает в модифицирующем растворе.

Результаты аналогичных экспериментов с плёнками сополимера XM – ДМПЭГ- 550 – ГЭМА проиллюстрированы на Рисунке 14-б. Плёнки после облучения помещали в водные растворы солей и выдерживали в течение 1 часа. Сопоставление спектров поглощения металлокомплексов полученных из XM в толуоле и из сополимера XM в плёнке показывает, что, несмотря на сходство, они не идентичны друг другу. Повидимому, причина этого заключается в том, 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.

Концентрация металлокомплексов в полимерной плёнке зависит от времени облучения пленки и времени обработки облучённой полимерной пленки в водном растворе соли металла. На Рисунке 15-а приведена фотография полимерного материала после экспонирования его через фотошаблон.

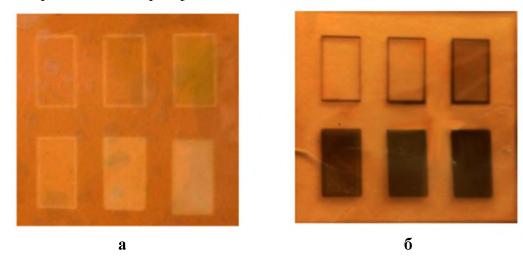


Рисунок 15. Фотографии сополимерной пленки XM - ДМПЭГ-550 - ГЭМА <math>h = 200 мкм после облучения через фотошаблон (а) и после обработки водным раствором $(NH_4)_2MoO_4$ (б).

Интенсивность актиничного излучения, проходящего через каждое «окно» шаблона (начиная с верхнего левого) увеличивается в следующей последовательности: 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0. Видно, что с ростом интенсивности облучения увеличивается степень «выгорания» окраски полимера, связанной с наличием о-бензохиноновых фрагментов в полимере. На Рисунке 15-6 приведена фотография облучённого слоя после его обработки в растворе молибдата аммония (NH₄)₂MoO₄. С ростом дозы актиничного излучения происходит последовательное увеличение оптической плотности изображения, что соответствует росту содержания металлокомплекса в облучённом участке полимерного слоя. Динамика изменения содержания металлокомплекса в полимерной пленке в зависимости от времени обработки облучённой пленки в водном растворе соли металла приведена на Рисунке 16.

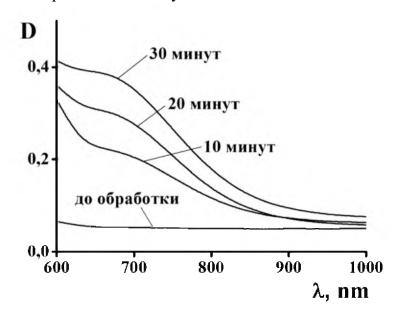


Рисунок 16. Зависимость спектральных характеристик облучённой пленки сополимера $XM - \mathcal{I}M\Pi \Im \Gamma$ -550 — $\Gamma \Im MA$ (30 мин) от времени её обработки в водном растворе $(NH_4)_2MoO_4$.

Для *о*-бензохинонов характерна реакция с Ph₃Sb с образованием сурьмасодержащего катехолатного комплекса [7, 13], способного к обратимому присоединению кислорода воздуха [7, 8] с изменением окраски. Ранее [13] было показано, что в плёнке сополимера XM – ДМПЭГ-550 – ГЭМА *о*-бензохиноновые фрагменты также способны к образованию комплекса сурьмы по реакции с Ph₃Sb. Это делает возможным получение полимерной плёнки, содержащей одновременно металлокомплексы сурьмы и другого металла, соотношение между которыми задаётся фотолитически. Эксперимент состоял в следующем. Плёнку сополимера XM – ДМПЭГ-

550 — ГЭМА облучали в течение времени, необходимом для фотовосстановления половины o-бензохиноновых фрагментов. Затем её обрабатывали в водном растворе соли молибдата аммония (NH_4) $_2MoO_4$. После этого плёнка была помещена в деаэрированный раствор Ph_3Sb в $T\Gamma\Phi$ и далее выдержана на воздухе. Все операции сопровождались изменением окраски и контролировались спектрофотометрически.

Спектр поглощения плёнки сразу после обработки в растворе Ph₃Sb (спектр 1) приведён на Рисунке 17. Видно, что он содержит полосу поглощения молибденового комплекса в области 650 - 700 нм. Выдержка плёнки на воздухе приводит к нарастанию поглощения в синей и УФ-областях спектра (спектр 2). Вычитание спектра 1 из спектра 2 даёт спектр 3, содержащий одну полосу поглощения с максимумом в области 380 – 390 HM, 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 снова спектр 1 меняется на спектр 2.

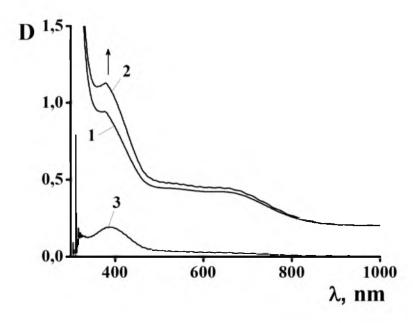


Рисунок 17. Спектры поглощения облучённой и обработанной водным раствором $(NH_4)_2MoO_4$ сополимерной плёнки состава XM - ДМПЭГ-550 – $ГЭМА (h = 200 мкм): 1) после взаимодействия с <math>Ph_3Sb; 2$) после выдержки материала на воздухе, 3) «расчетный» спектр, полученный вычитанием спектра 1 из спектра 2.

Полученные результаты однозначно свидетельствуют о том, что полимерная матрица содержит и катехолатные комплексы трифенилсурьмы и комплексы молибдена. Реализованные в сополимерной плёнке процессы могут быть описаны Схемой 32.

Таким образом, на одном участке плёнки сополимера XM — ДМПЭГ-550 — ГЭМА при фотовосстановлении части *о*-бензохиноновых фрагментов по разным реакциям комплексообразования *о*-бензохиноновых фрагментов и продуктов их фотовосстановления осуществлено введение в полимерную матрицу двух металлов — сурьмы и молибдена. Это показывает принципиальную возможность получения полимерных материалов с оптически заданным распределением содержания одного или нескольких металлов.

Получение полимерных катехолатных комплексов сурьмы на поверхности пор и исследование процесса обратимого присоединения кислорода

Обратимое присоединение кислорода в полимерной матрице, содержащей катехолаты сурьмы, протекает существенно медленнее, чем в растворе [13]. Очевидно, что кинетика процесса определяется диффузией кислорода в полимерной матрице и ускорения можно достичь за счёт обеспечения условий максимального доступа молекулы O_2 к сурьмасодержащим комплексам, например, путём использования полимерной матрицы с системой открытых связанных пор.

Обработка хинонсодержащего пористого полимера раствором избытка трифенилсурьмы в толуоле (Схема 33) в инертной атмосфере приводит к обесцвечиванию полимера.

В электронном спектре поглощения пористого образца в толуоле, наблюдается исчезновение полосы поглощения o-хинонового фрагмента с максимумом при $\lambda = 435$ нм (Рисунок 18, спектры 1 и 2). Полученный полимер становится чувствителен к кислороду. Введение в систему воздуха приводит к пожелтению полимера. В УФ-спектре появляется полоса поглощения с максимумом 390 нм, соответствующая спироэндопероксиду трифенилсурьмы (Схема 33-в).

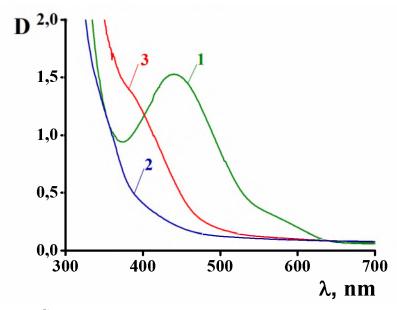


Рисунок 18. Спектры поглощения изучаемого пористого полимера в среде толуола: 1) функционализированный *о*-хиноном пористый полимер; 2) сурьмасодержащий полимер в атмосфере аргона; 3) сурьмасодержащий полимер через 5 мин выдержки на воздухе.

Степень превращения катехолатного комплекса трифенилсурьмы в спироэндопероксид за 5 мин выдержки полимера на воздухе составляет ~ 70% (Рисунок 18, спектр 3) (рассчитано по нарастанию полосы поглощения при 390 нм).

На Рисунке 19 приведены кинетические кривые превращения катехолатных комплексов трифенилсурьмы (V) в эндопероксидные на воздухе при нормальном давлении. Кривая 1 описывает ход реакции в сшитом сополимере (плёнка сополимера ХМ – ДМПЭГ-550 – ГЭМА толщиной 200 мкм, по данным [13]). Кривая 2 отвечает реакции абсорбции кислорода комплексом, привитым к поверхности поры. Кривая 3 – свободному катехолатному комплексу в толуольном растворе.

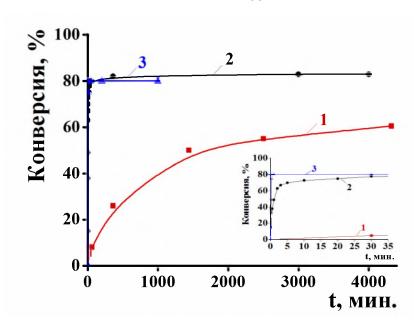


Рисунок 19. Кинетические кривые поглощения кислорода воздуха катехолатным комплексом трифенилсурьмы (V) в объёме сополимерной матрицы (кривая 1), на поверхности пор (кривая 2) и в толуольном растворе (кривая 3).

Из приведённых данных видно, что кинетические кривые поглощения кислорода комплексом сурьмы, привитым к поверхности пор и молекулярным комплексом в растворе толуола близки между собой. В обоих случаях предельная конверсия приблизительно равна 80%. В растворе процесс поглощения кислорода молекулами комплекса завершается к 80 секунде. В пористом материале конверсия 80% достигается за 30 мин. В то же время поглощение кислорода комплексом, встроенным в полимерную 3-х мерную сетку 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°C и последующее вакуумирование в течении 30 минут приводит к обесцвечиванию полимера. На воздухе снова появляется полоса поглощения с максимумом при $\lambda = 390$ нм и т.д. Для полученного материала было проведено 10 циклов присоединения кислорода – деоксигенирования (Рисунок 20). Реакционная способность находящихся поверхности пор полимера катехолатных комплексов сурьмы между первым и десятым циклом не изменяется.

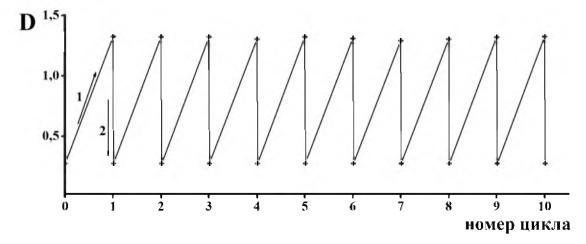


Рисунок 20. Изменение оптической плотности пористого сурьмасодержащего полимера при $\lambda = 390$ нм в цикле абсорбции (1) — десорбции (2) кислорода в атмосфере воздуха.

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

2.3. Синтез и модификация свойств поверхности пористых полимеров с использованием реакции фотовосстановления 9,10-фенантренхинона

Фотоинициируемая полимеризация широко применяется как для получения пористых полимерных материалов, так и для их постфункционализации. В последнем случае главным преимуществом использования фотоинициирования является возможность локального изменения и настройки свойств полимерной поверхности, то есть, получения пористых полимерных слоёв с «рисунком» свойств на их поверхности [4]. При этом абсолютное большинство исследований в данных областях выполнено при использовании УФ-излучения. Однако применение УФ-излучения определяет ряд недостатков данного метода: необходимость использования специального оборудования и УФ-прозрачного материала матриц; разнесение областей поглощения реагентов и инициатора, что сложно при использовании УФ-инициаторов; ограничение на использование в биомедицине и применении к окрашенным системам.

Использование видимого излучения, в значительно меньшей степени поглощаемого образцом и безвредного для человека, помогает избежать данных ограничений, а также позволяет использовать стандартное проекционное оборудование

и компьютерные фотошаблоны [227], что может существенно упростить процесс функционализации. Известно большое количество фотоактивных соединений чувствительных к видимому излучению [228]. Однако, число публикаций по синтезу пористых полимеров под действием видимого света [127, 229] весьма незначительно. Работы по функционализации пористых монолитных полимеров под действием видимого излучения являются единичными [207] и описывают методики модификации полимерных слоёв толщиной до 200 мкм.

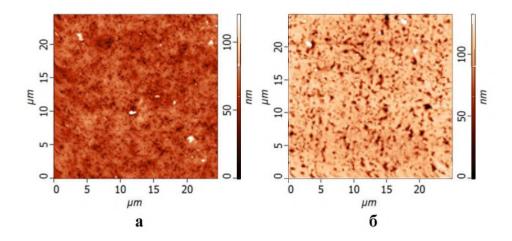
Известно, что ФХ под действием видимого света способен фотовосстанавливаться И В присутствии метакрилатов диметакрилатов И инициировать свободнорадикальную полимеризацию [48]. Поэтому можно предположить, что при облучении композиции, представляющей собой раствор ФХ в смеси диметакрилата с порообразующим компонентом, будет приводить образованию пористой полимерной структуры. Проведение, фотовосстановления ФХ в растворе в объёме пор должно сопровождаться возникновением на поверхности пор углерод-центрированных радикалов, способных инициировать привитую полимеризацию. При наличии в такой системе функционализирующего мономера он будет полимеризоваться и обеспечит заданную функционализацию поверхности пористого полимера (Схема 34).

Сформировавшийся на поверхности пор слой привитого полимера обеспечит заданную функционализацию поверхности пористого полимера.

2.3.1. Синтез пористых полимерных матриц с использованием реакции фотовосстановления 9,10-фенантренхинона

Пористые полимерные монолиты толщиной 2 или 4 мм были получены фотополимеризацией композиций на основе диметакрилатов МДФ-2, ДМЭГ, ТГМ-3 и ОКМ-2 с использованием ФХ как фотоинициатора. Инициирование полимеризации в

данном случае происходит за счет радикалов, образующихся в результате реакции фотовосстановления ФХ, в соответствии с механизмом фотополимеризации виниловых мономеров бинарной инициирующей системой «карбонилсодержащее соединение – донор водорода». Молекула ΦX поглощая свет $\lambda \le 520$ нм переходит в низшее возбуждённое триплетное состояние и отрывает атом водорода от молекулы Н-донора, в качестве которой в данном случае выступает молекула диметакрилата. С наибольшей вероятностью отрывается атом водорода от метиленового фрагмента соседнего с атомом кислорода. Возникающий при этом углеродцентрированный радикал инициирует процесс полимеризации диметакрилата с образованием трёхмерного сшитого полимера. Вследствие ограниченной совместимости сетчатого полимера с порообразующим агентом происходит микрофазовое расслоение полимеризущейся композиции. В итоге образуется полимерная пористая матрица с микро- и макропорами, заполненными порообразующим агентом (данный механизм обсуждался ранее в [125]). Полученные таким методом пористые полимеры представляют собой белые непрозрачные пластины. На Рисунках 21-а – 21-г представлены АСМ-изображения поверхностей пористых полимеров толщиной 2 мм, полученных из ФПК 1-4 на основе МДФ-2 с использованием н-бутанола в качестве порообразователя. Видно, что увеличение содержания н-бутанола в ФПК приводит к увеличению размера пор в готовом полимере. Так, для полимеров, полученных из ФПК с водержанием н-бутанола 25 мас.% на поверхности наблюдается однородная структура со средним размером пор 150 нм. При содержании н-бутанола 30 мас.% средний размер пор равен 300 нм, и увеличивается до 500 нм при содержании нбутанола 35 мас.%. Полимеризация ФПК, содержащей 40 мас.% н-бутанола, приводит к образованию полимеров со средним размером пор 700 нм.



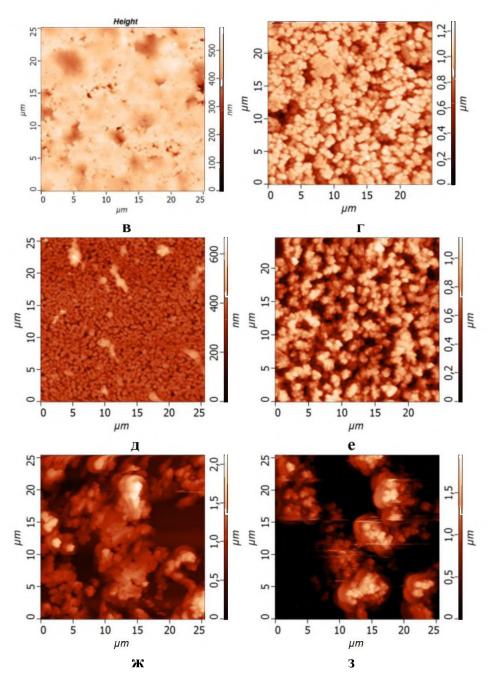


Рисунок 21. АСМ-изображения поверхности полимеров, синтезированных из ФПК состава (мас.%): а) МДФ-2 (85) – n-бутанол (25); б) МДФ-2 (70) – n-бутанол (30); в) МДФ-2 (65) – n-бутанол (35); г) МДФ-2 (60) – n-бутанол (40); д) МДФ-2 (65) – метанол (35); е) МДФ-2 (75) – n-октанол (25); ж) МДФ-2 (50) – n-октанол (50) и з) МДФ-2 (50) – n-гексанол (50).

На Рисунках 21-д – 21-ж показаны АСМ-изображения поверхностей пористых полимеров толщиной 2 мм, полученных из ФПК на основе МДФ-2 с использование различных спиртов в качестве порообразователя. На поверхности образца, полученного из ФПК МДФ-2 (65 мас.%) – метанол (35 мас.%) (Рисунок 21-д) наблюдается структура со средним размером пор 300 нм. При использовании в качестве порообразователя *н*-гексанола полимеры, полученные из ФПК с содержанием *н*-гексанола 25 мас.%, имеют

средний размер пор 2.5 мкм (Рисунок 21-е). При использовании 50 мас.% n-октанола (при нагреве ФПК до 50°С) средний размер пор на поверхности образца равен 10 мкм (Рисунок 21-ж). С увеличением содержания n-гексанола в ФПК до 50 мас.% средний размер пор увеличивается до 20 мкм (Рисунок 21-з).

На Рисунке 22 приведены АСМ-изображения поверхностей пористых матриц полиТГМ-3, полученных из ФПК с различным содержанием *н*-бутанола. Пористые матрицы, полученные из ФПК состава 70 мас.% ТГМ-3 и 30 мас.% *н*-бутанола имеют поверхность с однородной пористой структурой с размером пор 30-150 нм (Рисунок 22-а). Для образцов, полученных из ФПК, содержащей 65 мас.% ТГМ-3 и 35 мас.% *н*-бутанола на поверхности наблюдается поры размером от 50 до 200 нм (Рисунок 22-б). При увеличении содержания *н*-бутанола до 40 мас.% из ФПК получаются образцы с размером пор 200-500 нм (Рисунок 22-в).

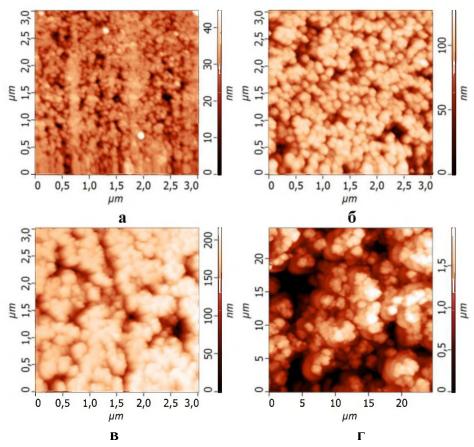


Рисунок 22. АСМ-изображение поверхности полимера, синтезированного из ФПК на основе ТГМ-3 содержанием *н*-бутанола (мас.%): а) 30; б) 35; в) 40 и г) 50.

