

СМЕСИ  
ПОЛИМЕРОВ

УДК 541.64:539.2

НАНОПОРИСТЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ СЕТКИ *N*-ВИНИЛПИРРОЛИДОНА  
С ДИМЕТАКРИЛАТОМ ТРИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ  
И СОРБЦИЯ МАКРОМОЛЕКУЛ

© 2019 г. С. В. Курмаз<sup>а,\*</sup>, Н. В. Фадеева<sup>а</sup>, А. А. Грищук<sup>а</sup>,  
Е. И. Кнерельман<sup>а</sup>, Г. И. Давыдова<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт проблем химической физики Российской академии наук  
142432 Черногловка, Московская обл., пр. ак. Семенова, 1, Россия

\* e-mail: skurmaz@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 03.10.2018 г.

После доработки 19.10.2018 г.

Принята к публикации 02.11.2018 г.

Методом трехмерной радикальной сополимеризации *N*-винилпирролидона с диметакрилатом триэтиленгликоля в присутствии разветвленного сополимера как макромолекулярного темплата с функцией порогена получены нанопористые полимерные сетки различного состава. Изучены процессы адсорбции поливинилпирролидона, полиметилметакрилата и полистирола из их смесей в хлороформе нанопористыми полимерными сетками *N*-винилпирролидона и их десорбции. С помощью гель-проникающей хроматографии и ИК-спектроскопии исследовано молекулярно-массовое распределение и состав смесей ПВП–ПММА и ПВП–ПС до и после адсорбции, а также макрообъектов после десорбции. Показана высокая избирательность нанопористой полимерной сетки адсорбировать поливинилпирролидон из его смеси с неполярным полистиролом.

DOI: 10.1134/S2308112019020068

ВВЕДЕНИЕ

Полимеры и сополимеры *N*-винилпирролидона (ВП) вследствие высокой биосовместимости, гидрофильности, способности к комплексообразованию и сорбционной активности успешно используют в качестве носителей и модификаторов лекарственных препаратов [1–4]. Для этих целей также перспективными могут быть полимерные сетки ВП с развитой удельной поверхностью и пористой структурой. На примере рибофлавина нами показана возможность их применения в качестве носителей, обеспечивающих пролонгированное выделение витамина [5]. Эффективный способ формирования мезопористых полимерных сеток ВП без применения “плохих” растворителей как порогенов и модификации специально вводимых полимерных наноматериалов в качестве заготовок пор предложен в работах [6–9], где для организации пор в трехмерной матрице были использованы растворимые в смеси мономеров сополимеры ВП разветвленной топологической структуры.

Протокол приготовления полимерных сеток ВП (полимеризация, приводящая к сетчатым полимерным матрицам, содержащим макромолекулярные порогены, их удаление с помощью растворителя, наличие пор) формально соответствовал

требованиям трехмерного макромолекулярного импринтинга и способствовал созданию полимеров, которые могли повторно распознавать импринт-молекулы или молекулы близкого к ним строения, формы и размера [10–13]. Более того, на стадии приготовления мономер-полимерной смеси потенциальный пороген, находясь в гидратном состоянии, связывается с полярным мономером ВП с образованием комплекса ВП–(H<sub>2</sub>O)<sub>x</sub>–разветвленный сополимер [9]. Как известно [10–13], формирование комплексов между функциональным мономером и импринт-молекулой является ключевым условием при создании молекулярно-импринтированных полимеров. С учетом этих фактов логично было исследовать способность пористых полимерных сеток ВП адсорбировать макромолекулы, близкие по размеру и химической природе к использованному при их синтезе макромолекулярному порогену.

Цель настоящей работы – изучить способности нанопористых полимерных сеток *N*-винилпирролидона с диметакрилатом триэтиленгликоля различного состава адсорбировать макрообъекты наноразмерного масштаба – ПВП, ПММА и ПС из их смесей в хлороформе; ПВП выступал в качестве модели исходного темплата-порогена, т.е. разветвленного сополимера.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Мономер *N*-винилпирролидон (“Alfa Aesar”) очищали перегонкой в вакууме от ингибитора NaOH. Сомономер – диметакрилат триэтиленгликоля (ДМТЭГ) производства “Aldrich” и передатчик цепи – 1-декантиол (ДТ) производства “Alfa Aesar” использовали без дополнительной очистки.

Разветвленный сополимер ВП с диметакрилатом триэтиленгликоля получали трехмерной радикальной сополимеризацией при мольном соотношении реагентов [ВП] : [ДМТЭГ] : [ДТ] = 100 : 12 : 12 в толуоле (75 об. %). Высокомолекулярную фракцию после сополимеризации выделяли из смеси осаждением в 10-кратный избыток гексана. Сополимер сушили до постоянной массы в вакууме от толуола и гексана.

Молекулярные массы разветвленного сополимера определяли методом ГПХ на приборе “Waters GPCV 2000” (2 колонки PL-gel, 5 мкм, MIXED-C, 300 × 7.5 мм) по методике [6]. Для анализа использовали два детектора – рефрактометрический и светорассеяния “WYATT DAWN HELEOS II”,  $\lambda = 658$  нм, программное обеспечение “Empower Pro” и “Astra” (версия 5.3.2.20). Динамическую вязкость сополимера в *N*-винилпирролидоне и смеси ВП–ДМТЭГ измеряли на вискозиметре Штабингера SVM-3000 при 25°C.

