

ПОЛИМЕРНЫЕ
ГЕЛИ

УДК 541.64:542.954

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА СУЛЬФИРОВАННЫХ СОПОЛИМЕРОВ
ОКСАДИАЗОЛА, ДИОКСИФЕНОКСАТИИНА И ДИФЕНИЛОКСИДА

© 2020 г. А. Е. Ядыкова^а, В. С. Ященко^б, В. В. Макарова^а, Ю. В. Матвеев^б,
А. В. Костюк^а, С. О. Ильин^{а,*}

^а Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук
119991 Москва, Ленинский пр., 29, Россия

^б Институт химии новых материалов Национальной академии наук Беларуси
220141 Минск, ул. Франциска Скорины, 36, Белоруссия

*e-mail: s.o.ilyin@gmail.com

Поступила в редакцию 20.06.2019 г.

После доработки 21.08.2019 г.

Принята к публикации 18.09.2019 г.

Получены сульфированные сополимеры 1,3,4-оксадиазола, дифенилоксида и 10,10-диоксифеноксатиина для использования в качестве полимерных суперабсорбентов. Однореакторный синтез сополимеров осуществляли в среде олеума, исходными реагентами служили 4,4'-оксидибензойная кислота и гидразин сульфат. В результате были получены сополимеры с одинаковой долей оксадиазолового фрагмента в составе цепи и различающиеся соотношением фрагментов, содержащих сульфокислотные группы: фрагментов дифенилоксида с двумя сульфокислотными группами и фрагментов диоксифеноксатиина с одной сульфокислотной группой и одной сульфонильной группой. Сополимеры оказались способными к стократному набуханию в водной среде и ограничено в ней растворялись при добавлении полярных апротонных соразтворителей или повышении pH. Соотношение сульфокислотных и сульфонильных групп в составе сополимера влияло на его набухание в воде и вязкоупругость гидрогелей, находящихся в мезофазном состоянии при высоком содержании сополимера.

DOI: 10.31857/S2308113920010118

ВВЕДЕНИЕ

Сульфированные полимеры представляют интерес для создания протонпроводящих мембран [1, 2] и применения в качестве суперабсорбентов [3, 4]. Последнее обусловлено особенностью сульфированных полимеров – их высокой гидрофильностью. Для протонпроводящих мембран, эксплуатируемых при температуре ниже 100°C, высокая гигроскопичность может являться недостатком [5]. Однако она же может стать достоинством, если рассматривать такие полимеры для применения в качестве суперабсорбентов. Кроме того, благодаря наличию анионных групп имеется и еще одна область использования таких материалов – как суперадсорбентов.

Полимерные суперадсорбенты применяют для извлечения из водной среды красителей [6–9], катионов тяжелых металлов [10–14] и минерального масла [15–17]. Полимерные суперабсорбенты обычно получают на основе полиакриламида или солей полиакриловой кислоты [18, 19], кото-

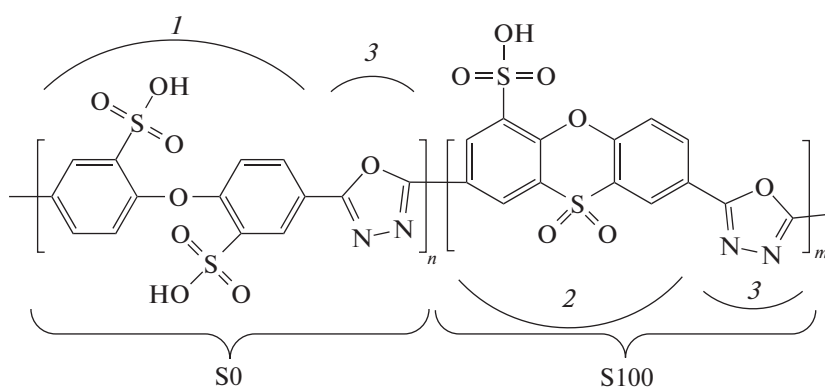
рые формируют в воде гидрогели. С одной стороны, обычные области приложения суперабсорбентов (средства гигиены, медицина [20, 21], добыча нефти [22], сельское хозяйство [23]) не предусматривают необходимость в высокой термостойкости макромолекул. Однако, с другой стороны, хорошая термостабильность открывает возможность для их многократного применения. Например, для проведения очистки загрязненных вод с использованием гидрогеля, который после применения может быть извлечен, регенерирован, высушен и использован вновь.

Для многократного применения сульфированных полимеров с целью удаления красителей и ионов металлов из водных сред важна их термостабильность. Хорошей долговечности полимерных абсорбентов в условиях высоких температур добиваются синтезом перфторированных углеводородов с концевыми сульфокислотными группами в основной цепи и ее боковых ответвлениях [24] и сульфированием жесткоцепных полимеров [25]. Росту термостойкости также способствует

введение в состав макромолекулярной цепи ароматических фрагментов, в том числе гетероциклических группировок ароматического характера, в частности фрагментов дифенилоксида и 1,3,4-оксадиазола [26].