АСМ изображения поверхностей полученных пористых образцов полиДМЭГ представлены на Рисунке 23. Для образцов, полученных из ФПК состава ДМЭГ (65 мас.%) –метанол (35 мас.%), наблюдается однородная пористая структура с порами размером от 30 до 100 нм (Рисунок 23-а). Из ФПК состава ДМЭГ (60 мас.%) – метанол

(40 мас.%) синтезированы образцы, на поверхности которых наблюдаются отдельные поры размером 50 – 300 нм (Рисунок 23-б); для образцов, полученных из ФПК состава ДМЭГ (70 мас.%) – *н*-бутанол (30 мас.%) – однородная пористая структура, при этом минимальный размер пор не превышает 150 нм, размер самых крупных пор равен 400 нм (Рисунок 23-в). На поверхности образцов, полученных из ФПК, содержащей 50 мас.% ДМЭГ и 50 мас.% *н*-октанола, наблюдается неоднородная структура с размерами неоднородностей от нескольких сотен нанометров до нескольких микрометров, имеются отдельные поры поперечным размером 1 – 5 мкм (Рисунок 23-г).

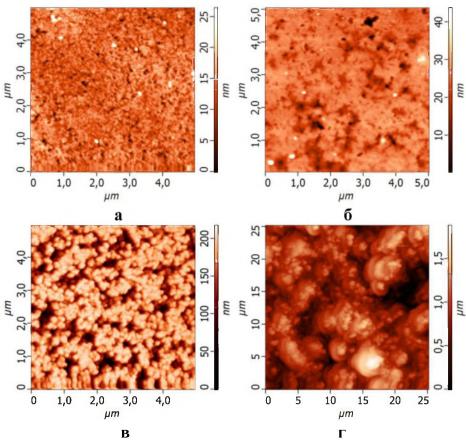


Рисунок 23. АСМ-изображения поверхностей полимеров, синтезированных из ФПК состава (мас.%): а) ДМЭГ (65) - метанол (35); б) ДМЭГ (60) - метанол (40); в) ДМЭГ (70) - μ -бутанол (30) и г) ДМЭГ (50) - μ -октанол (50).

На Рисунке 24 приведены АСМ-изображения поверхностей пористых матриц полиОКМ-2. При использовании в качестве порообразователя метанола (30 мас.%) из ФПК получаются образци с размером пор 100-300 нм (Рисунок 24-а). Образцы, полученных из ФПК с содержанием *н*-бутанола 25 мас.% имеют размер пор 200-500 нм (Рисунок 24-б).

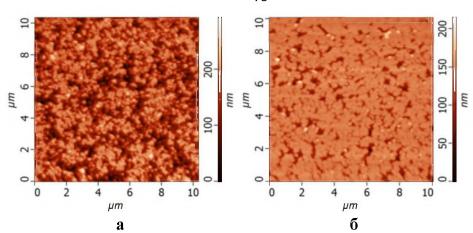


Рисунок 24. АСМ-изображение поверхности полимера, синтезированного из ФПК на основе ОКМ-2 содержанием спитров (мас.%): а) метанол (30); б) *н*-бутанол (25).

Значения удельных пощадей поверхности всех полученных полимерных образцов сведены в Таблице 4.

Таблица 4. Значени, удельной пощади поверхности полученных полимерных монолитов.

ФПК			
Олигомер (мас.%) – спирт	$S, M^2/\Gamma$	Пористая матрица	$S, M^2/\Gamma$
mac.%)			
МДФ-2 (75) – <i>н</i> -бутанол (25)	13.85	ДМЭГ (70)– <i>н</i> -бутанол (30)	65
МДФ-2 (70) – <i>н</i> -бутанол (30)	7.16	ДМЭГ (50) – <i>н</i> -октанол (50)	11.13
МДФ-2 (65) – <i>н</i> -бутанол (35)	3.61	TГМ-3 (50) – <i>н</i> -октанол (50)	4.33
МДФ-2 (60) – н-бутанол (40)	4.11	ТГМ-3 (60) – <i>н</i> -бутанол (40)	41
МДФ-2 (65) – метанол (35)	8,13	ТГМ-3 (65) – % <i>н</i> -бутанол (35)	70
МДФ-2 (75) – <i>н</i> -гексанол (25)	7.33	TГМ-3 (70) – <i>н</i> -бутанол (30)	75
МДФ-2 (50) – <i>н</i> -октанол (50)	4.76	ОКМ-2 (65) – метанол (35)	13.41
МДФ-2 (50) – н-гексанол (50)	3.77	ОКМ-2 (75) – н-бутанол (25)	24
ДМЭГ (70) – метанол (30)	250	ОКМ-2 (70) – метанол (30)	41
ДМЭГ (60) – метанол (40)	38		

2.3.2. Фотомодификация поверхности и объёма пористых полимеров с использованием реакции фотовосстановления 9,10-фенантренхинона

Для нахождения условий реализации процесса фотофункционализации поверхности пор, необходимо решить две проблемы. Во-первых, нужно понять, в чём особенность протекания реакции фотовосстановления ФХ в порах, когда донором водорода выступает макромолекула поверхности поры. Один из путей решения это исследование кинетики фотовосстановления ФХ (и, соответственно, фотогенерации свободнорадикальных центров на поверхности пор) в пористой матрице насыщенной инертным растворителем. Вторая проблема, в чём особенность протекания прививочной радикальной полимеризации функционализирующего мономера на поверхности поры в матрице из полидиметакрилата. В качестве модельного процесса нами 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.

В отличие от полимерных стекол и нанопористых полимеров рассматриваемые пористые образцы не прозрачны для видимого излучения из-за рассеяния света макропористой структурой полимеров. Это приводит к существенному снижению интенсивности инициирующего излучения по толщине образца и, соответственно, снижению скорости реакции фотовосстановления. Кроме того, рассеяние света не позволяет осуществить локальную функционализацию объема пористого полимера с высоким разрешением при использовании фотошаблонов. Поэтому для эффективного проведения фотоиндуцированной постфункционализации по всей толщине образца добиться минимального рассеивания необходимо актиничного излучения прохождении сквозь пористую матрицу, заполненную модифицирующим раствором. означает, что модифицирующий раствор одновременно должен иммерсионной жидкостью, а в полимере должна быть система открытых связанных пор, которые могут быть зополнены модифицирующим раствором.

Таким образом, для исследования процессов фотовосстановления ФХ и фотофункционализации необходимо сначала подобрать иммерсионные жидкости для исследуемых полимероных пористых образцов.

2.3.2.1. Фотовосстановление 9,10-фенантренхинона в пористых полимерных матрицах

Иммерсионная жидкость для исследования фотовосстановления ФХ в порах

Иммерсионные жидкости подбирали исходя ИЗ показателя преломления полимерных исследуемых стекол ИЗ олигомеров, полученных методом фотополимеризации в массе (1.501 для полиОКМ-2, 1.503 для полиТГМ-3, 1.506 для полиДМЭГ и 1.535 для полиМДФ-2). Растворитель, составляющий иммерсионную быть плохим донором водорода при фотовосстановлении жидкость, должен фотоинициатора и прозрачным в видимой области спектра. Такому критерию удовлетворяют бензол и его галогензамещенные производные. Показатель преломления бензола равен 1.5011, что совпадает с показателем преломления стекла из полиОКМ-2, близко к стеклам из полиДМЭГ и полиТГМ-3, но не достаточно для полимеров из полиМДФ-2. Соответственно, для получения иммерсионной жидкости для МДФ-2 бензол должен содержать добавку растворителя с показателем преломления выше, чем 1.535. Подходящим вариантом является 1,2-ДХБ, который прозрачен в видимой области спектра, имеет $n_{\rm D}=1.545$ и является плохим донором водорода для возбуждённой молекулы ФХ. В спектре поглощения ФХ в видимой области имеются две полосы с максимумами при 410 нм и 510 нм, соответствующие синглет – синглетным электронным переходам $S(\pi \to \pi^*)$ и $S(n \to \pi^*)$ (Рисунок 25, спектр 1). Поглощая излучение длиной волны до 530 нм, молекула ФХ переходит в низшее возбуждённое $T(n\pi^*)$ состояние [20], котороя является активным в реакции фотовосстановления. Для проведения фотореакции в качестве источника излучения использовали лампу КГМ-24-150 с фокусирующим устройством, спектр испускания которой приведён на Рисунке 25 (спектр 2). Спектры поглощения хинона и испускания лампы пересекаются в области длин волн 370 – 530 нм, следовательно, для эффективного прохождения реакции фотовосстановления ФХ пористая матрица должна быть прозрачной спектральном диапазоне. Для исследования процесса фотовостановления ФХ в пористых полимерных матрицах иммерсионные жидкости получали смешением бензола и 1,2-ДХБ. Для образцов из подиМДФ-2 иммерсионная жидкость, рассчитанная по закону аддитивности пр должна содержать 23 об. % бензола и 77 об. % 1,2-ДХБ.

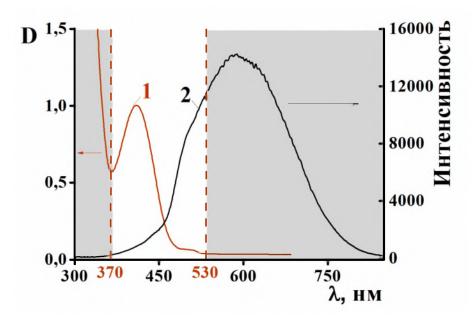


Рисунок 25. Спектры поглощения ΦX (1) ([ΦX] = 6.8×10^{-4} моль/л) и испускания лампы КГМ-24-150 (2). Пунктиром выделена область спектра, соответствующая пересечению спектров поглощению ΦX и испускания лампы.

На Рисунке 26 приведены спектры пропускания образцов толщиной 2 мм из ФПК 35 об.% *н*-бутанола и 65 об.% МДФ-2 со средний размером пор 500 нм после вымачивания в смеси бензола и 1,2-ДХБ до полного насыщения (24 часа). В спектрах образцов, насыщенных смесями с содержанием 1,2-ДХБ 70 - 80 об.% имеется выраженный максимум светопропускания за счет существенного снижения прозрачности в области 500-700. Наибольшее пропускание в области 370-530 нм наблюдается при использовании смеси с содержанием 1,2-ДХБ 77-80 об.% (Рисунок 26, спектры 4 и 5).

Для пористых образцов из ОКМ-2, ТГМ-3 и ДМЭГ экспериментально установлено следующее. Несмотря на близость величин показателей преломления бензола и стёкол из этих диметакрилатов пористые образцы этих полимеров не приобретают прозрачность при их вымачивании в чистом бензоле. Требуемый результат достигается при добавлении к бензолу 1,2-ДХБ. На Рисунке 27 приведены спектры пропускания образцов пористого полиОКМ-2 толщиной 2 мм из ФПК, содержащих 35 об.% метанола и 65 об.% ОКМ-2. со средним размером пор 1 мкм. Наибольшее пропускание наблюдается при использовании смеси с содержанием 1,2-ДХБ 10 об.% (Рисунок 27, спектр 2).

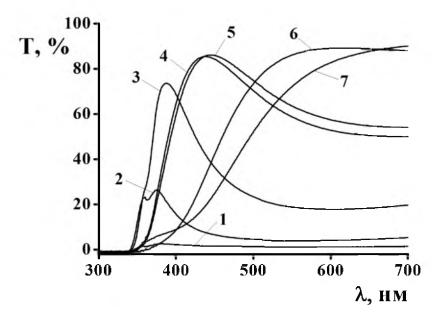


Рисунок 26. Спектры пропускания образцов пористого полиМДФ-2 h=2 мм (ФПК: 35 об.% *н*-бутанола и 65 об.% МДФ-2) в смесях бензола и 1,2-ДХБ. Содержание 1,2-ДХБ (об.%): 1) 50; 2) 60; 3) 70; 4) 77; 5) 80; 6) 90 и 7) 100 через 24 часа после помещения в раствор.

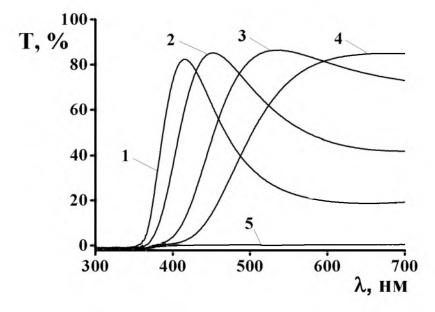


Рисунок 27. Спектры пропускания образцов пористого полиОКМ-2 h=2 мм (ФПК: 35 об.% метанола и 65 об.% ОКМ-2) в смесях бензола и 1,2-ДХБ через 1 час после помещения в смесь. Содержание 1,2-ДХБ (об.%): 1) 0; 2) 10; 3) 20; 4) 30 и 5) 100.

Для образцов из полиДМЭГ иммерсионная жидкость, рассчитанная по закону аддитивности n_D , содержит 89 об.% бензола и 11 об.% 1,2-ДХБ, для образцов из полиТГМ-3 – 95.6 об.% бензола и 4.4 об.% 1,2-ДХБ. На Рисунке 28 приведены спектры пропускания образцов полиТГМ-3 в смесях бензола с 1,2-ДХБ. Видно, что при низком содержании 1,2-ДХБ (20 об.%) С увеличением содержания 1,2-ДХБ до 30 и 40 об.% максимум светопропускания смещается в длинноволновую область спектра, а

поглощение в красной области спектра уменьшается (спектры 2 и 3). Светопропускание образца в видимой части спектра максимально ($T \sim 85\%$) в фиолетовой области и минимально в области длин волн более 600 нм ($T \sim 40\%$) (спектр 1). При содержании 1,2-ДХБ 50 об.% поглощение в длинноволновой области исчезает, светопропускание выходит на максимум (90%), но только в области длин волн более 550 нм.

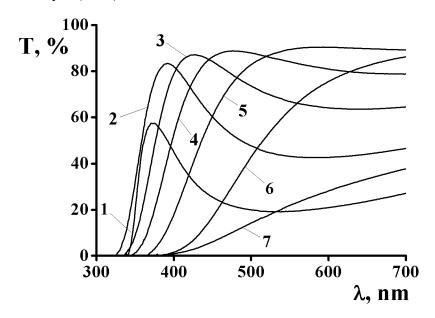


Рисунок 28. Спектры пропускания образцов пористого полиТГМ-3 толщиной 2 мм и размером пор 200-500 нм в бензоле (1) и в смесях бензола и 1,2-ДХБ с содержанием 1,2-ДХБ а 20 об.% (1), 30 об.% (2), 40 об.% (3), 50 об.% (4), 60 об.% (5), 70 об.% (6) и 90 об.% (7).

Таким образом, экспериментально подобранный состав иммерсионной жидкости совпадает с рассчитанным для МДФ-2, близок по составу к рассчитанному для ОКМ-2 и не совпадает для ДМЭГ и ТГМ-3. Для них содержание 1,2-ДХБ существенно больше.

Фотовосстановление 9,10-фенантренхинона в пористых полимерных матрицах

Продуктами фотовосстановления ΦX являются соответствующие фенолэфиры и кетолы [21] имеющие слабую жёлтую окраску $\epsilon \sim 10$ л моль $^{-1}$ см $^{-1}$ на $\lambda = 410$ нм [22], что позволяет изучать кинетику его фотовосстановления спектрофотометрически по убыли полосы поглощения ΦX $\lambda_{max} = 410$ нм. Для проведения кинетических исследования реакции фотовосстановления ΦX в пористых полимерных матрицах пластинки пористых полимеров пропитывали раствором ΦX ([ΦX] = 1.54×10^{-3} моль/л). В качестве иммерсионной жидкости использовали следующие смеси бензола и 1,2-ДХБ (об.%): 60 бензола и 40 1,2-ДХБ для полиТГМ-3 и полиДМЭГ; 90 бензола и 10 1,2-ДХБ для полиОКМ-2 и 23 бензола и 77 1,2-ДХБ для полиМДФ-2. При насыщении раствором ΦX

в иммерсионных жидкостях пористые образы становятся прозрачными (Рисунок 29), что позволяет исследовать кинетику реакции фотовосстановления спектрофотометрически.



Рисунок 29. Изменение прозрачности пластинки пористого полиМДФ-2, полученной из ФПК состава МДФ-2 (65 мас.%) — n-бутанол (35 мас.%), при выдерживании в кювете с раствором ФХ в иммерсионной жидкости состава 23 об.% бензола и 77 об.% 1,2-ДХБ.

Облучение видимым светом пористых полимерных образцов, пропитанных раствором ФХ в иммерсионной жидкости приводит к обесцвечиванию образцов. На Рисунке 30 приведены изменения спектральных характеристик при облучении видимым светом образца пористого полиДМЭГ толщиной 2 мм, пропитанного раствором ФХ в смеси 60 об.% бензола и 40 об.% 1,2-ДХБ. В этом эксперименте донором водорода для фотовозбуждённой молекулы ФХ выступает сетчатый полимер поверхности пор. Изменение концентрации ФХ во времени при облучении пористого полимера также описывается кинетическим уравнением первого порядка.

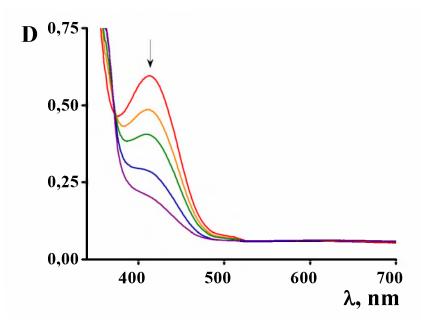


Рисунок 30. Спектральные изменения, наблюдаемые при облучении пористого образца полиДМЭГ (h = 2 мм) в растворе 9,10-фенантренхинона (1.54×10^{-3} моль/л) в смеси бензол (60 об.%) – 1,2-ДХБ (40 об.%), время облучения (спектры сверху вниз) (с): 0, 30, 60, 90, 120, 240, 540, 1140; видимый свет, воздух, 298 К.

Для определения влияния на $k_{\rm H}$ природы полимерной цепи и характеристик пористых полимеров использованы пористые полимерные матрицы, синтезированные из ДМЭГ, ТГМ-3, ОКМ-2 и МДФ-2. При этом размер пор варьировался в диапазоне от десятков до сотен нанометров. В Таблице 5 приведены некоторые характеристики пористых полимеров и величины $k_{\rm H}$. Величины константы скорости фотовосстановления ФХ в бензоле и 1,2-ДХБ равны $0.2 \times 10^{-3} \ {\rm c}^{-1}$ и $k_{\rm H} = 0.1 \times 10^{-3} \ {\rm c}^{-1}$ соответственно.

Таблица 5. Характеристики пористых матриц — интервал размеров пор d (по данным ACM), удельная площадь поверхности пор S_{yz} и величины k_H фотовосстановления ΦX в пористых полимерах, пропитанных раствором ΦX в иммерсионной жидкости.

No	Пористая матрица	d, нм	S, m ² /Γ	$k_{\rm H} \times 10^3 \mathrm{c}^{-1}$
1	полиДМЭГ	30-100	250	1.1
2	полиТГМ-3	30-150	75	1.3
3	полиТГМ-3	50-200	70	1.1
4	полиДМЭГ	150-400	65	1.0
5	полиОКМ-2	200-500	41	1.2
6	полиДМЭГ	50-300	38	1.1
7	полиОКМ-2	100-300	24	1.4
8	полиМДФ-2	150-300	14	1.3

Из приведённых данных видно, что $k_{\rm H}$ не зависит от природы мономерного звена полимера стенки поры. В порах из полиДМЭГ $k_{\rm H}=1.1,\,1.0$ и 1.1×10^3 с⁻¹ (образцы 1, 4 и 6). В порах из полиТГМ-3 $k_{\rm H}=1.3$ и 1.1×10^3 с⁻¹ (образцы 2 и 3). В порах из полиОКМ-2 $k_{\rm H}=1.2$ и 1.4×10^3 с⁻¹ (образцы 5 и 7). В порах из полиМДФ-2 $k_{\rm H}=1.3\times10^3$ с⁻¹ (образец 8). Это свидетельствует о том, что, в отличие от жидких мономеров и их растворов, на поверхности пор доступность -СН₂- фрагментов всех трёх мономеров одинакова. Также из данных таблицы 4 следует, что увеличение размера пор от десятков до сотен нанометров и соответствующее уменьшение на порядок удельной площади поверхности пор с 250 до 24 м²/г практически не оказывает влияния на величину $k_{\rm H}$. Причиной наблюдаемого эффекта может быть следующее. Время жизни возбуждённого

триплетного состояния $\Phi X \tau \sim 5 \times 10^{-4}$ с [20]. За это время молекула должна успеть встретиться с молекулой донора водорода и прореагировать с ней. Среднее смещение молекулы $\Phi X \Delta$ за время τ можно оценить из уравнения Эйнштейна – Смолуховского:

$$\Delta = (2D\tau)^{0.5} \tag{2}$$

где D — коэффициент диффузии молекулы хинона в растворителе. Если для ΦX принять D = 1.5×10^{-5} см²/с (согласно [26] при T = 288 K в бензоле для дибромнафталина D = 1.25×10^{-5} см²/с, для нафталина — 1.19×10^{-5} см²/с, для хинона — 1.68×10^{-5} см²/с; при T = 281 K для фенантрена D = 0.95×10^{-5} см²/с), то $\Delta = 1200$ нм. Это означает, что в порах размером ~100 нм все фотовозбуждённые молекулы ΦX за время жизни возбуждённого состояния успевают достичь стенки поры и вступить в реакцию фотовосстановления. Соответственно, влияния размера пор в интервале от десятков до сотен нанометров на кинетику фотовосстановления ΦX быть не должно, что и наблюдается в эксперименте.