Разветвленный сополимер (20 мас. %) растворяли в смеси мономеров ВП–ДМТЭГ состава 40 : 60 и 80 : 20 мас. %. Полученные мономер-полимерные смеси помещали в стеклянные ампулы (диаметр 3 мм), вакуумировали и запаивали. Трехмерную радикальную полимеризацию в массе, инициированную ДАК (0.2 мас. %), в присутствии разветвленного сополимера осуществляли при 60°C и получали полимерные композиты различного мономерного состава.

Проводили золь-гель-анализ полученных полимерных композитов с предельной конверсией связей C=C в аппарате Соклетта в течение 5 ч при температуре кипения растворителя – изопропанола. После экстракции золь (растворимых продуктов) получали густосшитые полимерные сетки **1** и **2**, которые сушили до постоянной массы в вакууме. Они представляли собой блочные образцы с диаметром 2.5 и высотой 5–6 мм.

Молекулярные массы линейных ПММА, ПВП и ПС определяли методом ГПХ, используя детектор-рефрактометр. Методом динамического рассеяния света исследовали 1%-ные растворы полимеров и их смесей в хлороформе на угле детектирования 90° с использованием установки “Photocor Compact” (“Photocor Instruments Inc.”, США), оснащенной диодным лазером, работающим на  $\lambda = 654$  нм. Предварительно растворы полимеров фильтровали, используя фильтр с диаметром пор 0.45 мкм. Перед измерением вials с

раствором термостатировали в течение ~20 мин. Автокорреляционные функции рассеянного света, определенные в режиме динамического светорассеяния, обрабатывали с помощью программы “DynaLS”, что позволяло анализировать функции распределения частиц, находящихся в растворе, по временам релаксации  $t_c$  и коэффициентам диффузии  $D$ . Используя уравнение Эйнштейна–Стокса  $D = kT/6\pi\eta R$  ( $k$  – константа Больцмана;  $T$  – абсолютная температура;  $\eta$  – вязкость среды, в которой взвешены дисперсные частицы), рассчитывали величину гидродинамического радиуса  $R_h$  полимеров. Строили зависимости распределения интенсивности рассеяния света по гидродинамическим радиусам  $R_h$ .

Пористость полимерной сетки **1** определяли методом низкотемпературной адсорбции азота на приборе “Autosorb-1” (“Quantachome”, США). Удельную поверхность полимерных сеток **1** и **2** оценивали также из данных по адсорбции гидрофильного красителя – бенгальского розового из водного раствора [5].

Для исследования процессов адсорбции макромолекулярных объектов пористыми сетками **1** и **2** применяли линейные ПВП и ПММА, полученные радикальной полимеризацией в режиме передачи цепи, и ПС. Хлороформ выбрали в качестве общего растворителя, не склонного к межмолекулярным взаимодействиям с полимерными объектами. Готовили 10%-ные растворы ПВП и ПММА в хлороформе, а также 5%-ные растворы линейных ПВП и ПС в хлороформе. Смешивали растворы ПВП с ПММА и ПВП с ПС в соотношении 50 : 50 об. %. Полимерные сетки **1** и **2** помещали в бюкс, содержащий смесь полимеров ПВП–ПММА и ПВП–ПС в хлороформе, и выдерживали при 25°C. Рассчитывали значение адсорбции  $S_{\text{адс}}$  по формуле

$$S_{\text{адс}} = (m - m_0)/m_0 \times 100\%,$$

где  $m$  – значение массы образца после адсорбции,  $m_0$  – исходная масса образца. Затем образцы, высушенные при комнатной температуре, помещали в хлороформ и изучали процесс десорбции. Значение относительной десорбции  $S_{\text{дес}}$  рассчитывали по формуле

$$S_{\text{дес}} = (m_{\text{адс}} - m_{\text{дес}})/m_{\text{адс}} \times 100\%.$$

Здесь  $m_{\text{адс}}$  – значение массы образца после адсорбции,  $m_{\text{дес}}$  – масса образца после десорбции.

Молекулярно-массовое распределение и состав смесей ПВП–ПММА и ПВП–ПС до и после сорбции, а также макрообъектов после десорбции исследовали с помощью ГПХ (детектор-рефрактометр) и ИК-спектроскопии. Записывали ИК-спектры пленок на стеклах KBr, высушенных до полного удаления растворителя.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

*Характеристики макромолекулярного порогена и пористых полимерных сеток*

Макромолекулярный пороген — разветвленный сополимер получен с помощью радикальной сополимеризации в толуоле в условиях передачи цепи на 1-декантиол [7]. По данным элементного анализа, содержание *CHNS* составляло 59.9, 9.1, 8.2, 1.7%. Из этих данных был рассчитан состав сополимера: содержание звеньев ВП, ДМТЭГ и ДТ составляло 80.5, 12.4 и 7.1 мол. %. Его относительная и абсолютная средневесовая  $M_w$  и среднечисловая  $M_n$  молекулярная масса составляла  $(18 \text{ и } 20) \times 10^3$  и  $(3.9 \text{ и } 11.1) \times 10^3$  соответственно. Фактор Зимма  $g'$ , рассчитанный как отношение среднеквадратичного радиуса инерции макромолекул с  $M_w \sim 10^4$  и линейного ПВП, был равен 0.6–0.7 и свидетельствовал об их разветвленности [8].

Разветвленный сополимер ВП, несмотря на включение в его состав звеньев ДМТЭГ и неполярных остатков ДТ, сохранял высокую гидрофильность и аналогично ПВП [14] содержал сорбированную воду, которая образовывала с С=О-группами ВП-звеньев комплексы  $(H_2O)_x$ —разветвленный сополимер различной прочности [9]. С помощью ИК-спектроскопии показано, что при растворении гидратированного разветвленного сополимера в смеси мономеров появлялся комплекс ВП— $(H_2O)_x$ —сополимер [9], в котором С=О-группы ВП также связывались водородной связью с сополимером.

Другой особенностью амфифильного разветвленного сополимера ВП является его существование в полярных средах в виде мономолекулярных мицелл и их агрегатов [8, 9]. Так, например, в этаноле в рассеяние света основной вклад вносят отдельные макромолекулы с  $R_h \sim 4$  нм, при этом наблюдаются крупные частицы с  $R_h \sim 10^2$  и более. В изопропиловом спирте пики агрегатов сдвигаются в область меньших значений  $R_h$ . В смеси ВП—ДМТЭГ состава 80 : 20 мас. % разветвленный сополимер (1 мас. %) существует в виде отдельных макромолекул и не агрегирует [9]. Однако в концентрированных растворах, как следует из зависимостей динамической вязкости от концентрации сополимера в ВП и в смеси ВП—ДМТЭГ (рис. 1), разветвленный сополимер, по-видимому, образует агрегаты. На зависимости динамическая вязкость—концентрация наблюдается отклонение от линейности при концентрации сополимера в ВП свыше 6 мас. %. В смеси мономеров оно имеет место при более низкой концентрации разветвленного сополимера (~2.5 мас. %). Снижение полярности среды в смеси ВП—ДМТЭГ приводит к усилению процессов агрегации амфифильных макромолекул. При содержании разветвленного сополимера 20% в ре-

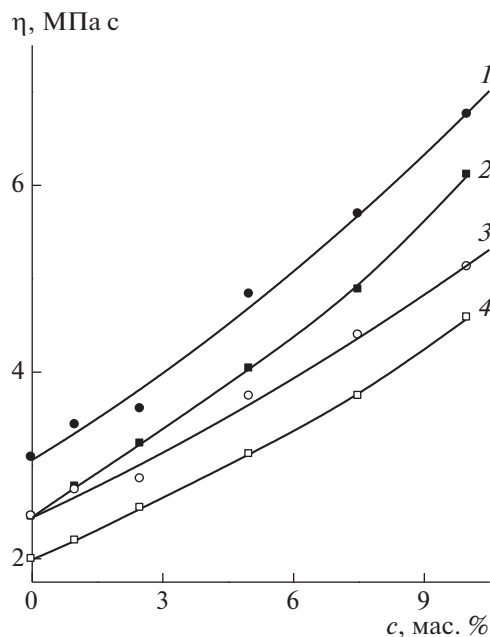


Рис. 1. Зависимость динамической вязкости смеси ВП—ДМТЭГ (80 : 20 мас. %)—разветвленный сополимер (1, 3) и смеси ВП—разветвленный сополимер (2, 4) от концентрации разветвленного сополимера при  $T = 20$  (1, 2) и  $30^\circ\text{C}$  (3, 4).

акционных смесях ВП—ДМТЭГ его макромолекулы присутствуют, скорее всего, в форме агрегатов, которые наряду с отдельными макромолекулами представляют собой заготовки пор.

Составы мономер-полимерных смесей, из которых сначала формировали полимерные композиты 1 и 2, приведены в табл. 1. После сополимеризации получали монолитные (блочные) образцы с предельной конверсией связей С=С, которые заметно опалесцировали и характеризовались двумя значениями температуры стеклования [8, 9]. Так, по данным ДСК, у полимерного композита 1 наблюдаются  $\alpha$ -переходы, обусловленные размораживанием молекулярной подвижности сегментов макромолекулярного порогена и полимерной матрицы при 58 и  $125^\circ\text{C}$  соответственно. В ходе трехмерной радикальной сополимеризации, очевидно, имело место микрофазовое разделение, в результате которого макромолекулярные добавки выделялись в отдельные области различного размера, отличающиеся от полимерной матрицы показателем преломления и температурой стеклования.