Таким образом, пористые полимеры на основе диметакриловых мономеров ДМЭГ, ТГМ-3, ОКМ-2, МДФ-2 являются донорами водорода для фотовозбуждённой молекулы ФХ. В исследованном ряду пористых полимеров эффективная константа скорости фотовосстановления ФХ не зависит от природы мономера и остаётся постоянной при изменении размера пор десятков до сотен нанометров, что может быть использовано для осуществления постмодификации пористого полимера методом фотографтинга.

2.3.2.2. Фотогидрофобизация поверхности и объёма пористых полимеров

Иммерсионная жидкость для фотогидрофобизации пористой полимерной матрицы

Для проведения фотогидрофобизации поры пористого полимера необходимо модифицирующим раствором, который заполнить должен содержать функционализирующий мономер и фотоинициатор. При ЭТОМ смесь жидких компонентов модифицирующего раствора должна являтся иммерсионной жидкостью для функционализируемых образцов. Для получения гидрофобных пористых полимеров в качестве функционализирующих мономеров применяют алкил(мет)акрилаты, а также их фторированные аналоги. В данной работе были использованы изо-децилметакрилат (ИДМА) и фторированные алкилметакрилаты 2,2,3,3,3-пентафторпропилметакрилат и

1Н,1Н,7Н-перфторгептилакрилат. Показатель преломления мономеров ЭТИХ существенно ниже, чем показатели преломления используемых полимеров, например, для u_{30} -децилметакрилата $n_{\rm D}=1.443$, для фторированных мономеров $n_{\rm D}\sim1.3-1.4$. Поэтому для получения иммерсионной жидкости необходимо использовать компонентдобавку, обладающий высоким показателем преломления и не влияющий фотогидрофобизации. прохождение Как при исследовании реакций фотовосстановления, для увеличения показателя преломления смесей использовался 1,2-ДХБ.

Для подбора состава модифицирующего раствора пористые полимерные монолиты пропитывали в смесях ИДМА – 1,2-ДХБ или фторсодержащие мономеры – 1,2-ДХБ с различным содержанием мономеров и регистрировали их спектры пропускания. В качестве источника излучения использовали проектор BenQ MP622c, спектр испускания лампы которого приведён на Рисунке 31, кривая 2. Спектры поглощения хинона и испускания лампы пересекаются в области длин волн 400 – 530 нм, следовательно для эффективного прохождения реакции фотовосстановления ФХ пористая матрица должна быть прозрачной в этом спектральном диапазоне.

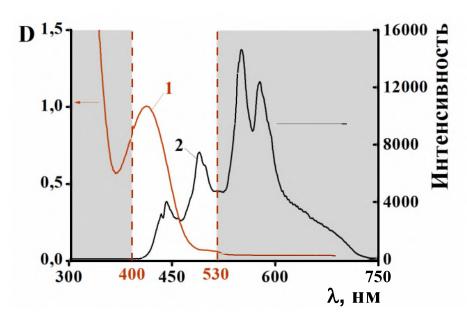


Рисунок 31. Спектры поглощения ΦX (1) ([ΦX] = 6.8×10^{-4} моль/л) и испускания лампы проектора (2). Пунктиром выделена область спектра, соответствующая пересечению спектров поглощению ΦX и испускания лампы.

Для пористых матриц на основе МДФ-2 модифицирующий раствор должен содержать 10 об.% ИДМА и 90 об.% 1,2-ДХБ. На Рисунке 32 показаны спектры пропускания пористого полиМДФ-2 толщиной 4 мм со средним размером пор 10 мкм,

насыщенных смесями ИДМА с 1,2-ДХБ, содержащих от 5 до 17 об.% ИДМА. Видно, что наибольшая прозрачность образцов в области 400-530 нм достигается при использовании смеси с содержанием 5 об.% ИДМА.

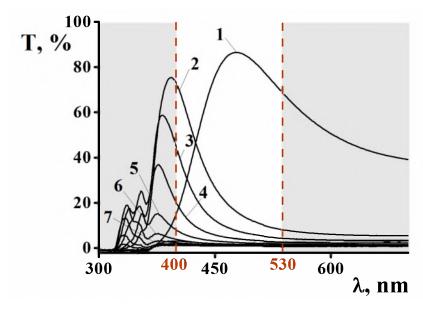


Рисунок 32. Спектры пропускания образцов пористого полиМДФ-2 h = 4 мм, насыщенных смесью ИДМА с 1,2-ДХБ с содержанием ИДМА (об.%): 1) 5; 2) 8; 3) 9; 4) 10; 5) 11; 6) 12 и 7) 13. Пунктиром выделена область спектра, соответствующая поглощению 9,10-фенантренхинона.

Для пористых матриц на основе ДМЭГ И TΓM**-**3 расчётный состав модифицирующего раствора как иммерсионной жидкости 38 об.% ИДМА и 62 об.% 1,2-ДХБ. На Рисунке 33 представлены спектры пропускания пористых образцов полиДМЭГ, толщиной 2 мм, пропитанных в смесях ИДМА и 1,2-ДХБ с содержанием ИДМА от 15 до 40 об.%. Стекло полиДМЭГ, полученное фотополимеризацией в массе, прозрачно в области 390-700 нм (Рисунок 33, кривая 1). Для образцов пористого полиДМЭГ по мере увеличения содержания ИДМА с 15 до 25 об.%. светопропускание в области 450 - 550 нм возрастает, а в области 550 - 700 нм снижается. Наибольшая прозрачность в области 400 - 550 нм достигается при использовании смеси, содержащей 25 об.% ИДМА (Рисунок 33, кривая 4). При вымачивании образцов в смеси, содержащей 40 об.% ИДМА и 60 об.% 1,2-ДХБ образцы не приобретают прозрачность в видимом диапазоне (Рисунок 33, кривая 7), хотя состав смеси близок к расчётному для иммерсионной жидкости. Аналогичная картина наблюдается и для пористых образцов полиТГМ-3 в растворах 1,2-ДХБ - ИДМА. Максимальное просветление в области 400 -530 нм наблюдается при содержании ИДМА 25 об.%. При этом максимум светопропускания смещен в область длин волн 500 нм, где находится полоса

поглощения ΦX с максимумом 520 нм, с низким коэффициентом экстинкции ($\epsilon \sim 10$ л/моль \times см 2), что делает возможным проводить инициирование реакции более равномерно по всей толщине образца.

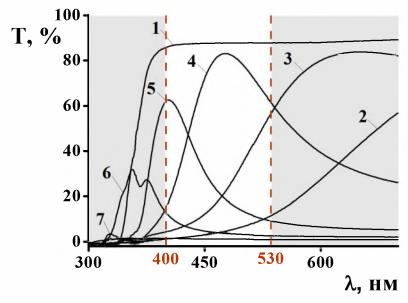


Рисунок 33. Спектры пропускания стекла полиДМЭГ (1) и пористого полиДМЭГ h = 2 мм, насыщенных смесью ИДМА с 1,2-ДХБ с содержанием ИДМА (об.%): 2) 15; 3) 20; 4) 25; 5) 30; 6) 35 и 7) 40. Пунктиром выделена область спектра, соответствующая поглощению ΦX .

Аналогичным образом были подобраны иммерсионные жидкости для проведения фотогидрофобизации пористого полиОКМ-2. Наибольшая прозрачность образцов в области 400-530 нм получена при использовании смеси 45 об.% ИДМА и 55 об.% 1,2-ДХБ.

При использовании в качестве иммерсионной жидкости смесей ИДМА и 1,2-ДХБ смещение состава иммерсионной жидкости в область больших значений $n_{\rm D}$ может быть связано с различной сорбцией ИДМА и 1,2-ДХБ полимерной матрицей. Так, сорбция 1,2-ДХБ для пористого полиМДФ-2 со средним размером пор 10 мкм равна 143 об.%, а сорбция ИДМА только 76 об.%. Превышение объёма сорбированного 1,2-ДХБ над объёмом пор говорит о том, что растворительвпитывается самой полимерной матрицей.

Гидрофобизация поверхностей пористых полимеров

Для исследования фотогидрофобизации были взяты пористые образцы, полученные в п. 2.3.1. Все исследуемые образцы до проведения гидрофобизации являлись гидрофильными и проявляли по отношению к воде сорбционные свойства. Для проведения гидрофобизации пластинку пористого полимера помещали в

спектрофотометрическую кювету заполненную модифицирующим раствором и после того как образец становился полностью прозрачным, экспонировали в течении 5, 10, 15, 30, 60 минут (Рисунок 34) при освещённости 150 кЛк. В качестве источника света использовали лампу КГМ-24-150 с фокусирующим устройством. После прививки полимерные образцы промывали ацетоном и хлороформом в аппарате Сокслета и высушивали в термошкафу при 70°С. Затем определяли угол смачивания модифицированного полимера.

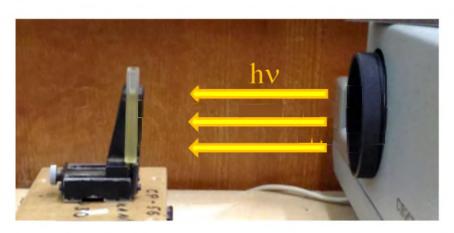


Рисунок 34. Экспонирование образца, помещённого в спектрофотометрическую кювету, заполненную модифицирующим раствором.

Для проведения однородной фотогидрофобизации по всей толщине образца необходимо обеспечить условия прохождения инициирующего излучения минимальными потерями. Интенсивность инициирующего излучения при проходжении матрицы уменьшается как вследсвтие светорассеяния, так и за счёт поглощения света фотоинициатором. Поэтому важно минимизировать концентрацию фотоинициатора, обеспечивающую эффективную модификацию полимера. На Рисунке 35 приведена зависимость краевого угла смачивания водой поверхности образца (θ) на стороне засветки от концентрации ФХ в модифицирующем растворе при различных временах экспонирования. Образец получени из ФПК состава МДФ-2 (50 мас.%) – н-октанол (50 мас.%), толщина образца = 2 мм. Из приведенных данных видно, что при $[\Phi X] = 4.8 \times 10^{-6}$ 10^{-4} моль/л прививочная полимеризация не происходит, при $[\Phi X] = 2.4 \times 10^{-3}$ моль/л эффект гидрофобизации заметен уже после 5 минут облучения ($\theta = 100^{\circ}$) и достигает максимума при облучении в течении 30 минут ($\theta = 135^{\circ}$). При увеличении концентрации ΦX до 9.6×10^{-3} моль/л и 24×10^{-3} моль/л эффект гидрофобизации наблюдается только при облучении 15 и более минут, что свидетельствует об ингибировании процесса избытком ФХ. При концетрации 48.1×10^{-3} моль/л эффект гидрофобизации наблюдается, начиная с получаса облучения, угол смачивания составляет 80° , при доведении концентрации ФХ до 96×10^{-3} моль/л гидрофобизация поверхности образца не происходит даже после часа облучения. Таким, образом, максимальный эффект гидрофобизации при наименьшем времени облучения достигается при $[\Phi X] = 2.4 \times 10^{-3}$ моль/л.

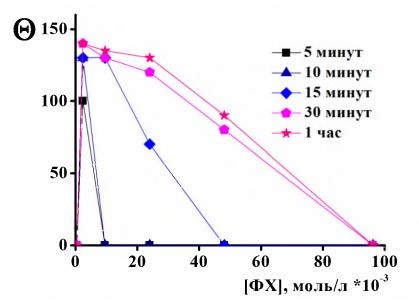


Рисунок 35. Зависимость краевого угла смачивания пористого полиМДФ-2 водой от концентрации ΦX в модифицирующем растворе при различном времени облучения полимера (мин): 1) 5; 2) 10; 3) 15; 4) 30 и 5) 60.

При небольшом времени фотогидрофобизации полимера помещённая на его поверхность капля воды через некоторое время поглощается полимером. На Рисунке 36 показана динамика изменения величины угла смачивания в течение 30 мин на поверхности фотогидрофобизированного полиМДФ-2 при различном времени облучения и $[\Phi X] = 2.4 \times 10^{-3}$ моль/л. Видно, при экспонировании 5 мин сразу после нанесения капли на поверхность полимера $\theta = 100^{\circ}$. Однако за 5 мин капля полностью впитывается в полимер. При экспонировании 10 и более мин впитывания полимером капли воды не наблюдается. Лучший результат фиксируется при облучении образца в модифицирующем растворе в течении 60 мин.

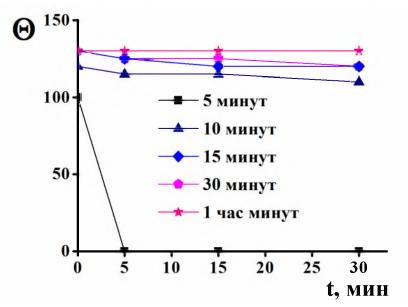


Рисунок 36. Зависимость угла смачивания функционализированного пористого полиМДФ-2 (h = 2 мм) водой от времени нахождения капли на поверхности при различном времени фотогидрофобизации (мин): 1) 5; 2) 10; 3) 15; 4) 30 и 5) 60. $[\Phi X] = 2.4 \times 10^{-3}$ моль/л. освещенность 150 кЛкс.

Облучение образцов полимера, полученных из ФПК МДФ-2 (50 мас.%) — n-октанол (50 мас.%) при концентрации ФХ 2.4×10^{-3} моль/л при освещенности 150 кЛкс с использовании светофильтров ЖС-11 и ЖС-16 приводит к аналогичному результату — увеличению угла смачивания до 135° (Рисунок 37-а).

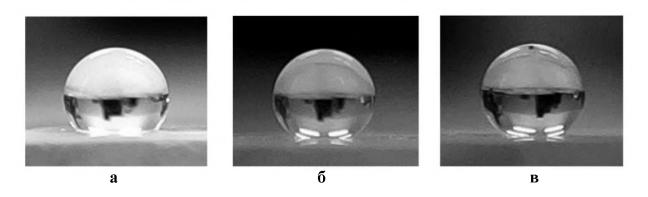


Рисунок 37. Микрофотографии капель воды на поверхности образцов из полиМДФ-2, полученных из ФПК состава МДФ-2 (50 мас.%) — n-октанол (50 мас.%) и модифицированных с использованием ИДМА (а), 1H,1H,7H-перфторгептилакрилата (б) и 2,2,3,3,3-пентафторпропилметакрилата (в) в качестве функционализирующего мономера.

При замене ИДМА на фторсодержащие мономеры 1H,1H,7H-перфторгептилакрилат и 2,2,3,3,3-пентафторпропилметакрилат их содержание в иммерсионной жидкости уменьшается до 5 об.% вследствие более низкого показателя преломления этих мономеров: $n_D = 1.342$ для 1H,1H,7H-перфторгептилакрилата и $n_D = 1.342$

1.347 для 2,2,3,3,3-пентафторпропилметакрилата. При использовании 1H,1H,7H-перфторгептилакрилата в процессе облучении образец мутнеет и полностью теряет прозрачность, по–видимому, из-за выпадения из раствора плохо растворимого фторированного полимера. Эффект гидрофобизации при $[\Phi X] = 2.4 \times 10^{-3}$ моль/л пористых образцов полиМДФ-2, полученных из ФПК состава МДФ-2 (50 мас.%) – *н*-октанол (50 мас.%), проявляется уже после 5 мин экспонирования $\theta = 150^{\circ}$ (Рисунок 37-б). При увеличении времени засветки до 10 и 60 минут угол смачивания не меняется. При использовании 2,2,3,3,3-пентафторпропилметакрилата в процессе облучении образец также мутнеет и частично теряет прозрачность. При $[\Phi X] = 2.4 \times 10^{-3}$ моль/л и 2.4×10^{-2} моль/л после 1 часа облучения образцов полиМДФ-2 в гидрофобизирующем растворе $\theta = 150^{\circ}$ (Рисунок 37-в).

На ACM изображениях образцов после фотогидрофобизации изменений не наблюдается, так же как нет увеличения массы функционализированного образца. Это означает, что на поверхности полимера образуется слой низкомолекулярного полимера (олигомера).

Известно, что смачиваемость поверхности зависит не только от её химических свойств, но и от рельефа. Гидрофобность в большей степени свойственна шероховатым поверхностям [230-232]. Причем для полимеров одного химического состава гидрофобные свойства заметно увеличиваются при переходе от гладкой поверхности к пористым структурам [233]. На Рисунке 38 представлен график зависимости угла смачивания фотогидрофобизированного образца от средного размера пор на его поверхности. При увеличении размера пор наблюдается увеличение θ с 60° для полимеров со средним размером пор 300 нм до θ = 105° для полимеров с размером пор 700 нм и θ = 135° и 148° при достижении размера пор 10 и 20 мкм, соответственно.

При механическом изменении рельефа поверхности также наблюдается увеличение угла смачивания. Так, например, для образцов полиМДФ-2 со средним размером пор 500 нм после прививки ИДМА при $[\Phi X] = 1.2 \times 10^{-5}$ моль/л $\theta = 90^{\circ}$ (Рисунок 39-а), после обработки образца абразивным материалом с размером зерна 40-50 мкм $\theta = 135^{\circ}$ (Рисунок 39-б).



Рисунок 38. Зависимость угла смачивания поверхности функционализированных пористых полимеров из полиМДФ-2 от среднего размера пор.

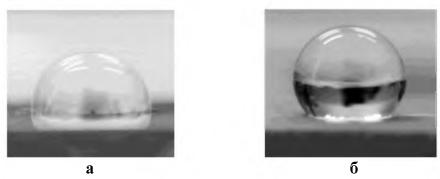


Рисунок 39. Микрофотографии капель воды на поверхности образцов полиМДФ-2 (средний размер пор 500 нм) фотогидрофобизированных с использованием ИДМА до (а) и после обработки образца абразивным материалом с размером зерна 40-50 мкм (б).

На Рисунке 40 представлены зависимости угла смачивания θ водой фотогидрофобизированных пористых образцов из полиДМЭГ и полиТГМ-3 от времени экспонирования для различных концентрации ΦX в модифицирующем растворе. Образцы толщиной 2 мм получены из $\Phi \Pi K$ ДМЭГ (50 мас.%) – n-октанол (50 мас.%) (Рисунок 40-а) и ТГМ-3 (50 мас.%) – n-октанол (50 мас.%) (Рисунок 40-б), размер пор 1-5 мкм.

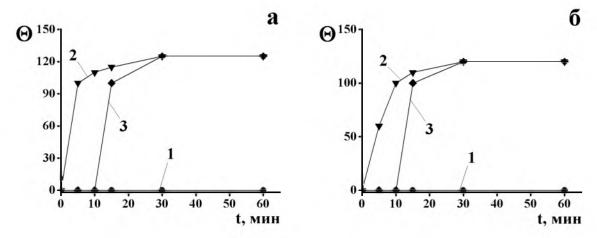


Рисунок 40. Зависимость угла смачивания водой фотогидрофобизированных пористых образцов (h = 2 мм) полиДМЭГ (a) и полиТГМ-3 (б) от времени облучения при различной концентрации ΦX в модифицирующем растворе (моль/л): 1) 8 × 10⁻⁴; 2) 2.4×10^{-3} и 3) 2.4×10^{-2} .

Облучение пористых образцов полиДМЭГ и полиТГМ-3 в фотогидрофобизирующем растворе [ФХ] = 4.8×10^{-4} моль/л при освещенности на поверхности образца, равной 100 кЛк не приводит к изменению гидрофобности образцов. При увеличении концентрации ФХ до 2.4×10^{-3} моль/л эффект гидрофобизации заметен уже через 5 мин облученния полиДМЭГ ($\theta = 100^{\circ}$) и полиТГМ-3 ($\theta = 100^{\circ}$). Эффект максимален при экспонировании образцом в течении 30 минут: $\theta = 110^{\circ}$ для полиДМЭГ и $\theta = 120^{\circ}$ для полиТГМ-3 (Рисуноки 41-а и 41-б, соответственно).



Рисунок 41. Микрофотографии капель воды на поверхности фотогидрофобизированных образцов из полиДМЭГ (а) и полиТГМ-3 (б).

При увеличении концентрации ΦX до 2.4×10^{-2} моль/л эффект фотогидрофобизации наблюдается только при облучении 15 и более минут и для полиТГМ-3 для полиДМЭГ, что свидетельствует об ингибировании процесса избытком ΦX . Максимальное значение угла смачивания достигается при облучении в течении 30 мин. При $[\Phi X] = 9.6 \times 10^{-2}$ моль/л гидрофобизация поверхности образцов не происходит даже после 60 мин экспонирования.

Облучение пористых образцов полиОКМ-2 со средним размером пор 1 мкм в течение 60 мин в фотогидрофобизирующем растворе при $[\Phi X] = 2.4 \times 10^{-3}$ и 2.4×10^{-2} моль/л приводит к гидрофобизации образцов $\theta = 90^{\circ}$. Таким образом, фотогидрофобизации в таких условиях подвергаются пористые полимеры на основе всех изученных мономеров: МДФ-2, ОКМ-2, ДМЭГ и ТГМ-3.

Сорбция воды функционализированными полимерами

Для всех фотогидрофобизированных пористых полимеров наблюдается резкое изменение сорбционных свойст по отношению к воде. Так, сорбция полимеров полиДМЭГ и полиТГМ-3 по воде изменяется после проведения модификации с 102% до 0.1% и с 153% до 0.2%, соответственно. При этом сорбция по бензолу для исходных и модифицированных образцов практически не меняется: для полиДМЭГ до модификации 108%, после модификации 110%; для полиТГМ-3 до модификации 127%, после - 131%. Из этого следует, что гидрофобизированные полимерные образцы должны избирательно сорбировать несмешивающийся с водой органический растворитель с поверхности воды. Для экспериментальной проверки этого на поверхность в воды в стакане был налит слой бензола и далее помещён пористый образец (Рисунок 42).

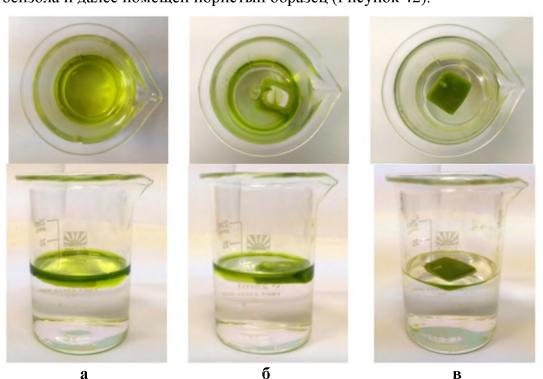


Рисунок 42. Фотографии смеси воды и бензола (подкрашенного 3,5-ди-*трем*-бутил-o-бензохиноном) до помещения туда полимера (**a**), через 15 с (**б**) и через 40 с. после помещения образца пористого полимера (**в**).

Для визуализации в бензлде предварительно был растворён 3,5-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохинон. Через 40 с весь бензол был сорбирован образцом приведены фотографии иллюстрирующие процесс.

Избирательная фотолитическая гидрофобизация поверхности и объёма пористых монолитов

Возможность осуществления фотогидрофобизации позволяет использовать данный подход для создания «узора» (pattern) гидрофильных / гидрофобных областей на поверхности и в объёме толстых пористых материалов. Инициирование видимым излучением делает возможным применение для фотогидрофобизации пористого материала стандартной проекционной аппаратуры и виртуальных фотошаблонов, полученных на компьютере с помощью графического редактора. В качестве первого эксперимента был использован фотошаблон маски, закрывающей половину светового поля проектора. Пластина пористого полиДМЭГ толщиной 4 мм помещалась в спектрофотометрическую кювету h = 5 мм, заполненную модифицирующим раствором. После пропитки образца он экспонировался в течение 60 мин таким образом, что одна половина образца облучалась, а вторая оставалась в «чёрной» области светового поля проектора. Далее образец промывался, высушивался и помещался в водный раствор тиоцианата железа(III). На Рисунке 43 приведена фотография разрезанного пополам образца. Необлучённая часть образца окрасилась использованным водорастворимым красителем. Облучённая часть образца не окрасилась, т.к. полимер в этой части стал гидрофобным. О его гидрофобизации свидетельствует и вид капли водного раствора тиоцианата железа(III), нанесённой на поверхность неокрашенной части образца. Видно, что облучённая часть образца подверглась гидрофобизации на всю толщину с чёткой границей между гидрофильной и фотогидрофобизированной частями образца.

На Рисунке 44-а представлена фотография образца полиТГМ-3, толщиной 2 мм, в кювете сразу после облучения в течении 30 мин через фотошаблон в форме восьмиконечной звезды с толщиной луча 1 мм. Видно, что облученная область полимера стала непрозрачной. На Рисунке 44-б представлены фотографии этого же образца после промывки в хлороформе, высушивания и последующего вымачивания в водном растворе тиоцианата железа(III). Как и в предыдущем эксперименте облученная часть образца не окрашивается раствором тиоцианата железа(III), то есть, является гидрофобной, при этом форма данной области на образце точно повторяет узор

фотошаблона. На срезе полимера видно, что функционализация проходит по всей толщине образца (Рисунок 44-в).

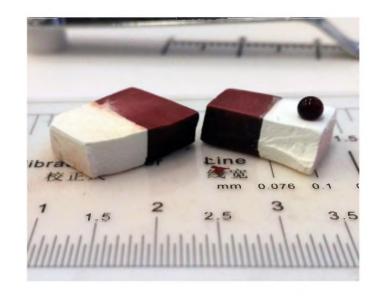


Рисунок 43. Разрезанный образец полиДМЭГ толщиной 4 мм экспонированный через маску, затеняющую половину образца ($[\Phi X] = 2.4 \times 10^{-2}$ моль/л, проектор BenQ MP622c, I = 100 кЛк, 60 мин) и пропитанный в водном растворе тиоцианата железа(III).

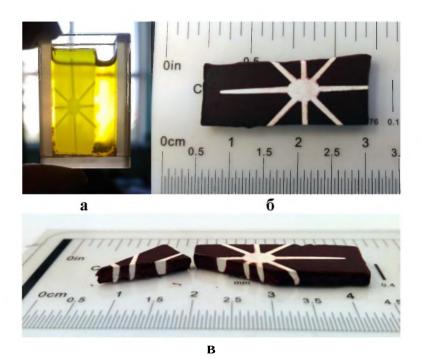


Рисунок 44. Фотогидрофобизация образца полиТГМ-3 толщиной 2 мм: (а) после экспонирования через маску в иммерсионной жидкости состава 1,2-ДХБ (75 об.%) – ИДМА (25 об.%), $[\Phi X] = 2.4 \times 10^{-3}$ моль/л (проектор BenQ MP622c, I = 100 кЛк, 30 мин); (б) после пропитки в водном растворе тиоцианата железа(III); (в) разрезанный образец.

При засветке через такой же фотошаблон образца толщиной 4 мм (Рисунок 45-а) наблюдаются различия между размерами гидрофобной области на фронтальной и обратной по свету сторонах образца (Рисунок 45-б).



Рисунок 45. Образец полиДМЭГ толщиной 4 мм после экспонирования через маску «звезда» в иммерсионной жидкости состава 1,2-ДХБ (76 об.%) – ИДМА (24 об.%), $[\Phi X] = 2.4 \times 10^{-2}$ моль/л (проектор BenQ MP622c, I = 100 кЛк, 60 мин) и пропитки в водном растворе тиоцианата железа(III): (*a*) разрезанный образец; (*б*) срез образца.

Ширина гидрофобной зоны на обратной стороне образца больше, чем на фронтальной. Таким образом, по мере увеличения толщины образца, в котором протекает процесс постмодификации, разрешающая способность данного метода падает. Это может быть обусловлено как расхождением луча (оптические причины) проектора, так и рассеянием света в области полимеризации.

Для определения разрешающей способности метода был выполнен эксперимент на установке, состоящей из DLP проектора с дополнительной системой линз (см. экспериментальная часть). Для проведения эксперимента пористый образец помещали в кювету с раствором для гидрофобизации, и после пропитывания экспонировали 30 минут через фотошаблон, состоящий из чередующихся темных и светлых полос различной ширины. На Рисунке 46 приведены фотографии образцов, полученных экспонированием через фотошаблоны с шириной полос 150 (Рисунок 46-б), 100 (Рисунок 46-в), 50 (Рисунок 46-г) и 30 (Рисунок 46-д) мкм и обработанных водным раствором бриллиантового зеленого.

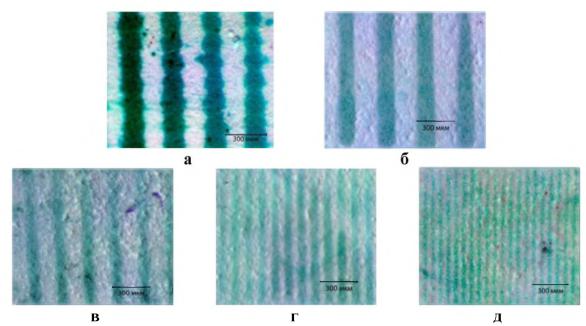


Рисунок 46. Фотографии образцов, полученных экспонированием через фотошаблоны с чередующимися освещенными и темными полосами с шириной полос 150 (а, б), 100 (в), 50 (г) и 30 (д) мкм и обработанных водным раствором бриллиантового зеленого.

Образец на Рисунке 46-а получен с помощью проектора без дополнительных устройств. Видно, что, использование системы линз приводит к существенному уменьшению размывания полос на поверхности полимера. Минимальная ширина гидрофобизированной области, которая была получена с использование специальной оптической схемы в таких условиях составила 30 мкм.

Глава 3. Экспериментальная часть

Реагенты

Растворители (метанол, н-бутанол, н-гексанол, н-октанол, ТГФ, бензол, толуол, диэтиловый эфир) очищали по известным методикам [234]. Ацетонитрил, хлороформ, ацетон и 1,2-дихлорбензол использовали без дополнительной очистки. *n*-Метил-*N*,*N*-(«Aldrich») И N, N-диметиланилин («Aldrich») диметиланилин очищали переконденсацией при пониженном давлении, диэтилэтаноламин очищали перегонкой над щелочью. *n*-Формил-*N*,*N*-диметиланилин («Aldrich») очищали перекристаллизацией из гексана. 9,10-Фенантренхинон (ФХ) («Aldrich») использовали без дополнительной очистки. 3,6-Ди-трет-бутил-о-бензохинон и 2,5-ди-трет-бутил-3,4-диоксициклогекса-1,5-диенил метакрилат и его полимер синтезировали по ранее описанным методикам [13]. Олигоэфиракрилаты α-метакрилоил-ω-метакрилоил-диэтиленгликольоксиолиг(диэтиленгликольфталат) (МДФ-2) (ФГУП НИИ Полимеров, Россия), а, ω-бис-(метакрилоилоксиэтилен-оксикарбонилокси)этиленоксиэтилен (ОКМ-2) (ООО «Репер-НН»), диметакрилат триэтиленгликоля (ТГМ-3) (ООО «Репер-НН») очищали от ингибитора по стандартной методике [53]. Диметакрилат этиленгликоля (ДМЭГ) полиэтиленгликоля-550 (ДМПЭГ-550) («Aldrich»), диметакрилат («Aldrich»), монометакрилат этиленгликоля (ГЭМА) («Aldrich»), изо-децилметакрилат (ИДМА) 2,2,3,3,3-пентафторпропилметакрилат («P&M-Invest»), («Aldrich»), 1H,1H,7Hперфторгептилакрилат («Р&M-Invest») и трифенилсурьму («Aldrich») использовали без Инициатор 2,2'-азобис[2-метилпропаннитрил] предварительной очистки. (ДАК) («Реахим») очищали перекристаллизацией из этанола.

Методы исследования

ЯМР спектроскопия: 1Н ЯМР и 13С ЯМР спектры регистрировали на спектрометрах Bruker Advance DPX-200. Для регистрации спектров ЯМР использовали CDCl₃. ИК-спектроскопия: ИК спектры в области 400-4000 см⁻¹ регистрировали на спектрометре с Фурье-преобразователем "Specord M-80". УФ- и видимая спектроскопия: электронные спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре "СФ-56" (ЛОМО-Спектр) при комнатной температуре.

Поверхность полученных полимерных образцов анализировали методом атомносиловой микроскопии (ACM) на микроскопах "HT-MДТ" Smena-A и Solver P47. Сканирование проводили в полуконтактном режиме. Диапазон анализируемых масштабов при этом варьировался от сотен нанометров до десятков микрон. Характерный средний размер неоднородностей полимерных структур находили из автокорреляционной функции пространственного распределения рельефа, полученного методом АСМ, как ширину функции автокорреляции.

Фотографии поверхности полимеров были сделаны с помощью оптического микроскопа Levenhuk D870T.

Углы смачивания определяли методом лежащей капли, используя микроскоп Levenhuk DTX 90. Объем капли – 6 мкм. Для обработки изображений использовали программное обеспечение ImageJ с плагином DropSnake.

Определение площади удельной поверхности синтезированных образцов ($S_{yд.}$) проводили хроматографическим методом по тепловой десорбции азота на газометре ГХ-1 (Россия) в рамках метода БЭТ. В качестве эталона использовали коммерческий силохром С-80 с известной удельной поверхностью 80 м²/г. Эксперимент проводили не менее трех раз для каждого из трех различных значений относительных давлений азота в азотно-гелиевой смеси и вычисляли $S_{yд.}$ для каждого образца.

Синтез 2-(2,5-дитретбутил-3,4-дигидроксибензил)этил метакрилата (Н2-ХМ)

Раствор ХМ (150 мг, 0.43 ммоль) в ТГФ, содержащий p-CH₃-DMA (0,218 мл, 1.72 ммоль, 4 экв.), облучали на воздухе светом лампы КГМ-24-150 с фокусирующим устройством при освещённости 16 кЛк до образования бледно-жёлтого раствора. После удаления ТГФ и перекристаллизации из гексана H2-XM был получен в виде белого порошка. Т. пл. 73-74°С. Найдено (%): С 68.72, Н 8.27, $C_{20}O_{5}H_{29}$. Вычислено (%): С 68.77, Н 8.31, О 22.92. ¹H ЯМР(200 МГц, CDCl₃, δ , м.д.): 1.39 и 1.53 (с, оба 9H; t-Bu), 1.96 (с, 3H; CH₃), 4.16 (т, J = 4.6 Hz, 2H; CH₂-O), 4.52 (т, J = 4.6 Hz, 2H, CH₂-O), 5.28 (ш.с., 1H;-OH), 5.58 (с., 1H; H-CH=), 5.93 (ш.с., 1H; -OH), 6.16 (с, 1H; H-CH=), 6.37 (с, 1H; C(q)-H). ¹³C ЯМР (50 МГц, CDCl₃, δ , м.д.): 18.23 (CH₃), 29.64 и 31.54 (CH₃, t-Bu), 34.34 и 36.22 (С, t-Bu), 63.40 и 66.95 (CH₂-O), 125.96 и 136.11 (CH₂=C), 129.96 (C-H), 136.11, 149.77, 162.03, 167.41 (OC=O), C-OH). ИК-спектр (вазелиновое масло, v/см-1): 712, 731, 762, 789, 814, 867, 908, 947, 971, 1015, 1040, 1101, 1168, 1248, 1297, 1411, 1455, 1488, 1560, 1634, 1714, 3449.

Синтез молибденового комплекса

2-(2,5-дитретбутил-3,4-дигидроксибензил)этил метакрилата

Молибденовый комплекс был синтезирован перемешиванием раствора H2-XM в ТГФ с водным раствором (NH₄)₂MoO₄. Темно-коричневое твердое вещество. ¹H ЯМР (200 MHz, CDCl₃, δ , ppm): 1.26 и 1.37 (c, оба 9H; t-Bu), 1.96 (c, 3H; CH₃), 3.87 (т, J = 4.6 Hz, 2H; CH₂-O), 4.30 (т, J = 4.6 Hz, 2H, CH₂-O), 5.60 (c, 1H; H-CH=), 6.14 (c, 1H; H-CH=), 6.39 (c, 1H; C(q)-H). ИК-спектр (вазелиновое масло, ν /см-1): 499, 599, 646, 728, 817, 908, 944, 999, 1098, 1165, 1253, 1297, 1319, 1366, 1455, 1640, 1723, 3330.

Синтез ванадиевого и железного комплексов 2-(2,5-дитретбутил-3,4-дигидроксибензил)этил метакрилата

Комплексы металлов c продуктами фотовосстановления XMобработкой облучённых толуольных растворов ХМ с водными растворами аммонийных солей NH_4VO_3 и $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2$. Для этого растворы XM или поли-XM в $T\Gamma\Phi$, содержащие DMA (2.9×10^{-2} моль/л), облучали на воздухе светом лампы КГМ-24-150 с фокусирующим устройством при освещённости 15 кЛк и далее встряхивали с водными растворами солей до окрашивания органической фазы в темно-коричневый цвет. Образование соответствующих металлокомплексов фиксировали спектрофотометрически

Синтез поли-2-(2,5-ди-трет-бутил-3,4-дигидроксибензил)этил метакрилата (поли-Н2-ХМ)

Поли-ХМ (150 мг) обрабатывали раствором $N_2H_4\times H_2O$ в ТГФ до образования бледно-желтого раствора. Поли-Н2-ХМ был получен после удаления ТГФ в виде бледно-желтого твердого вещества. После перекристаллизации из гексана поли-Н2-ХМ был получен в виде белого порошка. 1H ЯМР (200 MHz, CDCl₃, δ , м.д.) 1.35 and 1.46 (c, оба 9H; t-Bu), 1.95 (c, 3H; CH₃), 3.84 – 4.46 (4H; CH₂-O), 5.42 (ш. с., 1H; H-CH=), 5.95 (ш. с., 1H; H-CH=), 6.33 (c, 1H; C(q)-H). ИК-спектр (вазелиновое масло, v/см-1): 971, 1098, 1154, 1189, 1245, 1377, 1410, 1460, 1725, 3457, 3631.

Синтез молибденового комплекса

поли-2-(2,5-ди-трет-бутил-3,4-дигидроксибензил)этил метакрилата

Раствор поли-H2-XM (100 мг) в ТГФ обработали водным раствором $(NH_4)_2MoO_4$. Молибденовый комплекс поликатехола был получен в виде темного осадка, не

растворимого в органических растворителях. ИК-спектр (вазелиновое масло, v/cм-1): = 723, 853, 908, 996, 1154, 1264, 1377, 1460, 1723.

Получение непористых пленочных сополимеров ХМ

Плёнки сополимеров XM получали заливкой композиций, состава ДМПЭГ-550 — ГЭМА и ОКМ-2 — ГЭМА в соотношении 1:1 с добавкой 1.6 мас.% XM и 1 мас.% ДАК в форму, состоящую из двух силикатных стёкол с тефлоновой прокладкой между ними толщиной 200 мкм и последующим прогреванием формы. Форму с композицией состава ДМПЭГ-550 — ГЭМА — XM прогревали при $T = 70^{\circ}$ C в течение 20 часов. Форму с композицией состава ОКМ-2 — ГЭМА — XM прогревали при $T = 90^{\circ}$ C в течение 7 часов.