Из полимерных композитов экстрагировали с помощью изопропилового спирта растворимые полимерные продукты, среди которых идентифицировали фракции разветвленного сополимера с высоким содержанием ВП-звеньев и олигомерный ВП [8, 9]. В результате получали монолитные

**Таблица 1.** Составы мономер-полимерных смесей и конверсия двойных связей в полимерных композитах ВП–ДМТЭГ–разветвленный сополимер

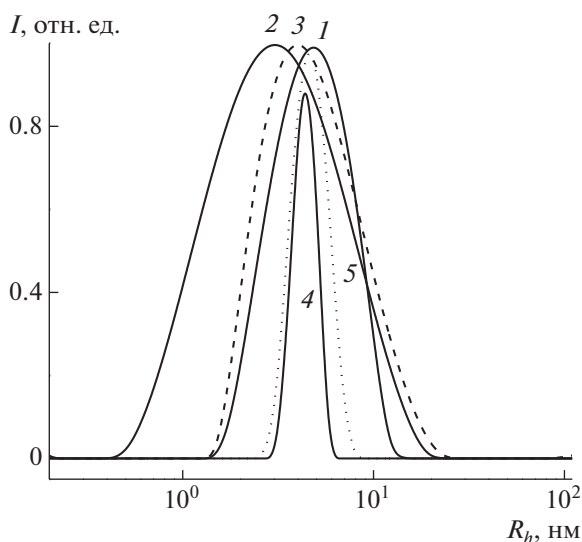
Полимерный композит	Состав смеси ВП–ДМТЭГ, мас. %	[Разветвленный сополимер], мас. %	Конверсия, %
1	40 : 60	20	77.0
2	80 : 20	20	68.0

полимерные сетки с иными физико-химическими характеристиками, чем полимерные композиты. Так, полимерная сетка **1** характеризовалась температурой стеклования в высокотемпературной области [8]. Ее модуль упругости  $E$  практически не изменялся по сравнению с полимерным композитом и составлял  $1.1 \times 10^3$  МПа [8]. Полимерные сетки **1** и **2**, образованные мономерами с различной реакционной способностью, представляли собой густосшитые химические сетки с концевыми цепями, состоящими из ВП-звеньев. В них равномерно распределена дисперсная фаза, образованная макромолекулами темплата-порогена, которая экстрагируется изопропиловым спиртом.

Специальные исследования показали, что кипящий хлороформ для экстракции порогена и получения полимерных сеток с большей пористостью менее эффективен, чем изопропиловый

спирт. В мягких условиях (при комнатной температуре) оба растворителя не обеспечивают достаточное для вымывания порогена объемное набухание и, как следствие, полимерные сетки обладают примерно одинаковой пористостью, которая существенно ниже, чем у сеток, экстрагированных кипящими растворителями. Высокая степень сшивания полимерной сетки обеспечивает жесткость, механическую стабильность и слабое набухание в растворителях различной полярности [8, 9].

Морфология поверхности сеток, по данным СЭМ (см. рис. 1 в электронном виде; Дополнительный материал), является пористой; они имеют открытые поры и каналы, пронизывающие полимерное тело. Методом низкотемпературной адсорбции азота в полимерной сетке **1** определены значения удельной площади поверхности  $S_{уд}$  – 26.2 м<sup>2</sup>/г и объема пор  $V_{пор}$  – 0.21 см<sup>3</sup>/г [8]. Изотермы адсорбции-десорбции азота для полимерных сеток **1** и **2** показаны на рис. 2 в электронном виде (Дополнительный материал). Следует отметить, что сополимер, полученный в отсутствие макромолекулярного порогена, имел значение  $S_{уд}$  менее 1 м<sup>2</sup>/г и был непористым. Форма кривой распределения пор по размерам указывала на наличие в полимерной сетке **1** пор различного размера, причем большинство из них относится к мезопорам с диаметром от 2 до 50 нм [8]. Кроме них, имелись микропоры, мелкие мезопоры или субмикропоры. Метод низкотемпературной адсорбции азота оказался неприемлем для оценки удельной поверхности и пористости полимерной сетки **2**, так как неполярные молекулы азота слабо взаимодействовали с полярной поверхностью полимерной сетки данного состава [5]. Как следствие, получали сильно заниженные значения  $S_{уд}$  и  $V_{пор}$ , противоречащие данным СЭМ о развитой пористой структуре полимерной сетки **2**. Результаты БЭТ для полимерной сетки **1** хорошо коррелировали с экспериментальной  $S_{уд}$ , определенной из данных по адсорбции бенгальского розового из водных растворов и значения эффективного ради-



**Рис. 2.** Кривые распределения интенсивности рассеяния света  $I$  по размерам частиц в 1%-ных растворах ПВП (1), ПММА (2) и смеси ПВП–ПММА (3), ПС (4) и смеси ПВП–ПС (5);  $T = 25^\circ\text{C}$ .

уса его молекулы [15]. В связи с этим, с помощью гидрофильного красителя также была оценена удельная площадь поверхности пористого сополимера по мономерному составу аналогичного **2**, которая составила  $\sim 33 \text{ м}^2/\text{г}$  [5]. Таким образом, полимерные сетки **1** и **2** обладали заметной поверхностью в отличие от традиционных сополимеров, полученных в отсутствие разветвленного сополимера как порогена.

*Исследование процессов адсорбции макромолекул пористыми полимерными сетками*

Характеристики макромолекулярных объектов – линейных ПВП, ПММА и ПС, использованных для изучения сорбционных свойств пористых полимерных сеток **1** и **2**, приведены в табл. 2. Видно, что ПВП и ПММА отличаются молекулярной массой, и значение  $M_w$  их смеси закономерно снижается. Методом динамического рассеяния света исследованы растворы отдельных полимеров и их смесей в хлороформе и были получены кривые распределения интенсивности  $I$  рассеяния света по размерам – гидродинамическим радиусам  $R_h$  для отдельных полимеров и их смеси (рис. 2). Кривые  $I(R_h)$  являются унимодальными и различаются значениями  $R_h$  в максимуме пиков (табл. 2). В процессе адсорбции большие макромолекулы не проникают в поры, только лишь макромолекулы с диаметром менее 50 нм вместе с растворителем диффундируют в мезопоры и могут быть адсорбированы полимерной сеткой, а в процессе десорбции растворитель будет вымывать их из пор.

На рис. 3 приведены зависимости адсорбции макрообъектов полимерными сетками **1** и **2** из смеси ПВП–ПММА в хлороформе в координатах уравнения Фика. Из сравнения кривых  $I$  на рис. 3а и 3б следует, что скорость адсорбции выше в полимерной сетке **2**, по-видимому, вследствие большей ее пористости. За время наблюдения значение  $S_{\text{адс}}$  сополимером **1** составило  $\sim 18\%$ , тогда как второй образец достигал насыщения и предельного значения  $S_{\text{адс}} \sim 65\%$ .

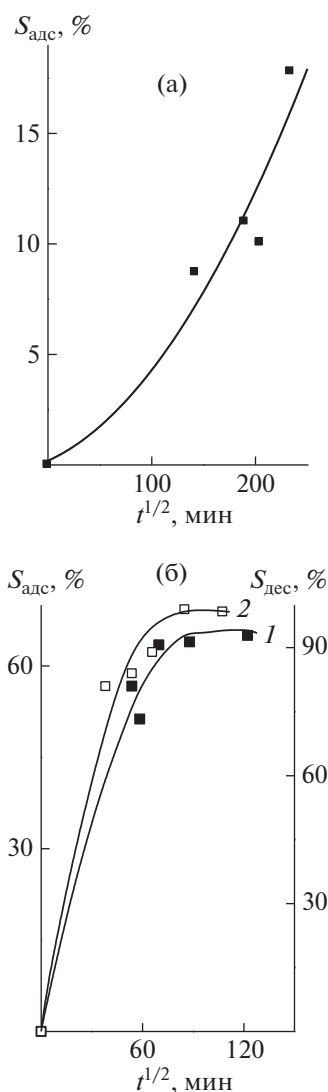
Анализировали данные ГПХ линейных ПВП, ПММА, их смеси ПВП–ПММА до и после адсорбции полимерной сеткой **1**. На хроматограммах ПВП и ПММА, нормированных для сравнения на максимальную высоту пика (рис. 4), присутствуют унимодальные пики; времена их элюирования являются близкими и, как следствие, максимумы пиков плохо разделены. Хроматограмма смеси лежит в области меньших молекулярных масс относительно ПВП. После адсорбции интенсивность этого пика уменьшается,

**Таблица 2.** Характеристики линейных ПВП, ПММА, ПС и смесей ПВП–ПММА, ПВП–ПС

Полимеры	$M_w \times 10^{-3}$	$R_h$ , нм
ПВП	50.3	5.0
ПММА	32.7	3.0
ПВП–ПММА*	41.6/39.6	4.0
ПС	69.2	4.0
ПВП–ПС	–	5.0

\* Приведены значения  $M_w$  смеси полимеров до (числитель) и после (знаменатель) адсорбции.

и он становится более узким. Как следствие, значение  $M_w$  смеси снижается (табл. 2). Таким образом, ММР смеси ПВП–ПММА изменяется, оче-



**Рис. 3.** Зависимости адсорбции макрообъектов из смеси ПВП–ПММА в хлороформе полимерной сеткой **1** (а), а также адсорбции ( $I$ ) и десорбции ( $2$ ) полимерной сеткой **2** (б) при 25°C.

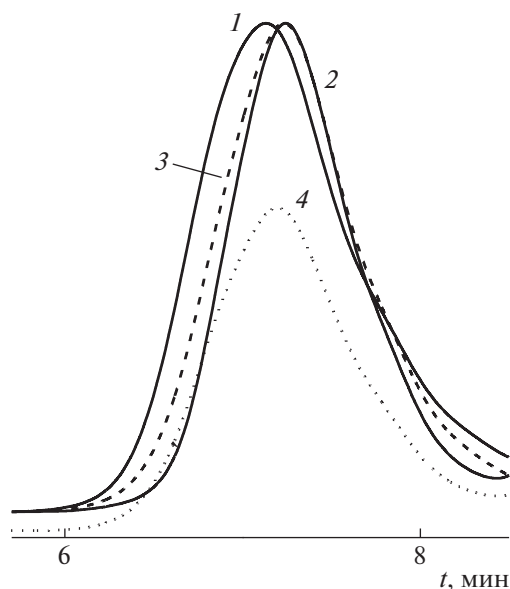


Рис. 4. Хроматограмма ПВП (1), ПММА (2), смеси ПВП–ПММА до (3) и после сорбции (4) полимерной сеткой 1.