Получение непористых пленочных металлсодержащих полимеров

Для получения пирокатехиновых фрагментов в объёме полимера полимерные плёнки помещали в спектрофотометрическую кювету l = 0,1 см, заполняли её раствором p-CH₃-DMA в ТГФ (2.9 \times 10⁻² моль/л) и облучали на воздухе светом лампы КГМ-24-150 освещённостью 15 кЛк до полного обесцвечивания. Для получения комплексов указанных металлов в сополимерах облученную плёнку помещали в водный раствор соли $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ NH_4VO_3 или $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2$ на 1 час. Для изучения зависимости концентрации металлокомплекса от времени выдерживания в растворе проэкспонированную пленку помещали в растворе молибдата аммония на 10, 20 и 30 мин. Для изучения зависимости концентрации образующегося комплекса интенсивности актиничного излучения пленку облучали через фотошаблон, состоящий из нескольких «окон». Интенсивность актиничного излучения, проходящего через каждое «окно» шаблона в долях от освещенности увеличивли в следующей последовательности: 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0. Облучённую плёнку помещали в водный час. Образование соответствующих раствор соли металлокомплексов регистрировали спектрофотометрически

Для получения биметаллического полимера плёнку облучали в течение времени, необходимого для фотовосстановления половины o-бензохиноновых фрагментов. Затем её обрабатывали в водном растворе соли молибдата аммония в течение 1 часа. После этого пленку помещали в деаэрированный раствор Ph_3Sb в $T\Gamma\Phi$ и далее выдерживали на воздухе. Сопровождающие прохождение реакций изменения окраски пленки регистрировали спектрофотометрически.

Получение пористых полимерных матриц

Пористую матрицу получали фотоинициируемой полимеризацией композиции в форме. Фотополимеризующуюся композицию готовили растворением инициаторов в порообразующего смеси диметакрилового мономера И агента диметакрилового мономера, монометакрилового мономера ГЭМА и порообразующего агента. Для проведения радикальной полимеризации использовали 9,10-фенантренхинон фотоинициирующую 3,6-ди-трет-бутил-о-бензохинон N,Nсистему диметилэтаноламин (для получения серии пористых сополимеров ОКМ-2 – ГЭМА). В качестве источника света использовали проектор BenQMP622c. Жидкую формы, образованной двумя силикатными стеклами помещали в полость демпфирующей прокладкой между ними толщиной 0.2, 1.5, 2, или 4 мм. Инициирование осуществляли рассеянным полихроматическим светом, освещенность составляла 50 кЛк, время полимеризации 60 мин с последующей досветкой и термодополимеризацией получения твердого образца. Непрореагировавшие компоненты композиции вымывали из полимерного образца изопропиловым спиртом в аппарате Сокслета, после чего образец сушили в вакууме при 60°C.

Определение сорбционной способности полимеров

Сорбционную способность пористых полимерных матриц по отношению к дистиллированной воде и бензолу определяли гравиметрически по изменению массы полимера при выдерживании его в сорбируемой жидкости до достижения постоянной массы. Сорбционную способность N вычисляли как отношение объема сорбированной жидкости (Vcopб.) к объему пор в полимере (Vпop):

$$N = V_{\text{cop6.}} / V_{\text{пор.}} = ((m_{\text{пол.}} - m_{\text{пол.0}}) / \rho_{\text{cop6.}}) / ((\omega_{\text{п.аг}} \times m_{\text{пол.0}}) / (\rho_{\text{п.аг.}} \times (1 - \omega_{\text{п.аг.}})),$$

где $m_{\text{пол.0}}$ – масса полимера до погружения в сорбируемую жидкость; $m_{\text{пол.}}$ – масса полимера, насыщенного сорбируемой жидкостью; $\rho_{\text{сорб.}}$ и $\rho_{\text{п.аг.}}$ – плотности сорбируемой жидкости и порообразующего агента соответственно; $\omega_{\text{п.аг.}}$ – массовая доля порообразующего агента в ФПК. За объем пор в полимере принимали объем порообразующего агента, введенного в ФПК до начала полимеризации.

Получение монолитных пористых полимеров с поверхностью пор, ϕ ункционализированной o-бензохиноновыми фрагментами

Раствор для модификации готовили следующим образом: в 10 мл ацетонитрила добавляли 600 мг 3,6-БХ и 6 мг КОН и нагревали при перемешивании до 45°С в течение 15 минут. В полученный раствор помещали пористый образец и термостатировали при 45°С в течение 24 часов. Далее образец промывали диэтиловым эфиром в аппарате Сокслета до полного обесцвечивания эфира и сушили в вакууме при температуре 60°С. Электронные спектры поглощения образцов, пропитанных толуолом, регистрировали на спектрофотометре СФ-56 (LOMO-spectrum) при комнатной температуре.

Получение сурьмасодержащих монолитных пористых полимеров

Реакцию проводили под вакуумом: к дегазированному полимеру приливали дегазированный раствор избытка SbPh₃ в ТГФ. Выдерживали 1 час, после чего полимер промывали диэтиловым эфиром и высушивали. Деоксигенирование проводили нагреванием образца до температуры 90°С в атмосфере аргона с последующим вакуумированием. Образование и разрушение спироэндопероксида детектировали спектрофотометрически по изменению интенсивности полосы поглощения, соответствующей спироэндопероксиду сурьмы $\lambda_{\text{макс}} = 390$ нм [7, 8].

Подбор иммерсионной жидкости для проведения спектрофотометрических исследований и гидрофобизации

Для подбора иммерсионной жидкости пористые образцы помещали в кювету с растворителем или смесью растворителей и после насыщения образца регистрировали спектры пропускания. Растворитель подбирали исходя из показателя преломления пористого образца. В случае смеси жидкостей их соотношение подбирали исходя из показателя преломления пористого образца в соответствии с законом аддитивности показателей преломления.

Кинетические исследования

Кинетические исследования реакции фотовосстановления *о*-хиноновых фрагментов в растворе, привитом слое и в сополимерной матрице проводили спектрофотометрически по убыли полосы поглощения *о*-хиноновых фрагментов в синей области спектра. В качестве источника излучения использовали лампу КГМ-24-150 с фокусирующим устройством при освещённости 15 кЛк. Определение эффективных

констант проводили на воздухе. Эффективную константу скорости фотореакций o-хиноновых фрагментов (k_H) определяли по тангенсу угла наклона прямолинейного участка зависимости $\ln([Q_0]/[Q_t]) - \tau$, где τ – время облучения раствора, $[Q_0]$ – концентрация o-хиноновых фрагментов в начальный момент времени, $[Q_t]$ – концентрация o-хиноновых фрагментов в момент времени t. Изменение концентрации хинона выражалось через изменение оптической плотности с использованием уравнения Бугера-Ламберта-Бера.

Растворы XM и поли-XM (концентрация хиноновых фрагментов $[Q] = 4.6 \times 10^{-4}$ моль/л) и растворы XM и поли-XM (концентрация хиноновых фрагментов $[Q] = 4.6 \times 10^{-4}$ моль/л) в присутствие амина (2.5-1000-кратный избыток) в смеси $T\Gamma\Phi:1,2$ -ДXБ =2:3 (по объёму) экспонировали в спектрофотометрической кювете l=1.0 см. Для исследования реакции фотовосстановления o-бензохиноновых фрагментов в объёме полимера полимерные плёнки пористый полимерный образец толщиной 0.2 мм помещали в спектрофотометрическую кювету l=1 мм, заполненную раствором амина (2.5-100-кратный избыток по отношению к концентрации o-бензохиноновых фрагментов) в смеси $T\Gamma\Phi:1,2$ -ДXБ =2:3 (по объёму) и экспонировали после того как образец становился полностью прозрачным. Облучение проводили светом $\lambda \geq 500$ нм, используя для этого светофильтр ЖС-16.

Растворы ΦX ([ΦX] = 1.44×10^{-3} моль/л) в бензоле, в смеси бензол - 1,2-ДХБ в соотношении 2 : 3 (по объёму), в бензоле в присутствии ИДМА или МДФ-2 в мольном соотношении 1 : 50 экспонировали в спектрофотометрической кювете l=3 мм.

Для исследования кинетики реакции фотовосстановления ΦX в полимерных матрицах пористый полимерный образец толщиной 2 мм помещали в спектрофотометрическую кювету l=3 мм, заполненную раствором ΦX ([ΦX] = 1.44 × 10^{-3} моль/л) в смеси бензол : 1,2-ДХБ в следующих соотношениях: 60 об.% бензола и 40 об.% 1,2-ДХБ для образцов полиДМЭГ и полиТГМ-3, 90 об.% бензола и 10 об.% 1,2-ДХБ для полиОКМ-2, 65 об.% бензола и 35 об.% 1,2-ДХБ для полиМДФ-2). После того как полимер становился полностью прозрачным, кювету с полимером экспонировали без светофильтра.

Гидрофобизация поверхности пор пористого монолитного полимера

Для проведения гидрофобизации пористых полимерных образцов сначала готовили раствор гидрофобизирующего мономера и ΦX ([ΦX] = 4.8×10^{-4} , 2.4×10^{-3} ,

 9.6×10^{-3} , 2.4×10^{-2} , $4,81 \times 10^{-2}$ моль/л). Для проведения эксперимента пластинку пористого полимера h=1.5 или 4 мм помещали в спектрофотометрическую кювету l=3 или 5 мм, заполненную раствором для прививки и, после того как образец становился полностью прозрачным, экспонировали при освещённости 150 кЛк. В качестве источника света использовали проектор BenQMP622c. Время облучения составляло 5, 10, 15, 30 и 60 минут. После прививки полимерные образцы промывали ацетоном и хлороформом в аппарате Сокслета и высушивали в термошкафу при 70° C, после чего определяли краевой угол смачивания водой модифицированного полимера.

Проведение локальной фотогидрофобизации пористых монолитов

Для получения пористых монолитов с фотогидрофобизированными участками образцы толщиной 2 или 4 мм помещали в кювету l=3 или 5 мм, соответственно, заполненную раствором для прививки, и после пропитывания экспонировали 30 минут через полученный на компьютере фотошаблон проектором BenQMP622c. После облучения образец промывали и высушивали, как описано выше. Для визуализации полученного результата фотогидрофобизированный образец помещали в водный раствор бриллиантового зеленого или водный раствор тиоцианата железа(III). При этом неэкспонированные (гидрофильные) участки окрашивались в зеленый цвет при использовании раствора бриллиантового зеленого или в красный цвет при использовании раствора тиоцианата железа(III), а экспонированные (гидрофобные) оставались белыми. Фотографии поверхности обработанных таким образом полимеров были сделаны с помощью оптического микроскопа D870T (Levenhuk, Китай).

Определение разрешающей способности пористых монолитных материалов при их локальной фотогидрофобизации

Для определения разрешающей способности пористых полимерных монолитов при их локальной фотогидрофобизации эксперимент проводили на установке, приведённой на Рисунке 47. DLP проектор (1) формирует изображение размером 100 на 56 мм графического рисунка, полученного на компьютере (чередующиеся темные и светлые полосы заданной ширины) в плоскости конденсорной линзы (2), которая концентрирует излучение в апертуре объектива (3). Использованый репродукционный объектив OPM-31 имеет фокусное расстояние 32 мм и обеспечивает разрешение по полю изображения 5×5 мм не хуже 900 лин/мм. Такой объектив создает изображение,

уменьшенное в 18 раз относительно первичного изображения проектора в облучаемой плоскости. Настройку на резкость проводили микроскопом с цифровой камерой, предметная плоскость которого совмещена с плоскостью поверхности образца.

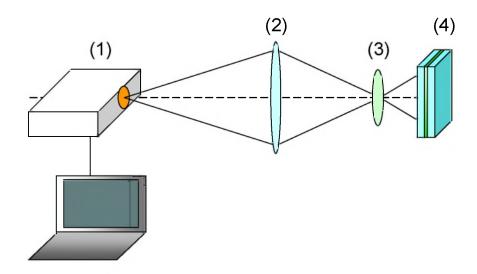


Рисунок 47. Схематичное изображение экспериментальной установки для формирования микроизображений в слое ФПК.

Образец толщиной 2 мм помещали в кювету l=3 мм с раствором для гидрофобизации и после пропитывания экспонировали 1 час через компьютерный фотошаблон с использованием указанной установки. Далее образец промывали, высушивали и для визуализации полученного результата помещали в водный раствор 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 о-хинон амин) получены пористые полимерные монолиты функционализированные алкоксигруппами. Из них синтезированы полимеры с о-хиноновыми фрагментами на поверхности пор и далее с комплексами катехолата трифенилсурьмы. Материал количественно и обратимо присоединяет кислород. Скорость абсорбции О2 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-диметаиланилинов эффективная константа скорости фотовосстановления $k_{\rm H}$ 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 пленку сополимеров хинонметакрилата за счёт реакции фотовосстановления *о*-хинонового фрагмента введены Mo(VI), Fe(II), V(V). Получены молибденсодержащие полимерные плёнки, в которых содержание металлокомплекса определяется степенью фотовосстановления *о*-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 θ = 135°. При использовании фторированных метакрилатов θ = 150°. В пористом материале с использованием стандартной проекционной аппаратуры сформировна «решётка» с минимальной шириной гидрофобного и гидрофильного участков 30 мкм.

Список сокращений и условных обозначений

3,6-БX – 3,6-ди-*трет*-бутил-o-бензохинон

ГМА – глицидилметакрилат

ГЭМА – 2-гидроксиэтилметакрилат

ДАК – динитрил азоизомасляной кислоты

ДВБ – дивинилбензол

ДМПЭГ – диметакрилат полиэтиленгликоля

ДМЭГ – диметакрилат этиленгликоля

1,2-ДХБ – 1,2-дихлорбензол

ИДМА – u30-децилметакрилат

 $MД\Phi$ -2 — α -метакрилоил- ω -метакрилоил-диэтиленгликольокси-

олиго(диэтиленгликольфталат)

 $OKM-2 - \alpha, \omega$ -бис-(метакрилоилоксиэтилен-оксикарбонилокси)этиленоксиэтилен

ТГМ-2 – диметакрилат триэтиленгликоля

ТГФ – тетрогидрофуран

ФПК – фотополимеризующаяся композиция

 $\Phi X - 9,10$ -фенантренхинон

ХМ – 2,5-ди-трет-бутил-3,4-диоксициклогекса-1,5-диенил метакрилат

поли-ХМ – полимер ХМ

DMA - N, N-диметиланилин

p-CH₃-DMA – n-метил-N,N-диметиланилин

p-H(O)C-DMA – n-формил-N,N-диметиланилин

polyHIPEs - полимеризация высококонцентрированных эмульсий

Список литературы

- 1. Kharisov, B. I. Review: coordination chemistry of o-quinone complexes / B. I. Kharisov, M.
- A. Méndez-Rojas, A. D. Garnovskii, E. P. Ivakhnenko, U. Ortiz-Méndez // Journal of Coordination Chemistry. 2002. V. 55. № 7. P. 745-770.
- 2. Piskunov, A. V. The synthetic aspects in *o*-quinonato and *o*-iminoquinonato coordination chemistry of non-transition metals / A. V. Piskunov, A. I. Poddel'sky // Global Journal og Inorganic Chemistry. 2011. V. 2. P. 110-149.
- 3. Dei, A. Quinonoid metal complexes: toward molecular switches / A. Dei, D. Gatteschi, C. Sangregorio, L. Sorace // Accounts of chemical research. 2004. V. 37. № 11. P. 827-835
- 4. Tezgerevska, T. Valence tautomerism in metal complexes: Stimulated and reversible intramolecular electron transfer between metal centers and organic ligands / T. Tezgerevska, K. G. Alley, C. Boskovic // Coordination Chemistry Reviews. 2014. V. 268. P. 23-40.
- 5. Kaim, W. The chemistry and biochemistry of the copper–radical interaction / W. Kaim // Dalton Transactions 2003. V. № 5. P. 761-768.
- 6. Абакумов, Г. А. Индуцированный замещением лигандов внутримолекулярный перенос электрона в комплексах меди / Г. А. Абакумов, И. Черкасов, А. Лобанов // Доклады АН СССР. 1982. Т. 266. С. 361-363.
- 7. Cherkasov, V. K. Triphenylantimony(v) Catecholates and o–Amidophenolates: Reversible Binding of Molecular Oxygen / V. K. Cherkasov, G. A. Abakumov, E. V. Grunova, A. I. Poddel'sky, G. K. Fukin, E. V. Baranov, Y. V. Kurskii, L. G. Abakumova // Chemistry A European Journal. 2006. V. 12. № 14. P. 3916-3927.
- 8. Abakumov, G. A. Reversible Binding of Dioxygen by a Non-Transition-Metal Complex / G. A. Abakumov, A. I. Poddel'sky, E. V. Grunova, V. K. Cherkasov, G. K. Fukin, Y. A. Kurskii, L. G. Abakumova // Angewandte Chemie International Edition. − 2005. − V. 44. − № 18. − P. 2767-2771.
- 9. Ikeda, A. O_2 activation and external substrate oxidation capability of a Co(II)-semiquinonato complex / A. Ikeda, K. Hoshino, H. Komatsuzaki, M. Satoh, J. Nakazawa, S. Hikichi // New Journal of Chemistry. $-2013. V. 37. N_2 8. P. 2377-2383$.
- 10. Bianchini, C. A novel oxygen–carrying and activating system of rhodium(III). Oxidation and oxygenation reactions of 3,5-di-*tert*-butylcatechol catalyzed by a rhodium(III) cathecolate

- through its (.eta.1-superoxo)(.eta.2-semiquinonato)rhodium(III) complex / C. Bianchini, P. Frediani, F. Laschi, A. Meli, F. Vizza, P. Zanello // Inorganic Chemistry. − 1990. − V. 29. − № 18. − P. 3402-3409.
- 11. Barbaro, P. Chemoselective oxidation of 3,5-di-*tert*-butylcatechol by molecular oxygen. Catalysis by an iridium(III) catecholate through its dioxygen adduct / P. Barbaro, C. Bianchini, P. Frediani, A. Meli, F. Vizza // Inorganic Chemistry. − 1992. − V. 31. − № 8. − P. 1523-1529.
- 12. Поддельский, А. И. Новые инертные по отношению к молекулярному кислороду пирокатехиновые комплексы трифенилсурьму (V) на основе *о*-хинонов с электроноакцепторными группами / А. И. Поддельский, Ю. А. Курский, И. Т. Берберова, В. К. Черкасов, Г. А. Абакумов // Известия Академии Наук Серия Химическая. 2009. Т. 3. С. 520-525.
- 13. Arsenyev, M. V. New poly-*o*-quinonemethacrylate and its dioxygen-active antimony-containing polymer / M. V. Arsenyev, M. P. Shurygina, A. I. Poddel'sky, N. O. Druzhkov, S. A. Chesnokov, G. K. Fukin, V. K. Cherkasov, G. A. Abakumov // Journal of Polymer Research. 2013. V. 20. № 3. P. 98.
- 14. Bruce, J. M. Light-induced reactions of quinones / J. M. Bruce // Quarterly Reviews, Chemical Society 1967. V. 21. № 3. P. 405-428.
- 15. Hiroshi, M. Femtosecond-picosecond laser photolysis studies on photoreduction process of excited benzophenone with *N*,*N*-*d*imethylaniline in acetonitrile solution / M. Hiroshi, M. Kazuhiro, K. Kenji, M. Noboru // Bulletin of the Chemical Society of Japan. − 1990. − V. 63. − № 12. − P. 3385-3397.
- 16. Devadoss, C. Picosecond and nanosecond studies of the photoreduction of benzophenone by N,N-diethylaniline and triethylamine / C. Devadoss, R. W. Fessenden // The Journal of Physical Chemistry. 1991. V. 95. N 19. P. 7253-7260.
- 17. Peters, K. S. Role of contact and solvent-separated radical ion pairs in the diffusional quenching of trans-stilbene excited singlet state by fumaronitrile / K. S. Peters, J. Lee // The Journal of Physical Chemistry. 1992. V. 96. \mathbb{N}_{2} 22. P. 8941-8945.
- 18. Dreyer, J. Picosecond dynamics of intermolecular proton and deuteron transfer between benzophenone and N,N-dimethylaniline / J. Dreyer, K. S. Peters // The Journal of Physical Chemistry. 1996. V. 100. N 50. P. 19412-19416.