видно, в результате адсорбции макромолекул из раствора. Однако данные ГПХ не дают ответа об избирательности адсорбции из смеси ПВП–ПММА этой полимерной сеткой.

На рис. 5 приведены ИК-спектры исходных полимерных смесей, после адсорбции макрообъектов полимерными сетками 1 и 2 и их десорбции в области  $1800\text{--}1600\text{ см}^{-1}$ , в которой регистрируются характеристичные полосы валентных колебаний связей  $\text{C}=\text{O}$  в метакрильных и ВП-звеньях при  $\nu \sim 1730$  и  $1660\text{ см}^{-1}$  соответственно. Отношение их оптических плотностей  $D$  может служить характеристикой изменения состава смеси ПВП–ПММА в ходе проведенных исследований.

Судя по спектрам (рис. 5а), после десорбции из полимерной сетки 1 в хлороформе присутствуют оба полимера. Из приведенных данных в табл. 3 следует, что характерное для исходной смеси значение  $D_{\text{ПВП}}/D_{\text{ПММА}}$  после адсорбции снижается в  $\sim 1.4$  раза. Из разности значений  $D_{\text{ПВП}}/D_{\text{ПММА}}$  смеси полимеров до и после адсорбции полимерной сеткой 1 следует, что значение  $D_{\text{ПВП}}/D_{\text{ПММА}}$  смеси ПВП–ПММА после десорбции должно составлять  $\sim 0.5$ . Экспериментальное значение  $D_{\text{ПВП}}/D_{\text{ПММА}}$  удовлетворительно согласуется с расчетным. Различия могут быть связаны не только с десорбцией из полимерной сетки макромолекул, но и с экстрагированием остатков порогена из высокоплотных областей густосшитой сетки. В пользу этого свидетельствует и относительное значение предельной десорбции  $\sim 106\%$ . Таким образом, из полимерной сетки 1 высвобождаются и ПВП, и ПММА, а следовательно, она не обладает избирательностью, по-видимому, из-за сродства к обоим полимерам. Можно предположить, что адсорбируются не только отдельные макромолекулы, но и их агрегаты смешанного типа, представляющие собой физически связанные полимерные цепи, в которых имеются центры сильных межмолекулярных взаимодействий – сложноэфирные и амидные группы. Результаты десорбции свидетельствуют о более слабом взаимодействии макрообъектов с функциональными группами полимерной сетки 1 по сравнению с низкомолекулярными объектами, в частности рибофлавином [5], для которого относительное значение предельной десорбции составляет  $\sim 20\%$ .

Были проанализированы ИК-спектры (рис. 5б) смеси ПВП–ПММА до и после адсорбции–десорбции полимерной сеткой 2, которые затем сравнивались с соответствующими значениями  $D_{\text{ПВП}}/D_{\text{ПММА}}$  (табл. 3). После адсорбции значение  $D_{\text{ПВП}}/D_{\text{ПММА}}$  падает в  $\sim 1.7$  раза, очевидно, вслед-

Таблица 3. Отношение оптической плотности  $D$  характерных полос поглощения ПВП, ПММА и ПС в исходных смесях полимеров, полимеров после адсорбции полимерными сетками 1 и 2 и их десорбции

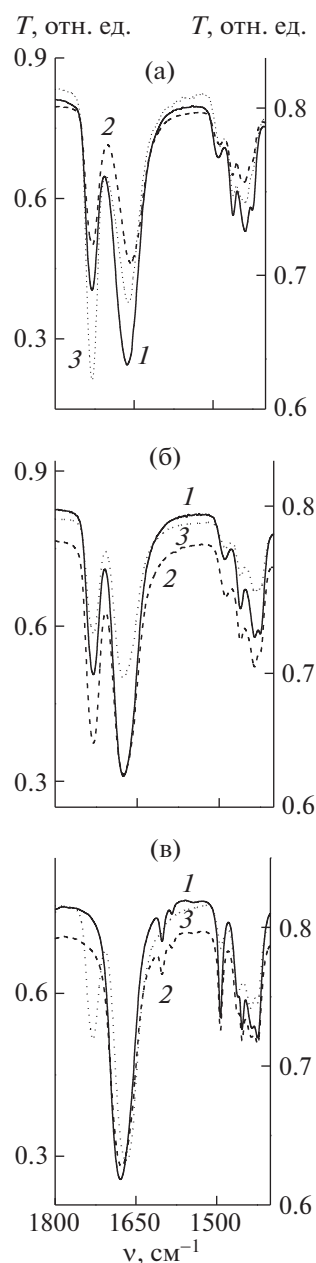
Полимерные сетки	$D_{\text{ПВП}}/D_{\text{ПММА}}$ ( $D_{\text{ПВП}}/D_{\text{ПС}}$ )					
	исходная смесь ПВП–ПММА	ПВП–ПММА после адсорбции	ПВП–ПММА после десорбции	исходная смесь ПВП–ПС	ПВП–ПС после адсорбции	ПВП–ПС после десорбции
1	1.7	1.2	0.7	10.8	8.2	18.2
2	2.0	1.2	1.5	—	—	—