- 19. Tarasyuk, A. Y. New intermediates in the reaction of benzophenone photoreduction by hydrogen donors / A. Y. Tarasyuk, V. M. Granchak, I. I. Dilung // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. − 1995. − V. 85. − № 1. − P. 39-51.
- 20. Peters, K. S. A picosecond kinetic study of nonadiabatic proton transfer within the contact radical ion pair of substituted benzophenones/N, N-diethylaniline / K. S. Peters, A. Cashin, P. Timbers // Journal of American Chemical Society. -2000. V. 122. N 1. P. 107-113.
- 21. Chesnokov, S. A. Influence of *o*-benzoquinone nature on initiation of radical polymerization by the *o*-benzoquinone *tert*-amine system / S. A. Chesnokov, V. K. Cherkasov, G. A. Abakumov, O. N. Mamysheva, Y. V. Chechet, V. I. Nevodchikov // Russian Chemical Bulletin 2001. V. 50. № 12. P. 2366-2371.
- 22. Patai, S. The chemistry of the quinonoid compounds / S. Patai. London, 1974. 1284 P.
- 23. Чесноков, С. А. Механизм фотопереноса водорода при фотовосстановлении карбонилсодержащих соединений / С. А. Чесноков, М. П. Шурыгина, Г. А. Абакумов // Химия Высоких энергий. 2011. Т. 45. № 4. С. 319-331.
- 24. Абакумов, Г. А. Кинетический изотопный эффект в реакции фотовосстановления ортоом ортоом в присутствии *N,N*—диметиланилина / Г. А. Абакумов, М. П. Шурыгина, С. А. Чесноков, Н. О. Дружков, М. А. Лопатин, Ю. В.Чечет, В. К. Черкасов // Химия Высоких Энергий. 2005. Т. 39. № 5. С. 348-352.
- 25. Leonhardt, H. Elektronenübertragungsreaktionen des angeregten Perylens / H. Leonhardt, A. Weller // Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie. 1963. V. 67. № 8. P. 791-795.
- 26. Knibbe, H. Zur Thermodynamik der Bildung von EDA-Komplexen im angeregten Zustand / H. Knibbe, D. Rehm, A. Weller // Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie. 1969. V. 73. № 8–9. P. 839-845.
- 27. Левин, П. П. Зависимость константы скорости интеркомбинационного переноса электрона в триплетных эксиплексах от энергии / П. П. Левин, П. Ф. Плужников, В. А. Кузьмин // Химическая физика. − 1989. − Т. 8. − № 6. − С. 752-761.
- 28. Peters, K. S. Picosecond dynamics of the photoreduction of benzophenone by DABCO / K. S. Peters, J. Lee // The Journal of Physical Chemistry. − 1993. − V. 97. − № 15. − P. 3761-3764.

- 29. Peters, K. S. Characterization of solvent and deuterium isotope effects on nonadiabatic proton transfer in the benzophenone/*N*,*N*-dimethylaniline contact radical ion pair / K. S. Peters, G. Kim // The Journal of Physical Chemistry A. − 2004. − V. 108. − № 14. − P. 2598-2606.
- 30. Rathore, R. Direct observation and structural characterization of the encounter complex in bimolecular electron transfers with photoactivated acceptors / R. Rathore, S. M. Hubig, J. K. Kochi // Journal of the American Chemical Society. − 1997. − V. 119. − № 47. − P. 11468-11480.
- 31. Hubig, S. M. Steric control of electron transfer. Changeover from outer-sphere to inner-sphere mechanisms in arene/quinone redox pairs / S. M. Hubig, R. Rathore, J. K. Kochi // Journal of the American Chemical Society. − 1999. − V. 121. − № 4. − P. 617-626.
- 32. Cohen, S. G. Photoreduction by amines / S. G. Cohen, A. Parola, G. H. Parsons // Chemical Reviews. 1973. V. 73. № 2. P. 141-161.
- 33. Левин, П. П. Триплетные эксиплексы в фотохимии хинонов / П. П. Левин, В. А. Кузьмин // Успехи химии. 1987. Т. 56. № 4. С. 527-557.
- 34. Ci, X. A reversible photoredox reaction. Electron-transfer photoreduction of .beta.-lapachone by triethylamine / X. Ci, R. S. Da Silva, J. L. Goodman, D. E. Nicodem, D. G. Whitten // Journal of the American Chemical Society. − 1988. − V. 110. − № 25. − P. 8548-8550.
- 35. Peters K. S Proton transfer reactions in benzophenone/N,N-dimethylaniline photochemistry. In Advances in photochemistry, D.C. Neckers, Jon Wiley & Sons: NeyYork. 2002. V. 27. P. 51-82.
- 36. Левин, П. П. Влияние растворителя и заместителей на перенос электрона и атома водорода при тушении триплетов хинонов вторичными ароматическими аминами / П. П. Левин, Т. А. Кокрашвилли, В. А. Кузьмин // Известия АН СССР, Серия Химическая. 1983. Т 2. С. 284-290.
- 37. Петрушенко, К. Б. Триплетные эксиплексы в реакциях электронновозбужденного пара—хлоранила с ненасыщенными гетероциклическими соединениями / А. И. Вокин, К. Б. Петрушенко, В. К. Турчанинов, А. Г. Горшков, Ю. А. Фролов // Изв. АН СССР, сер. хим. 1985. Т. 2. С. 267-273.
- 38. Чесноков А. С. Фотовосстановление o-бензохинонов в присутствии паразамещенных N, N-диметиланилинов / С. А. Чесноков, В. К. Черкасов, Ю. В. Чечет, В. И.

- Неводчиков, Г. А. Абакумов, О. Н. Мамышева // Известия Академии наук: Серия химическая. 2000. Т. 9. С. 1515-1520.
- 39. Shurygina, M. P. Effect of solvent nature on the photoreduction kinetics of substituted benzoquinones / M. P. Shurygina, S. A. Chesnokov, G. A. Abakumov // High Energy Chemistry. 2016. V. 50. № 3. P. 196-200.
- 40. Shurygina, M. P. Products of photoreduction of 9,10-phenanthrenequinone in the presence of *N*,*N*-dimethylanilines and polymethylbenzenes / M. P. Shurygina, Y. A. Kurskii, S. A. Chesnokov, G. A. Abakumov // Tetrahedron. − 2008. − V. 64. − № 7. − P. 1459-1466.
- 41. Maruyama, K. Reaction of photo-excited phenanthraquinone with dibenzyl ether. formation of an adduct and its decomposition studied by CIDNP method / K. Maruyama, T. Otsuki // Bulletin of the Chemical Society of Japan − 1971. − V. 44. − № 10. − P. 2885-2885.
- 42. Maruyama K. Chemically induced dynamic nuclear polarization in photochemical reactions of phenantrenquinone with hydrogen donors. I. Kinetics of nuclear spin polarization / K. Maruyama, S. Heisaburo, T. Otsuki, T. Maruyama // Bulletin of Chemical Society of Japan. − 1971. − V. 44. − № 10. − P. 2756-2760.
- 43. Шурыгина, М. П. Продукты и механизмы фотохимических превращений *о*-хинонов / М. П. Шурыгина, Ю. А. Курский, Н. О. Дружков, С. А. Чесноков, Г. А. Абакумов // Химия Высоких Энергий. 2010. Т. 44. № 3. С. 262-266.
- 44. Jakubiak, J. Camphorquinone-amines photoinitating systems for the initiation of free radical polymerization / J. Jakubiak, X. Allonas, J. P. Fouassier, A. Sionkowska, E. Andrzejewska, L. Å. Linden, J. F. Rabek // Polymer. − 2003. − V. 44. − № 18. − P. 5219-5226.
- 45 Чесноков, С. А. Влияние природы *о*-бензохинона на инициирование радикальной фотополимеризации метакриловых эфиров системой *о*-бензохинон третичный амин / С. А. Чесноков, В. К. Черкасов, Г. А. Абакумов, О. Н. Мамышева, Ю. В. Чечет, В. И. Неводчиков // Изв. АН. Сер. Хим. 2001. Т. 50. № 12. Р. 2258-2263.
- 46. Chesnokov, S. A. Ionic liquids as catalytic additives for the acceleration of the photopolymerization of poly(ethyleneglycol dimethacrylate)s / S. A. Chesnokov, M. Y. Zakharina, A. S. Shaplov, Y. V. Chechet, E. I. Lozinskaya, O. A. Mel'nik, Y. S. Vygodskii, G. A. Abakumov // Polymer International. − 2008. − V. 57. − № 3. − P. 538-545.
- 47. Chesnokov, S. A. Photopolymerization of poly(ethyleneglycol) dimethacrylates: The influence of ionic liquids on the formulation and the properties of the resultant polymer materials / S. A. Chesnokov, M. Y. Zakharina, A. S. Shaplov, E. I. Lozinskaya, I. A.

- Malyshkina, G. A. Abakumov, F. Vidal, Y. S. Vygodskii // Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry. 2010. V. 48. № 11. P. 2388-2409.
- 48. Чесноков, С. А. Основные условия и экспериментальная реализация незатухающей фронтальной фотополимеризации в жидких фотополимеризующихся композициях / С.
- А. Чесноков, В. М. Треушников, Ю. В. Чечет, В. К. Черкасов, О. Н. Мамышева // Высокомолекулярные соединения. 2008. Т. 8. № 3. Р. 456-466.
- 49. Крюков, А. И. Фотоперенос электрона и его прикладные аспекты / А. И. Крюков, В. П. Шерстюк, И. И. Дилунг. Киев: Наукова думка. 1982. 239 С.
- 50. Chesnokov, S. A. Photoinitiation of methacrylate polymerization with an o-benzoquinone–amine system / S. A. Chesnokov, V. K. Cherkasov, G. A. Abakumov, O. N. Mamysheva, M. Y. Zakharina, N. Y. Shushunova, Y. V. Chechet, V. A. Kuropatov // Polymer Science Series B. − 2014. − V. 56. − № 1. − P. 11-20.
- 51. Туманский Б. А. Исследования реакции диспропорционирования замещенных 2—гидроксифенольных радикалов / Б. А. Туманский, А. И. Прокофьев, Н. Н. Бубнов, С. П. Солодовников, А. А Жодак // Изв. АН. Сер. хим. 1983. Т. 2. Р. 268-273.
- 52. Грищенко, В. К Жидкие фотополимеризующиеся композиции / В. К. Грищенко, А. Ф. Маслюк, С. С. Гудзера. Киев: Наукова думка. 1985. 206 С.
- 53. Берлин А.А. Полиэфиракрилаты / А.А. Берлин, Т.Я. Кефели, Г.В. Королев. М.: Наука. – 1967. – 372 С.
- 54. Moulay S. Dopa/Catechol–Tethered Polymers: Bioadhesives and Biomimetic Adhesive Materials / S. Moulay // Polymer Reviews. 2014. V. 54. № 3. P. 436-513
- 55. Ryu J. H. Bio-inspired adhesive catechol-conjugated chitosan for biomedical applications: A mini review / J. H. Ryu, S. Hong, H. Lee // Acta Biomaterialia. 2015. V. 27. P. 101-115.
- 56. Liu, Z. Convenient synthesis of acetonide–protected 3,4–dihydroxyphenylalanine (DOPA) for Fmoc solid–phase peptide synthesis / Z. Liu, B.-H. Hu, P. B. Messersmith // Tetrahedron Letters. 2008. V. 49. № 38. P. 5519-5521.
- 57. Xu, C. Dopamine as A Robust Anchor to Immobilize Functional Molecules on the Iron Oxide Shell of Magnetic Nanoparticles / C. Xu, K. Xu, H. Gu, R. Zheng, H. Liu, X. Zhang, Z. Guo, B. Xu // Journal of the American Chemical Society. − 2004. − V. 126. − № 32. − P. 9938-9939.

- 58. Liu, Y. Chemical modification of soy protein for wood adhesives / Y. Liu, K. Li // Macromolecular Rapid Communications 2002. V. 23. № 13. P. 739-742.
- 59. Zhang, C. A novel wood–binding domain of a wood–plastic coupling agent: Development and characterization / C. Zhang, K. Li, J. Simonsen // Journal of Applied Polymer Science 2003. V. 89. № 4. P. 1078-1084.
- 60. Lee, H. A reversible wet/dry adhesive inspired by mussels and geckos / H. Lee, B. P. Lee, P. B. Messersmith // Nature. 2007. V. 448. № 7151. P. 338-341.
- 61. Charlot, A. All–in–one strategy for the fabrication of antimicrobial biomimetic films on stainless steel / A. Charlot, V. Sciannamea, S. Lenoir, E. Faure, R. Jerome, C. Jerome, C. Van De Weerdt, J. Martial, C. Archambeau, N. Willet, A.-S. Duwez, C.-A. Fustin, C. Detrembleur // Journal of Materials Chemistry. − 2009. − V. 19. − № 24. − P. 4117-4125.
- 62. Glass, P. Enhanced Reversible Adhesion of Dopamine Methacrylamide–Coated Elastomer Microfibrillar Structures under Wet Conditions / P. Glass, H. Chung, N. R. Washburn, M. Sitti // Langmuir. − 2009. − V. 25. − № 12. − P. 6607-6612.
- 63. Shao, H. Controlled curing of adhesive complex coacervates with reversible periodate carbohydrate complexes / H. Shao, G. M. Weerasekare, R. J. Stewart // Journal of Biomedical Materials Research Part A. -2011. -V. 97A. -N0 1. -P. 46-51.
- 64. Ham, H. O. Facile DNA Immobilization on Surfaces through a Catecholamine Polymer / H. O. Ham, Z. Liu, K. H. A. Lau, H. Lee, P. B. Messersmith // Angewandte Chemie. 2011. V. 123. № 3. P. 758-762.
- 65. Xue, X. Synthetic polymers for simultaneous bacterial sequestration and quorum sense interference / X. Xue, G. Pasparakis, N. Halliday, K. Winzer, S. M. Howdle, C. J. Cramphorn, N. R. Cameron, P. M. Gardner, B. G. Davis, F. Fernández–Trillo, C. Alexander // Angewandte Chemie International Edition. − 2011. − V. 50. − № 42. − P. 9852-9856.
- 66. Yu, S. Adhesion mechanism of a gecko-inspired oblique structure with an adhesive tip for asymmetric detachment / S. Yu, T. Kunio, S. Chiaki // Journal of Physics D: Applied Physics. 2015. V. 48. № 47. P. 475301.
- 67. Tahir, M. N. Reactive polymers: a versatile toolbox for the immobilization of functional molecules on TiO_2 nanoparticles / M. N. Tahir, M. Eberhardt, P. Theato, S. Faiß, A. Janshoff, T. Gorelik, U. Kolb, W. Tremel // Angewandte Chemie International Edition. 2006. V. 45. N_2 6. P. 908-912.

- 68. Xu, L. Q. Poly(dopamine acrylamide)–*co*–poly(propargyl acrylamide)–modified titanium surfaces for 'click' functionalization / L. Q. Xu, H. Jiang, K.-G. Neoh, E.-T. Kang, G. D. Fu // Polymer Chemistry. − 2012. − V. 3. − № 4. − P. 920–927.
- 69. Sun, I.-C. Heparin-coated gold nanoparticles for liver–specific CT imaging / I.-C. Sun, D.-K. Eun, J. H. Na, S. Lee, I.-J. Kim, I.-C. Youn, C.-Y. Ko, H.-S. Kim, D. Lim, K. Choi, P. B. Messersmith, T. G. Park, S. Y. Kim, I. C. Kwon, K. Kim, C.-H. Ahn // Chemistry A European Journal. 2009. V. 15. № 48. P. 13341-13347.
- 70. Lee, Y. Bioinspired surface immobilization of hyaluronic acid on monodisperse magnetite nanocrystals for targeted cancer imaging / Y. Lee, H. Lee, Y. B. Kim, J. Kim, T. Hyeon, H. Park, P. B. Messersmith, T. G. Park // Advanced Materials. 2008. V. 20. № 21. P. 4154-4157.
- 71. Lee, B. P. Synthesis of 3,4–dihydroxyphenylalanine (DOPA) containing monomers and their *co*-polymerization with PEG–diacrylate to form hydrogels / B. P. Lee, K. Huang, F. N. Nunalee, K. R. Shull, P. B. Messersmith // Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition. 2004. V. 15. N = 4. P. 449-464.
- 72. Chung, H. Enhanced Adhesion of Dopamine Methacrylamide Elastomers via Viscoelasticity Tuning / H. Chung, P. Glass, J. M. Pothen, M. Sitti, N. R. Washburn // Biomacromolecules. 2011. V. 12. № 2. P. 342-347.
- 73. Bernard, J. Synthesis of a poly(vinylcatechol-*co*-divinylbenzene) resin and accessibility to catechol units / J. Bernard, C. Branger, I. Beurroies, R. Denoyel, S. Blanc, A. Margaillan // Polymer. 2010. V. 51. № 12. P. 2472-2478.
- 74. Bernard, J. Catechol immobilized on crosslinked polystyrene resins by grafting or copolymerization: Incidence on metal ions adsorption / J. Bernard, C. Branger, I. Beurroies, R. Denoyel, A. Margaillan // Reactive and Functional Polymers. − 2012. − V. 72. − № 1. − P. 98-106.
- 75. Bernard, J. Synthesis and characterization of a polystyrenic resin functionalized by catechol: Application to retention of metal ions / J. Bernard, C. Branger, T. L. A. Nguyen, R. Denoyel, A. Margaillan // Reactive and Functional Polymers. − 2008. − V. 68. − № 9. − P. 1362-1370.
- 76. Weston, M. H. Synthesis and metalation of catechol-functionalized porous organic polymers / M. H. Weston, O. K. Farha, B. G. Hauser, J. T. Hupp, S. T. Nguyen // Chemistry of Materials. 2012. V. 24. № 7. P. 1292-1296.

- 77. Kraft, S. J. A remarkably active iron catecholate catalyst immobilized in a porous organic polymer / S. J. Kraft, R. H. Sánchez, A. S. Hock // ACS Catalysis. 2013. V. 3. № 5. P. 826-830.
- 78. Qian, H. Catechol-functionalized microporous organic polymer as supported media for Pd nanoparticles and its high catalytic activity / H. Qian, Q. He, J. Zheng, S. Li, S. Zhang // Polymer. -2014. -V. 55. -N 2. -P. 550-555.
- 79. Carrasco-Correa, E. J. Methacrylate monolithic columns functionalized with epinephrine for capillary electrochromatography applications / E. J. Carrasco-Correa, G. Ramis-Ramos, J. M. Herrero-Martínez // Journal of Chromatography A. 2013. V. 1298. P. 61-67.
- 80. Tatsuma, T. Self-wiring from tyrosinase to an electrode with redox polymers / T. Tatsuma, T. Sato // Journal of Electroanalytical Chemistry. 2004. V. 572. № 1. P. 15-19.
- 81. Tu, X. Synthesis and characterization of novel quinone–amine polymer/carbon nanotubes composite for sensitive electrocatalytic detection of NADH / X. Tu, Q. Xie, Z. Huang, Q. Yang, S. Yao // Electroanalysis. 2007. V. 19. № 17. P. 1815-1821.
- 82. Shurygina, M. P. Synthesis of sterically hindered benzoquinone methacrylates / M. P. Shurygina, O. V. Markina, N.O. Druzhkov, T. I. Kulikova, A. V. Cherkasov, A.V. Piskunov, S. A. Chesnokov, V. K. Cherkasov // Russian Chemical Bulletin. − 2012. − V. 61. − № 6. − P. 1215-1219.
- 83. Вячеславович, А.М. Новые функционализированные о-бензохиноны и поли-о-бензохиноны как прекурсоры для полимерных металлокомплексов и материалов на их основе. / А. М. Вячеславович // Дис. канд. хим. наук. Нижний Новгород, 2014. 142 с.
- 84. Safronova, A. 5-{5-(bicyclo[2.2.1]hept-2-enyl)hydroxymethyl}-3,6-di-*tert*-butyl-*o*-benzoquinone and related polymers. Synthesis and some properties / A. V. Safronova, L. N. Bochkarev, N. O. Druzhkov, Y. A. Kurskii, E. V. Baranov, G. A. Abakumov // Russian Journal of General Chemistry. − 2012. − V. 82. − № 2. − P. 294-299.
- 85. Kubin, M. Gel permeation chromatography on porous poly (ethylene glycol methacrylate) / M. Kubin, P. Špaček, R. Chromeček // Collection of Czechoslovak Chemical Communications. 1967. V. 32. № 11. P. 3881-3887.
- 86. Ross W. D. In situ-formed open-pore polyurethane as chromatography supports / W. D. Ross, R. T. Jefferson // J. Chromatogr. Sci. − 1970. − V. 8. − № 7. − P. 386-389.