ствии адсорбции макрообъектов из хлороформа. После десорбции из полимерной сетки **2** в ИК-спектре (рис. 5б, кривая 3) присутствуют полосы поглощения обоих полимеров – ПВП и ПММА. Таким образом, полимерная сетка данного состава также не обладает избирательностью относительно ПВП. Обращает на себя внимание значительное увеличение отношения  $D_{\text{ПВП}}/D_{\text{ПММА}}$  после десорбции. Оно оказалось в  $\sim 2$  раза больше ожидаемого, исходя из разности  $D_{\text{ПВП}}/D_{\text{ПММА}}$  в смеси полимеров до и после адсорбции. В составе смеси полимеров после десорбции, по-видимому, имеется макромолекулярный пороген, который в силу диффузионных ограничений остается в полимерной сетке и медленно вымывается. Действительно, по данным гравиметрии, после десорбции имеет место незначительная потеря массы полимерным матриксом. Таким образом, пористые полимерные сетки **1** и **2** способны адсорбировать макрообъекты близкой химической природы из растворов, но не обладают избирательностью.

ПВП и ПС сильно различались по полярности и термодинамическому сродству относительно полимерной сетки **1**. При этом неполярный полимер характеризовался более высокой молекулярной массой. Распределение интенсивности рассеяния света по размерам частиц в хлороформе является узким (рис. 2); значение  $R_h$  в максимуме пика составляло  $\sim 4$  нм. В смеси ПВП–ПС кривая  $I(R_h)$  уширялась, и значение в максимуме пика смещалось в сторону более высоких значений  $R_h$ . Таким образом, мезопористая полимерная сетка может адсорбировать из смеси полимеров лишь макромолекулы с диаметром  $\sim 3$ – $16$  нм. Большие макромолекулы не проникают в поры данного размера и, очевидно, вымываются с поверхности полимерной сетки растворителем.

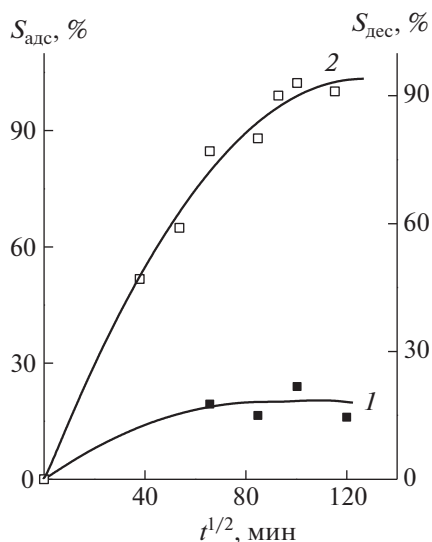
Кривые адсорбции макромолекул из смеси ПВП–ПС и их десорбции в координатах уравнения Фика приведены на рис. 6. Видно, что их адсорбция протекает с более высокой скоростью, чем из смеси ПВП–ПММА (рис. 3) и достигает предельного значения  $S_{\text{адс}} \sim 20\%$ . Причиной этого, скорее всего, является высокое термодинамическое сродство ПВП к полимерной сетке **2**. Процесс десорбции также протекает с высокой скоростью, и полимер высвобождается из полимерной сетки.

О составе смеси полимеров ПВП–ПС после адсорбции–десорбции судили на основе данных ИК-спектроскопии. В спектре исходной смеси ПВП–ПС в области  $1800$ – $1400$   $\text{см}^{-1}$  наблюдаются



**Рис. 5.** ИК-спектры исходной смеси ПВП–ПММА (1), после адсорбции полимеров (2) и их десорбции (3) полимерными сетками **1** (а) и **2** (б); исходной смеси ПВП–ПС (1), после адсорбции полимеров (2) и их десорбции (3) полимерной сеткой **1** (в).

характеристические полосы, соответствующие валентным колебаниям групп С=О в лактамном цикле ПВП при  $\nu \sim 1680$   $\text{см}^{-1}$ , а также колебаниям ароматического кольца при частоте  $\sim 1600$ ,  $1580$ ,  $1500$  и  $1450$   $\text{см}^{-1}$  [16]. Из ИК-спектров полимеров в исходной смеси и после адсорбции–десорбции было определено отношение оптических плотно-