- 87. Schnecko, H. Foam filled columns in gas chromatography / H. Schnecko, O. Bieber // Chromatographia. 1971. V. 4. № 3. P. 109-112.
- 88. Hileman, F. D. In situ preparation and evaluation of open pore polyurethane chromatographic columns / F. D. Hileman, R. E. Sievers, G. G. Hess, W. D. Ross // Analytical Chemistry. 1973. V. 45. № 7. P. 1126-1130.
- 89. Hansen, L. C. Highly permeable open–pore polyurethane columns for liquid chromatography / L. C. Hansen, R. E. Sievers // Journal of Chromatography A. 1974. V. 99. P. 123-133.
- 90. Hjertén, S. High-performance liquid chromatography on continuous polymer beds / S. Hjertén, J.-L. Liao, R. Zhang // Journal of Chromatography A. 1989. V. 473. P. 273-275.
- 91. Wang, Q. C. Macroporous polymeric stationary-phase rod as continuous separation medium for reversed–phase chromatography / Q. C. Wang, F. Svec, J. M. J. Frechet // Analytical Chemistry. 1993. V. 65. № 17. P. 2243-2248.
- 92. Svec, F. Continuous rods of macroporous polymer as high-performance liquid chromatography separation media / F. Svec, J. M. Fréchet // Analytical Chemistry. 1992. V. 64. № 7. P. 820-822.
- 93. Fréchet, J. M. J. Design and preparation of novel particulate and continuous polymeric macroporous media for the separation of biological and synthetic molecules / J. M. J. Fréchet // Makromolekulare Chemie. Macromolecular Symposia. − 1993. − V. 70–71. − № 1.− P. 289–301
- 94. Tennikova, T. B. Hydrolysed macroporous glycidyl methacrylate-ethylene dimethacrylate copolymer sorbent for size-exclusion high-performance liquid chromatography of synthetic polymers and biopolymers / T. B. Tennikova, D. Horák, F. Švec, J. Kolár, J. Čoupek, S. A. Trushin, V. G. Maltzev, B. G. Belenkii // Journal of Chromatography A. 1988. V. 435. P. 357-362.
- 95. Tennikova, T. B. High–performance membrane chromatography. A novel method of protein separation / T. B. Tennikova, F. Svec, B. G. Belenkii // Journal of liquid chromatography. 1990. V. 13. № 1. P. 63-70.
- 96. Hainey, P. Synthesis and ultrastructural studies of styrene-divinylbenzene polyhipe polymers / P. Hainey, I. M. Huxham, B. Rowatt, D. C. Sherrington, L. Tetley // Macromolecules. 1991. V. 24. № 1. P. 117-121.

- 97. Svec, F. Modified poly(glycidyl metharylate-*co*-ethylene dimethacrylate) continuous rod columns for preparative-scale ion-exchange chromatography of proteins / F. Svec, J. M. J. Fréchet // Journal of Chromatography A. − 1995. − V. 702. − № 1. − P. 89-95.
- 98. Viklund, C. Monolithic, "molded", porous materials with high flow characteristics for separations, catalysis, or solid–phase chemistry: control of porous properties during polymerization / C. Viklund, F. Svec, J. M. J. Fréchet, K. Irgum // Chemistry of Materials. 1996. V. 8. N 3. P. 744-750.
- 99. Xie, S. Porous polymer monoliths: preparation of sorbent materials with high-surface areas and controlled surface chemistry for high-throughput, online, solid-phase extraction of polar organic compounds / S. Xie, F. Svec, J. M. Fréchet // Chemistry of materials. 1998. V. 10. N_{\odot} 12. P. 4072-4078.
- 100. Peters, E. C. Molded rigid polymer monoliths as separation media for capillary electrochromatography. 1. Fine control of porous properties and surface chemistry / E. C. Peters, M. Petro, F. Svec, J. M. Frechet // Analytical chemistry. − 1998. − V. 70. − № 11. − P. 2288-2295.
- 101. Peters, E. C. Rigid macroporous polymer monoliths / E. C. Peters, F. Svec, J. M. Frechet // Advanced Materials. 1999. V. 11. № 14. P. 1169-1181.
- 102. Svec, F. Molded rigid monolithic porous polymers: an inexpensive, efficient, and versatile alternative to beads for the design of materials for numerous applications / F. Svec, J. M. J. Fréchet // Industrial & Engineering Chemistry Research. − 1999. − V. 38. − № 1. − P. 34-48.
- 103. Xie, S. Preparation of porous hydrophilic monoliths: effect of the polymerization conditions on the porous properties of poly (acrylamide-co-N,N'-methylenebisacrylamide) monolithic rods / S. Xie, F. Svec, J. M. J. Fréchet // Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry. 1997. V. 35. N26. P. 1013-1021.
- 104. Bakry, R. Recent applications of organic monoliths in capillary liquid chromatographic separation of biomolecules / R. Bakry, C. W. Huck, G. K. Bonn // Journal of chromatographic science. − 2009. − V. 47. − № 6. − P. 418-431.
- 105. Svec, F. New designs of macroporous polymers and supports: from separation to biocatalysis / F. Svec, J. M. J. Fréchet // Science 1996. V. 273. № 5272. P. 205-211.
- 106. Viklund, C. Monolithic, "molded", porous materials with high flow characteristics for separations, catalysis, or solid–phase chemistry: control of porous properties during

- polymerization / C. Viklund, F. Svec, J. M. Fréchet, K. Irgum // Chemistry of materials. 1996. V. 8. № 3. P. 744-750.
- 107. Silverstein, M.S. Porous polymers / M. S. Silverstein, N. R. Cameron, M. A. Hillmyer (Editors). Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, 2011. 454 P.
- 108. Nir, A. Simultaneous intraparticle forced convection, diffusion and reaction in a porous catalyst-II / A. Nir // Chemical Engineering Science. − 1977. − V. 32. − № 8. − P. 925-930.
- 109. Petro, M. Molded continuous poly(styrene-co-divinylbenzene) rod as a separation medium for the very fast separation of polymers. Comparison of the chromatographic properties of the monolithic rod with columns packed with porous and non-porous beads in high-performance liquid chromatography of polystyrenes / M. Petro, F. Svec, J. M. J. Fréchet // Journal of Chromatography A. 1996. V. 752. \mathbb{N}_2 1. P. 59-66.
- 110. Arrua, R. D. Macroporous monolithic polymers: preparation and applications / R. D. Arrua, M. C. Strumia, C. I. Alvarez Igarzabal // Materials. 2009. V. 2. № 4. P. 2429-2466.
- 111. Xie, S. Design of reactive porous polymer supports for high throughput bioreactors: poly(2-vinyl-4,4-dimethylazlactone-*co*-acrylamide-*co*-ethylene dimethacrylate) monoliths / S. Xie, F. Svec, J. M. J. Fréchet // Biotechnology and Bioengineering. − 1999. − V. 62. − № 1. − P. 30-35.
- 112. Viklund, C. "Molded" macroporous poly(glycidyl methacrylate-co-trimethylolpropane trimethacrylate) materials with fine controlled porous properties: preparation of monoliths using photoinitiated polymerization / C. Viklund, E. Pontén, B. Glad, K. Irgum, P. Hörstedt, F. Svec // Chemistry of Materials. 1997. V. 9. N_2 2. P. 463-471.
- 113. Vlakh, E.G. Preparation of methacrylate monoliths / E. G. Vlakh, T. B. Tennikova //
 Journal of Separation Science. 2007. V. 30. № 17. P. 2801-2813.
- 114. Buchmeiser, M. R. Polymeric monolithic materials: syntheses, properties, functionalization and applications / M. R. Buchmeiser // Polymer -2007. -V. 48. $-N_0$ 8. -P. 2187-2198.
- 115. Kimmins, S. D. Functional porous polymers by emulsion templating: recent advances / S. D. Kimmins, N. R. Cameron // Advanced Functional Materials. 2011. V. 21. № 2. P. 211-225.
- 116. Chambers, S. D. Porous polymer monoliths functionalized through copolymerization of a C60 fullerene-containing methacrylate monomer for highly efficient separations of small

- molecules / S. D. Chambers, T. W. Holcombe, F. Svec, J. M. J. Fréchet // Analytical Chemistry. 2011. V. 83. № 24. P. 9478-9484.
- 117. Ohyama, K. Adamantyl-functionalized polymer monolith for capillary electrochromatography / K. Ohyama, Y. Fukahori, K. Nakashima, T. Sueyoshi, N. Kishikawa, N. Kuroda // Journal of Chromatography A. − 2010. − V. 1217. − № 9. − P. 1501-1505.
- 118. Al-Massaedh, A. A. Adamantyl-group containing mixed-mode acrylamide-based continuous beds for capillary electrochromatography. Part I: study of a synthesis procedure including solubilization of *N*-adamantyl-acrylamide via complex formation with a water-soluble cyclodextrin / A. A. Al-Massaedh, U. Pyell // Journal of Chromatography A. 2013. V. 1286. P. 183-191.
- 119. Xie, S. Rigid porous polyacrylamide-based monolithic columns containing butyl methacrylate as a separation medium for the rapid hydrophobic interaction chromatography of proteins / S. Xie, F. Svec, J. M. J. Fréchet // Journal of Chromatography A. 1997. V. 775. $N_2 1$. P. 65-72.
- 120. Merhar, M. Methacrylate monoliths prepared from various hydrophobic and hydrophilic monomers structural and chromatographic characteristics / M. Merhar, A. Podgornik, M. Barut, M. Žigon, A. Štrancar // Journal of Separation Science. 2003. V. 26. № 3-4. P. 322-330.
- 121. Seidl, J. Makroporöse Styrol–Divinylbenzol–Copolymere und ihre Verwendung in der Chromatographie und zur Darstellung von Ionenaustauschern, in Fortschritte der Hochpolymeren–Forschung / J. Seidl, J. Malinský, K. Dušek, W. Heitz, // Advanced Polymer Science. 1967. V. 5. P. 113—213.
- 122. Guyot, A. Design and properties of polymers as materials for fine chemistry / A. Guyot, M. Bartholin // Progress in Polymer Science. 1982. V. 8. № 3. P. 277-331.
- 123. Gokmen, M. T. Porous polymer particles comprehensive guide to synthesis, characterization, functionalization and applications / M. T. Gokmen, F. E. Du Prez // Progress in Polymer Science. 2012. V. 37. \mathbb{N}_2 3. P. 365-405.
- 124. Svec, F. Monolithic materials: preparation, properties and applications / F. Svec, T. B. Tennikova, Z. Deyl. Amsterdam: Elsevier, 2003. 800 P.
- 125. Peters, E. C. Preparation of large-diameter "molded" porous polymer monoliths and the control of pore structure homogeneity / E. C. Peters, F. Svec, J. M. J. Fréchet // Chemistry of Materials. -1997. V. 9. No. 8. P. 1898-1902.

- 126. Scheper, T. Advances in Biochemical Engineering / T. Scheper (Editor). Springer Berlin Heidelberg, 2002. 271 P.
- 127. Baten'kin, M. A. Formation of heterogeneous polymer structures during photoinduced crosslinking of oligo(ester acrylates) in the presence of a nonpolymerizable component / M. A. Baten'kin, A. N. Konev, S. N. Mensov, S. A. Chesnokov // Polymer Science Series A. − 2011. − V. 53. − № 7. − P. 558-568.
- 128. Svec, F. Kinetic control of pore formation in macroporous polymers. Formation of "molded" porous materials with high flow characteristics for separations or catalysis / F. Svec, J. M. J. Frechet // Chemistry of Materials. $-1995. V. 7. N \cdot 4. P. 707-715.$
- 129. Svec, F. Temperature, a simple and efficient tool for the control of pore size distribution in macroporous polymers / F. Svec, J. M. J. Frechet // Macromolecules. 1995. V. 28. № 22. P. 7580-7582.
- 130. Peters, E. C. Control of porous properties and surface chemistry in "molded" porous polymer monoliths prepared by polymerization in the presence of TEMPO / E. C. Peters, F. Svec, J. M. Fréchet, C. Viklund, K. Irgum // Macromolecules. − 1999. − V. 32. − № 19. − P. 6377-6379.
- 131. Feuerabendt, F. Poly (HIPEs), applications and modifications / F. Feuerabendt, M. Nithitanakul, P. Pakeyangkoon // International Journal of Engineering Research and Reviews. 2014. V. 2. P. 23-31.
- 132. Silverstein, M.S. PolyHIPEs: recent advances in emulsion-templated porous polymers / M. S. Silverstein // Progress in Polymer Science. 2014. V. 39. № 1. P. 199-234.
- 133. Mercier, A. Preparation and functionalization of (vinyl)polystyrene polyHIPE: short routes to binding functional groups through a dimethylene spacer / A. Mercier, H. Deleuze, O. Mondain-Monval // Reactive and Functional Polymers. -2000. V. 46. No. 1. P. 67-79.
- 134. Kulygin, O. Porous poly(2-hydroxyethyl methacrylate) hydrogels synthesized within high internal phase emulsions / O. Kulygin, M. S. Silverstein // Soft Matter − 2007. − V. 3. − № 12. − P. 1525-1529.
- 135. Cameron, N. R. Study of the formation of the open-cellular morphology of poly(styrene/divinylbenzene) polyHIPE materials by cryo-SEM / N. R. Cameron, D. C. Sherrington, L. Albiston, D. P. Gregory // Colloid and Polymer Science. − 1996. − V. 274. − № 6. − P. 592-595.

- 136. Cameron, N. R. High internal phase emulsion templating as a route to well-defined porous polymers / N. R. Cameron // Polymer. 2005. V. 46. № 5. P. 1439-1449.
- 137. Cameron, N. R. Synthesis and characterization of poly(aryl ether sulfone) polyHIPE materials / N. R. Cameron, D. C. Sherrington // Macromolecules. − 1997. − V. 30. − № 19. − P. 5860-5869.
- 138. Kimmins, S. D. Photopolymerised methacrylate-based emulsion-templated porous polymers / S. D. Kimmins, P. Wyman, N. R. Cameron // Reactive and Functional Polymers. 2012. V. 72. № 12. P. 947-954.
- 139. Barbetta, A. Enzymatic cross-linking versus radical polymerization in the preparation of gelatin polyHIPEs and their performance as scaffolds in the culture of hepatocytes / A. Barbetta, M. Massimi, L. Conti Devirgiliis, M. Dentini // Biomacromolecules. 2006. V. 7. \mathbb{N} 11. P. 3059-3068.
- 140. Vasapollo, G. Molecularly imprinted polymers: present and future prospective / G. Vasapollo, R. D. Sole, L. Mergola, M. R. Lazzoi, A. Scardino, S. Scorrano, G. Mele // International Journal of Molecular Sciences. 2011. V. 12. № 9. P. 5908-5945.
- 141. Kirsch, N. Towards the development of molecularly imprinted polymer based screen-printed sensors for metabolites of PAHs / N. Kirsch, J. P. Hart, D. J. Bird, R. W. Luxton, D. V. McCalley // Analyst. 2001. V. 126. № 11. P. 1936-1941.
- 142. Lad, U. Electrochemical creatinine biosensors / U. Lad, S. Khokhar, G. M. Kale // Analytical Chemistry. 2008. V. 80. № 21. P. 7910-7917.
- 143. Zeng, H. Preparation of molecular imprinted polymers using bi-functional monomer and bi-crosslinker for solid-phase extraction of rutin / H. Zeng, Y. Wang, X. Liu, J. Kong, C. Nie // Talanta. 2012. V. 93. P. 172-181.
- 144. Kitabatake, T. Preparation of monodisperse curcumin-imprinted polymer by precipitation polymerization and its application for the extraction of curcuminoids from Curcuma longa L / T. Kitabatake, H. Tabo, H. Matsunaga, J. Haginaka // Analytical and bioanalytical chemistry. − 2013. − V. 405. − № 20. − P. 6555-6561.
- 145. Owens, P. K. Molecular imprinting for bio- and pharmaceutical analysis / P. K. Owens, L. Karlsson, E. S. M. Lutz, L. I. Andersson // Trends in Analytical Chemistry. − 1999. − V. 18. − № 3. − P. 146-154.
- 146. Ansell, R. J. Molecularly imprinted polymers for the enantioseparation of chiral drugs / R. J. Ansell // Advanced Drug Delivery Reviews. 2005. V. 57. № 12. P. 1809-1835.

- 147. Поляков М. В. Адсорбционные свойства силикагеля и его структура / М. В. Поляков // Журнал физической химии − 1931. V. 2. № 6. Р. 799-805.
- 148. Wulff, G. Molecular imprinting in cross-linked materials with the aid of molecular templates a way towards artificial antibodies / G. Wulff // Angewandte Chemie International Edition in English. 1995. V. 34. № 17. P. 1812-1832.
- 149. Mosbach, K. Molecular imprinting / K. Mosbach // Trends in biochemical sciences. 1994. V. 19. № 1. P. 9-14.
- 150. Remcho, V. T. Peer reviewed: MIPs as chromatographic stationary phases for molecular recognition / V. T. Remcho, Z. J. Tan // Analytical chemistry. 1999. V. 71. № 7. P. 248A-255A.
- 151. Wei, S. Recent advances on noncovalent molecular imprints for affinity separations / S. Wei, B. Mizaikoff // Journal of Separation Science. 2007. V. 30. № 11. P. 1794-1805
- 152. Zhang, S.-W. Molecularly imprinted monolith in-tube solid-phase microextraction coupled with HPLC/UV detection for determination of 8-hydroxy-2'-deoxyguanosine in urine / S.-W. Zhang, J. Xing, L.-S. Cai, C.-Y. Wu // Analytical and Bioanalytical Chemistry. -2009. -V. 395. -N0 2. -P. 479-487.
- 153. Djozan, D. Preparation and evaluation of solid-phase microextraction fibers based on monolithic molecularly imprinted polymers for selective extraction of diacetylmorphine and analogous compounds / D. Djozan, T. Baheri // Journal of Chromatography A. -2007. V. 1166. No. 1. P. 16-23.
- 154. Djozan, D. Synthesis and application of high selective monolithic fibers based on molecularly imprinted polymer for SPME of trace methamphetamine / D. Djozan, M. A. Farajzadeh, S. M. Sorouraddin, T. Baheri // Chromatographia. 2011. V. 73. № 9. P. 975-983.
- 155. Sun, X. Room temperature ionic liquid-mediated molecularly imprinted polymer monolith for the selective recognition of quinolones in pork samples / X. Sun, J. He, G. Cai, A. Lin, W. Zheng, X. Liu, L. Chen, X. He, Y. Zhang // Journal of Separation Science. − 2010. − V. 33. − № 23−24. − P. 3786-3793.
- 156. Okutucu, B. Noncovalently galactose imprinted polymer for the recognition of different saccharides / B. Okutucu, S. Önal, A. Telefoncu // Talanta. 2009. V. 78. № 3. P. 1190-1193.

- 157. Liu, W.-L. A poly(alkyl methacrylate-divinylbenzene-vinylbenzyl trimethylammonium chloride) monolithic column for solid-phase microextraction / W.-L. Liu, S. Lirio, Y. Yang, L.-T. Wu, S.-Y. Hsiao, H.-Y. Huang // Journal of Chromatography A. 2015. V. 1395. P. 32-40.
- 158. Yu, C. Towards stationary phases for chromatography on a microchip: molded porous polymer monoliths prepared in capillaries by photoinitiated in situ polymerization as separation media for electrochromatography / C. Yu, F. Svec, J. M. J. Fréchet // Electrophoresis. -2000. V. 21. N = 1. P. 120-127.
- 159. Yu, C. Preparation of monolithic polymers with controlled porous properties for microfluidic chip applications using photoinitiated free-radical polymerization / C. Yu, M. Xu, F. Svec, J. M. J. Fréchet // Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry. -2002. V. 40. N = 6. P. 755-769.
- 160. Takahashi, M. Separation of small inorganic anions using methacrylate-based anion-exchange monolithic column prepared by low temperature UV photo-polymerization / M. Takahashi, T. Hirano, S. Kitagawa, H. Ohtani // Journal of Chromatography A. 2012. V. 1232. P. 123-127.
- 161. Sinitsyna, E.S. Hydrophilic methacrylate monoliths as platforms for protein microarray / E. S. Sinitsyna, E. G. Vlakh, M. Y. Rober, T. B. Tennikova // Polymer − 2011. − V. 52. − № 10.− P. 2132–2140
- 162. Grasselli, M. From microspheres to monoliths: synthesis of porous supports with tailored properties by radiation polymerization / M. Grasselli, E. Smolko, P. Hargittai, Á. Sáfrány // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. − 2001. − V. 185. − № 1−4. − P. 254-261.
- 163. Sáfrány, Á. Control of pore formation in macroporous polymers synthesized by single-step γ -radiation-initiated polymerization and cross-linking / Á. Sáfrány, B. Beiler, K. László, F. Svec // Polymer. 2005. V. 46. N 9. P. 2862-2871.
- 164. Sáfrány, Á. Radiation polymerization and crosslinking: a viable alternative for synthesis of porous functional polymers / Á. Sáfrány, B. Beiler, Á. Vincze // Radiation Physics and Chemistry. − 2010. − V. 79. − № 4. − P. 462-466.
- 165. Currivan, S. Post-polymerization modifications of polymeric monolithic columns: a review / S. Currivan, P. Jandera // Chromatography. −2014. − V. 1. − № 1. − P. 24-53.

- 166. Svec, F. Continuous rods of macroporous polymer as high-performance liquid chromatography separation media / F. Svec, J. M. J. Frechet // Analytical Chemistry. -1992. V. 64. No 7. P. 820-822.
- 167. Guerrouache, M. Functionalization of macroporous organic polymer monolith based on succinimide ester reactivity for chiral capillary chromatography: a cyclodextrin click approach / M. Guerrouache, M.–C. Millot, B. Carbonnier // Macromolecular Rapid Communications. 2009. V. 30. № 2. P. 109-113.
- 168. Guerrouache, M. Capillary columns for reversed-phase CEC prepared via surface functionalization of polymer monolith with aromatic selectors / M. Guerrouache, M. C. Millot, B. Carbonnier // Journal of Separation Science. − 2011. − V. 34. − № 16−17. − P. 2271-2278.
- 169. Palm, A. K. A monolithic PNGase F enzyme microreactor enabling glycan mass mapping of glycoproteins by mass spectrometry / A. K. Palm, M. V. Novotny // Rapid Communications in Mass Spectrometry. 2005. V. 19. № 12. P. 1730-1738.
- 170. Dao, T. T. H. Thiol–yne click adamantane monolithic stationary phase for capillary electrochromatography / T. T. H. Dao, M. Guerrouache, B. Carbonnier // Chinese Journal of Chemistry. 2012. V. 30. № 10. P. 2281-2284.
- 171. Peterson, D. S. Enzymatic microreactor-on-a-chip: protein mapping using trypsin immobilized on porous polymer monoliths molded in channels of microfluidic devices / D. S. Peterson, T. Rohr, F. Svec, J. M. J. Fréchet // Analytical Chemistry. − 2002. − V. 74. − № 16. − P. 4081-4088.
- 172. Currivan, S. Fabrication and characterisation of capillary polymeric monoliths incorporating continuous stationary phase gradients / S. Currivan, D. Connolly, E. Gillespie, B. Paull // Journal of Separation Science. − 2010. − V. 33. − № 4–5. − P. 484-492.
- 173. Potter, O. G. Boronate functionalised polymer monoliths for microscale affinity chromatography / O. G. Potter, M. C. Breadmore, E. F. Hilder // Analyst. 2006. V. 131. № 10. P. 1094-1096.
- 174. Melenevsky, A. T. The influence of the degree of carboxylation on the pore structure of polymeric monolithic media / A. T. Melenevsky, O. V. Ochkur, A. A. Demin // Russian Journal of Physical Chemistry A. -2010. V. 84. No 1. P. 65-69.
- 175. Ueki, Y. Preparation and application of methacrylate-based cation-exchange monolithic columns for capillary ion chromatography / Y. Ueki, T. Umemura, J. Li, T. Odake, K. Tsunoda // Analytical Chemistry. − 2004. − V. 76. − № 23. − P. 7007-7012.

- 176. Hutchinson, J. P. Towards high capacity latex-coated porous polymer monoliths as ion-exchange stationary phases / J. P. Hutchinson, E. F. Hilder, R. A. Shellie, J. A. Smith, P. R. Haddad // Analyst. -2006. -V. 131. -N 2. -P. 215-221.
- 177. Wen, Y. Preparation and evaluation of hydroxylated poly(glycidyl methacrylate-co-ethylene dimethacrylate) monolithic capillary for in-tube solid-phase microextraction coupled to high-performance liquid chromatography / Y. Wen, Y.-Q. Feng // Journal of Chromatography A. -2007. -V. 1160. -N0 1. -P. 90-98.
- 178. Šmigol, V. Synthesis and properties of uniform beads based on macroporous copolymer glycidyl methacrylate-ethylene dimethacrylate: A way to improve separation media for HPLC / V. Šmigol, F. Švec // Journal of Applied Polymer Science. − 1992. − V. 46. − № 8. − P. 1439-1448.
- 179. Sun, X. In-column "click" preparation of hydrophobic organic monolithic stationary phases for protein separation / X. Sun, X. He, L. Chen, Y. Zhang // Analytical and Bioanalytical Chemistry. 2011. V. 399. № 10. P. 3407-3413.
- 180. Svec, F. "Molded" rods of macroporous polymer for preparative separations of biological products / F. Svec, J. M. J. Fréchet // Biotechnology and Bioengineering. 1995. V. 48. № 5. P. 476-480.
- 181. Berruex, L. G. Comparison of antibody binding to immobilized group specific affinity ligands in high performance monolith affinity chromatography / L. G. Berruex, R. Freitag, T. B. Tennikova // Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis. 2000. V. 24. № 1. P. 95-104.
- 182. Vlakh, E. Use of monolithic sorbents modified by directly synthesized peptides for affinity separation of recombinant tissue plasminogen activator (t-PA) / E. Vlakh, N. Ostryanina, A. Jungbauer, T. Tennikova // Journal of Biotechnology. − 2004. − V. 107. − № 3. − P. 275-284.
- 183. Krajnc, P. Monolithic scavenger resins by amine functionalizations of poly(4-vinylbenzyl chloride-*co*-divinylbenzene) polyHIPE materials / P. Krajnc, J. F. Brown, N. R. Cameron // Organic Letters. 2002. V. 4. № 15. P. 2497-2500.
- 184. Kovačič, S. Macroporous monolithic poly(4-vinylbenzyl chloride) columns for organic synthesis facilitation by in situ polymerization of high internal phase emulsions / S. Kovačič, P. Krajnc // Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry. − 2009. − V. 47. − № 23. − P. 6726-6734.

- 185. Tripp, J. A. "Reactive filtration": use of functionalized porous polymer monoliths as scavengers in solution-phase synthesis / J. A. Tripp, J. A. Stein, F. Svec, J. M. J. Fréchet // Organic Letters. 2000. V. 2. № 2. P. 195-198.
- 186. Zhang, R. Preparation of PEGA grafted poly(chloromethylstyrene-*co*-ethylene glycol dimethacrylate) monolith for high-efficiency solid phase peptide synthesis under continuous flow techniques / R. Zhang, Q. Li, Y. Huang, L. Zhao, P. Ye, G. Ma, Z. Su // Polymer. 2015. V. 61. P. 115-122.
- 187. Urban, J. Hypercrosslinking: new approach to porous polymer monolithic capillary columns with large surface area for the highly efficient separation of small molecules / J. Urban, F. Svec, J. M. J. Fréchet // Journal of Chromatography A. − 2010. − V. 1217. − № 52. − P. 8212-8221.
- 188. Ueda, E. Superhydrophilic-superhydrophobic patterned surfaces as high-density cell microarrays: optimization of reverse transfection / E. Ueda, W. Feng, P. A. Levkin // Advanced Healthcare Materials. -2016. -V. 5. -N 20. -P. 2646-2654.
- 189. Rånby, B. Photochemical modification of polymers photocrosslinking, surface photografting and lamination / B. Rånby // Polymer Engineering & Science. 1998. V. 38. № 8. P. 1229-1243.
- 190. Kato, K. Polymer surface with graft chains / K. Kato, E. Uchida, E.-T. Kang, Y. Uyama, Y. Ikada // Progress in Polymer Science. 2003. V. 28. № 2. P. 209-259.
- 191. Deng, J. Developments and new applications of UV-induced surface graft polymerizations / J. Deng, L. Wang, L. Liu, W. Yang // Progress in Polymer Science. -2009. -V. 34. -N2. -P. 156-193.
- 192. Zhou, T. Surface functionalization of biomaterials by radical polymerization / T. Zhou, Y. Zhu, X. Li, X. Liu, K. W. K. Yeung, S. Wu, X. Wang, Z. Cui, X. Yang, P. K. Chu // Progress in Materials Science. 2016. V. 83. P. 191-235.
- 193. Bhattacharya, A. Grafting: a versatile means to modify polymers: Techniques, factors and applications / A. Bhattacharya, B. N. Misra // Progress in Polymer Science. 2004. V. 29. № 8. P. 767-814.
- 194. Rånby, B. Surface modification of polymers by photoinitiated graft polymerization / B. Rånby // Makromolekulare Chemie. Macromolecular Symposia. − 1992. − V. 63. − № 1. − P. 55-67.

- 195. Ma, H. A novel sequential photoinduced living graft polymerization / H. Ma, R. H. Davis, C. N. Bowman // Macromolecules. 2000. V. 33. № 2. P. 331-335.
- 196. Stachowiak, T. B. Patternable protein resistant surfaces for multifunctional microfluidic devices via surface hydrophilization of porous polymer monoliths using photografting / T. B. Stachowiak, F. Svec, J. M. J. Fréchet // Chemistry of Materials. 2006. V. 18. № 25. P. 5950-5957.
- 197. Yang, W. Radical living graft polymerization on the surface of polymeric materials / W. Yang, B. Rånby // Macromolecules. 1996. V. 29. № 9. P. 3308-3310.
- 198. Rånby, B. Surface modification and lamination of polymers by photografting / B. Rånby // International Journal of Adhesion and Adhesives. 1999. V. 19. № 5. P. 337-343.
- 199. Yang, W. T. Bulk surface photografting process and its application. III. Photolamination of polymer films / W. T. Yang, B. Rånby // Journal of Applied Polymer Science. 1997. V. 63. № 13. P. 1723-1732.
- 200. Deng, J. P. Surface photografting polymerization of vinyl acetate (VAc), maleic anhydride, and their charge transfer complex. II. VAc(2) / J. P. Deng, W. T. Yang, B. Rånby // Journal of Applied Polymer Science. − 2000. − V. 77. − № 7. − P. 1522-1531.
- 201. Ma, H. Principal factors affecting sequential photoinduced graft polymerization / H. Ma, R. H. Davis, C. N. Bowman // Polymer. 2001. V. 42. № 20. P. 8333-8338.
- 202. Yang, W. Bulk surface photografting process and its applications. II. Principal factors affecting surface photografting / W. Yang, B. Rånby // Journal of Applied Polymer Science. 1996. V. 62. № 3. P. 545-555.
- 203. Geyer, F.L. Superhydrophobic-superhydrophilic micropatterning: towards genome-on-a-chip cell microarrays / F. L. Geyer, E. Ueda, U. Liebel, N. Grau, P. A. Levkin // Angewandte Chemie International Edition. 2011. V. 50. № 36. P. 8424-8427.
- 204. Ulbricht, M. Gas-phase photoinduced graft polymerization of acrylic acid onto polyacrylonitrile ultrafiltration membranes / M. Ulbricht, A. Oechel, C. Lehmann, G. Tomaschewski, H.–G. Hicke // Journal of Applied Polymer Science. − 1995. − V. 55. − № 13. − P. 1707-1723.
- 205. Ulbricht, M. Photograft-polymer-modified microporous membranes with environment-sensitive permeabilities / M. Ulbricht // Reactive and Functional Polymers. $-1996. V.31. N_{\odot} 2. P. 165-177.$

- 206. Zhuo, J. Light-induced surface graft polymerizations initiated by an anthraquinone dye on cotton fibers / J. Zhuo, G. Sun // Carbohydrate Polymers. 2014. V. 112. P. 158-164.
- 207. Walsh, Z. Polymerisation and surface modification of methacrylate monoliths in polyimide channels and polyimide coated capillaries using 660 nm light emitting diodes / Z. Walsh, P. A. Levkin, S. Abele, S. Scarmagnani, D. Heger, P. Klán, D. Diamond, B. Paull, F.

Svec, M. Macka // Journal of Chromatography A. – 2011. – V. 1218. – № 20. – P. 2954-2962.

- 208. Ziani-Cherif, H. Visible-light-induced surface graft polymerization via camphorquinone impregnation technique / H. Ziani-Cherif, Y. Abe, K. Imachi, T. Matsuda // Journal of Biomedical Materials Research. − 2002. − V. 59. − № 2. − P. 386-389.
- 209. Audouin, F. Surface-initiated RAFT polymerization of NIPAM from monolithic macroporous polyHIPE / F. Audouin, A. Heise // European Polymer Journal. 2013. V. 49. \mathbb{N}_{2} 5. P. 1073-1079.
- 210. Maya, F. Porous polymer monoliths with large surface area and functional groups prepared via copolymerization of protected functional monomers and hypercrosslinking / F. Maya, F. Svec // Journal of Chromatography A. 2013. V. 1317. P. 32-38.
- 211. Davankov, V. A. Structure and properties of hypercrosslinked polystyrene the first representative of a new class of polymer networks / V. A. Davankov, M. P. Tsyurupa // Reactive Polymers. 1990. V. 13. N 1. P. 27-42.
- 212. Tan, L. Hypercrosslinked porous polymer materials: design, synthesis, and applications / L. Tan, B. Tan // Chemical Society Reviews. 2017. V. 46. № 11. P. 3322-3356.
- 213. Urban, J. Efficient separation of small molecules using a large surface area hypercrosslinked monolithic polymer capillary column / J. Urban, F. Svec, J. M. J. Fréchet // Analytical Chemistry. − 2010. − V. 82. − № 5. − P. 1621-1623.
- 214. Chen, X.-J. Effect of ion adsorption on CEC separation of small molecules using hypercrosslinked porous polymer monolithic capillary columns / X.–J. Chen, N. P. Dinh, J. Zhao, Y.-T. Wang, S.-P. Li, F. Svec // Journal of Separation Science. − 2012. − V. 35. − № 12. − P. 1502-1506.
- 215. Urban, J. Effect of hypercrosslinking conditions on pore size distribution and efficiency of monolithic stationary phases / J. Urban, V. Škeříková // Journal of Separation Science. 2014. V. 37. № 21. P. 3082-3089.

- 216. Grzywiński, D. Hypercrosslinked cholesterol-based polystyrene monolithic capillary columns / D. Grzywiński, M. Szumski, B. Buszewski // Journal of Chromatography A. 2016. V. 1477. P. 11-21.
- 217. Shushunova, N. Y. Polymerization of butyl acrylate and butyl methacrylate in the presence of *o*-quinone methacrylate / N. Y. Shushunova, M. V. Arsenyev, T. A. Glukhova, S. D. Zaitsev, S. A. Chesnokov // Polymer Science Series B. − 2015. − V. 57. − № 3. − P. 207-216.
- 218. Urban, J. Recent advances in the design of organic polymer monoliths for reversed-phase and hydrophilic interaction chromatography separations of small molecules / J. Urban, P. Jandera // Analytical and Bioanalytical Chemistry. 2013. V. 405. № 7. P. 2123-2131.
- 219. Tetala, K. K. R. Bioaffinity chromatography on monolithic supports / K. K. R. Tetala, T. A. van Beek // Journal of separation science. 2010. V. 33. № 3. P. 422-438.
- 220. Namera, A. Advances in monolithic materials for sample preparation in drug and pharmaceutical analysis / A. Namera, T. Saito // Trends in Analytical Chemistry. 2013. V. 45. P. 182-196.
- 221. Wang, Y. A reverse membrane emulsification process based on a hierarchically porous monolith for high efficiency water-oil separation / Y. Wang, S. Tao, Y. An // Journal of Materials Chemistry A. -2013. V. 1. No. 5. P. 1701-1708.
- 222. Kang, Q.–S. A 3D porous polymer monolith–based platform integrated in poly(dimethylsiloxane) microchips for immunoassay / Q.-S. Kang, X.-F. Shen, N.-N. Hu, M.-J. Hu, H. Liao, H.-Z. Wang, Z.-K. He, W.-H. Huang // Analyst. 2013. V. 138. № 9. P. 2613-2619.
- 223. Shonberg, A. Preparative organische Photochemie / A. Shonberg (Editor). Berlin Göttingen Heidelberg: Springer, 1958. 274 P.
- 224. Patai, S. The chemistry of the quinonoid compounds / S. Patai. London-New-York-Sydney-Toronto: John Wiley and Sons, 1974. 616 P.
- 225. Wilshire, J. P. Formation of bis [bis (3,5-di-*tert*-butylcatecholato) oxomolybdenum(VI)] and related stable molybdenum-catechol complexes / J. P. Wilshire, L. Leon, P. Bosserman, D. T. Sawyer // Journal of the American Chemical Society. − 1979. − V. 101. − № 12. − P. 3379-3381.

- 226. Pierpont, C. G. Transition metal complexes of o-benzoquinone, *o*-semiquinone, and catecholate ligands / C. G. Pierpont, R. M. Buchanan // Coordination Chemistry Reviews. 1981. V. 38. № 1. P. 45-87.
- 227. Li, P. Visible light induced electropolymerization of suspended hydrogel bioscaffolds in a microfluidic chip / P. Li, H. Yu, N. Liu, F. Wang, G.-B. Lee, Y. Wang, L. Liu, W. J. Li // Biomaterials Science. − 2018. − V. 6. − № 6. − P. 1371-1378.
- 228. Xiao, P. Visible light sensitive photoinitiating systems: recent progress in cationic and radical photopolymerization reactions under soft conditions / P. Xiao, J. Zhang, F. Dumur, M. A. Tehfe, F. Morlet–Savary, B. Graff, D. Gigmes, J. P. Fouassier, J. Lalevée // Progress in Polymer Science. 2015. V. 41. P. 32-66.
- 229. Walsh, Z. Visible light initiated polymerization of styrenic monolithic stationary phases using 470 nm light emitting diode arrays / Z. Walsh, P. A. Levkin, V. Jain, B. Paull, F. Svec, M. Macka // Journal of Separation Science. − 2010. − V. 33. − № 1. − P. 61-66.
- 230. Yoshimitsu, Z. Effects of surface structure on the hydrophobicity and sliding behavior of water droplets / Z. Yoshimitsu, A. Nakajima, T. Watanabe, K. Hashimoto // Langmuir. 2002. V. 18. № 15. P. 5818-5822.
- 231. Yan, Y. Y. Mimicking natural superhydrophobic surfaces and grasping the wetting process: a review on recent progress in preparing superhydrophobic surfaces / Y. Y. Yan, N. Gao, W. Barthlott // Advances in Colloid and Interface Science. − 2011. − V. 169. − № 2. − P. 80-105.
- 232. Kijlstra, J. Roughness and topology of ultra-hydrophobic surfaces / J. Kijlstra, K. Reihs, A. Klamt // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2002. V. 206. № 52. P. 1-9.
- 233. Levkin, P. A. porous polymer coatings: a versatile approach to superhydrophobic surfaces / P. A. Levkin, F. Svec, J. M. J. Fréchet // Advanced Functional Materials. 2009. V. 19. № 12. P. 1993-1998.
- 234. Гордон А., Спутник химика. Физико-химические свойства, методики, библиография (справочник) / А. Гордон, Р. Форд Москва: Мир, 1976. 541 С.