**Рис. 6.** Зависимость адсорбции (1) макрообъектов из смеси ПВП–ПС в хлороформе полимерной сеткой 1 и их десорбции (2).

стей полосы поглощения связи  $\text{C}=\text{O}$  в ПВП при  $1680 \text{ см}^{-1}$  и полосы поглощения ПС при  $1600 \text{ см}^{-1}$   $D_{\text{ПВП}}/D_{\text{ПС}}$  (табл. 3). Судя по ИК-спектрам и уменьшению значения  $D_{\text{ПВП}}/D_{\text{ПС}}$ , макрообъекты адсорбируются полимерной сеткой; данные по величине предельной адсорбции и ИК-спектрокопии о количестве адсорбированных полимеров из смеси (~24%) хорошо коррелируют. Из ИК-спектра (рис. 5в, кривая 2) видно, что после адсорбции в смеси полимеров остается ПС. Однако в ИК-спектре (рис. 5в, кривая 3) полимеров, экстрагированных из полимерной сетки 1, полоса поглощения скелетных колебаний бензольного кольца при  $\nu \sim 1600 \text{ см}^{-1}$  практически отсутствует, что позволяет сделать вывод о малом содержании ПС в анализируемом продукте. Кроме того, в ИК-спектре (рис. 5в, кривая 3) появляется новая полоса поглощения при  $\nu \sim 1730 \text{ см}^{-1}$ , соответствующая валентным колебаниям связи  $\text{C}=\text{O}$  в метакрилатной группе, а частота связи  $\text{C}=\text{O}$  в лактамном цикле ВП-звеньев понижается до  $1665 \text{ см}^{-1}$ . Очевидно, что в процессе исследования из полимерной сетки 1 продолжает экстрагироваться пороген с высоким содержанием диметакрилата. В пользу этого свидетельствуют данные гравиметрии о потере веса полимерной сетки на ~7%. В процессе адсорбции и десорбции в полимерной сетке 1, по-видимому, возникают новые каналы и поры открытого типа, размеры которых позволяют высвобождаться макромолекулам.

кулам. Таким образом, полимерная сетка 1 демонстрирует избирательность при адсорбции из хлороформа двух сильно различающихся по полярности макрообъектов: преимущественно адсорбируется ПВП.

В результате проведенных исследований в работе показано, что нанопористые полимерные сетки ВП с диметакрилатом триэтиленгликоля способны адсорбировать макрообъекты нанометрового размера из хлороформа, их сорбционная способность определяется мономерным составом, размерами пор и удельной площадью поверхности, доступной для взаимодействия с адсорбатом. При адсорбции двух сильно различающихся по полярности макрообъектов из хлороформа полимерная сетка 1 демонстрирует избирательность к полимеру, близкому по природе и размеру к макромолекуле темплата-порогена. Однако вопрос о характере связывания полимерных сеток ВП–ДМТЭГ и ПВП остается открытым и требует дополнительного исследования. С учетом полученных экспериментальных данных по избирательной адсорбции ПВП и ранее установленного факта – образования  $\text{H}$ -связи между макромолекулярным порогеном и мономером ВП можно сделать предположение о перспективности полимерных сеток ВП–ДМТЭГ в качестве молекулярно-импринтированных полимеров для природных полимеров с амидными группами.

Работа выполнена по теме Госзадания (гос. регистрация № 01201055328) с использованием оборудования Центра коллективного пользования “Новые нефтехимические процессы, полимерные композиты и адгезивы” (№ 77601).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Panarin E.F. // Russ. Chem. Bull. 2015. V. 64. № 1. P. 15.
2. Panarin E.F. // Russ. Chem. Bull. 2017. V. 66. № 10. P. 1812.
3. Solovskii M.V., Borisenko M.S., Ershov A.Yu., Zakharova N.V., Tarabukina E.B. // Russ. J. Gen. Chem. V. 87. № 2. P. 276.
4. Borovikova L.N., Titova A.V., Kipper A.I., Pisarev O.A. // Russ. J. Gen. Chem. V. 87. № 5. P. 1031.
5. Kurmaz S.V., Fadeeva N.V., Knerelman E.I., Davydova G.I. // Russ. J. Appl. Chem. 2017. V. 91. № 1. P. 105.
6. Kurmaz S.V., Grubenko G.A., Knerelman E.I., Davydova G.I., Torbov V.I., Dremova N.N. // Mendeleev Commun. 2014. V. 24. № 2. P. 125.



7. *Fadeeva N.V., Kurmaz S.V., Knerelman E.I., Davydova G.I., Torbov V.I., Dremova N.N.* // Russ. Chem. Bull. 2016. V. 65. № 8. P. 2089.
8. *Fadeeva N.V., Kurmaz S.V., Knerelman E.I., Davydova G.I., Torbov V.I., Dremova N.N.* // Polymer Science B. 2017. V. 59. № 3. P. 257.
9. *Fadeeva N.V., Kurmaz S.V., Knerelman E.I., Davydova G.I.* // Polymer Science B. 2018. V. 60. № 2. P. 195.
10. *Lisichkin G.V., Krutyakov Yu.A.* // Russ. Chem. Rev. 2006. V. 75. № 10. P. 901.
11. *Гендриксон О.Д., Жердев А.В., Дзантиев Б.Б.* // Усп. биол. хим. 2006. Т. 46. С. 149.
12. *Dmitrienko E.V., Pyshnaya I.A., Martyanov O.N., Pyshnyi D.V.* // Russ. Chem. Rev. 2016. V. 85. № 5. P. 513.
13. *Li S., Cao S., Whitcombe M., Piletsky S.* // Prog. Polym. Sci. 2014. V. 39. № 1. P. 145.
14. *Lebedeva T.L., Feldstein M.M., Kuptsov S.A., Plate N.A.* // Polymer Science A. 2000. V. 42. № 9. P. 989.
15. *Vlasova I.M., Polyansky D.V., Vlasov A.A., Salletsky A.M.* // Moscow Univ. Phys. Bull. 2013. V. 68. № 3. P. 231.
16. *Дехант И., Данц Р., Киммер В., Шмольке Р.* Инфракрасная спектроскопия полимеров. М.: Химия, 1976.