Синтез сополимеров 1,3,4-оксадиазола можно осуществлять однореакторным методом с использованием реакции поликонденсации ароматической дикарбоновой кислоты с гидразин сульфатом в дымящей серной кислоте [27]. Кроме того, ранее была показана возможность однореакторного синтеза сульфированных сополимеров, содержащих фрагменты *p*-фенилен-1,3,4-оксадиазола, 10,10-диоксифеноксатиина и дифенилоксида с использованием в качестве реагентов 4,4'-оксидибензойной и терефталевой кислот, гидразин сульфата и олеума [28].

Цель настоящей работы — однореакторный синтез сульфированных сополимеров, содержащих фрагменты 1,3,4-оксадиазола, 10,10-диоксифеноксатиина и дифенилоксида, пригодных к использованию в качестве суперабсорбентов.



Растворы и гели сополимеров изучали в воде, водном растворе NaOH с концентрацией 0.003 моль/л (рН 14.5), 33%-ном водном растворе ТГФ, а также в 20–40%-ных водных растворах ДМСО. Растворы приготавливали посредством перемешивания компонентов на магнитной мешалке при 75°C не менее 24 ч, гели готовили при набухании полимера при 75°C в течение недели.

Методы

Спектры ЯМР ^1H записывали на спектрометре “Avance-500” (“Bruker”, США) в средах дейтерированных диметилсульфоксида (DMSO- d_6) и серной кислоты (D_2SO_4) при частоте 500 МГц, внутренний стандарт тетраметилсилан.

Поведение сополимеров при контакте с водой изучали методом лазерной интерферометрии, который позволяет определить концентрационный

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

Для синтеза сополимеров использовали 4,4'-оксидибензойную кислоту (ОДБК, “Chemical-Point”, Германия), 98.5%-ный гидразин сульфат (Китай) и 20%-ный олеум (Россия). Растворителями служили дистиллированная вода, диметилсульфоксид (“Ranгeас”, Испания) и тетрагидрофуран (“Компонент-реактив”, Россия). Все реактивы были химически чистыми и применяли без проведения дополнительной очистки. Синтезировали сополимеры, содержащие только фрагменты 1,3,4-оксадиазола и дифенилоксида (образец S0), фрагменты 1,3,4-оксадиазола и 10,10-диоксифеноксатиина (S100) и содержащие все три фрагмента одновременно (S25, S50 и S75). В последнем случае соотношение между фрагментами дифенилоксида и диоксифеноксатиина варьировали от 25 до 75 мас. %. Во всех случаях содержание оксадиазольных фрагментов в сополимерах составляло 50 мол. %. Таким образом, число в условном обозначении образцов равно массовой концентрации звеньев, включающих фрагмент диоксифеноксатиина и фрагмент оксадиазола:

профиль диффундирующего вещества в области диффузионной зоны, оценить скорость его изменения и тем самым охарактеризовать взаимодиффузию полимера и растворителя и рассчитать их равновесную концентрацию на границе раздела фаз в случае их ограниченной совместимости [29–32]. Для этого пленку полимера размером $5 \times 5 \times 0.1$ мм помещали между двумя стеклами $20 \times 15 \times 4$ мм, на поверхность которых была нанесена методом вакуумного напыления полупроницаемая пленка из золота толщиной 20 нм. С помощью фторопластовой пленки толщиной около 150 мкм, помещаемой между стеклами с одной из сторон, между стеклами создавали клиновидный зазор. В результате при пропускании света через стекла на их покрытой золотом поверхности возникала интерференционная картина, которая зависела от показателя преломления сре-

ды между стеклами. Подробное описание методики было изложено ранее [33, 34]. Микрофотографии диффузионных зон получали с использованием оптического микроскопа с объективом, обеспечивающим увеличение в 3.5 раза, и цифровой камеры с матрицей “Sony IMX226”, имеющей размер 1/1.7” и разрешение 12 мегапикселей. Источником света служил диодный лазер с длиной волны 532 нм.

Для оценки набухания сополимеров их предварительно высушенные пленки помещали в воду на 24 ч при 25°C, затем извлекали, аккуратно снимали влагу с поверхности фильтровальной бумагой и взвешивали, после чего отжимали между листами фильтровальной бумаги, и снова взвешивали. За изменением линейной длины пленки полимера размером 5 × 5 × 0.1 мм, помещенной между двумя препаратными стеклами и приведенной в контакт с водой, следили при помощи оптического микроскопа.

Реологические исследования выполняли на ротационном реометре DHR-2 (“TA Instruments”, США), для гелей использовали измерительный узел плоскость–плоскость (диаметр плоскостей 8 мм, расстояние между плоскостями 500 мкм), а для растворов конус–плоскость (диаметр плоскости 40 мм, угол между образующей конуса и плоскостью 2°). Кривые течения образцов получали посредством ступенчатого повышения скорости сдвига в диапазоне 10⁻⁴–10³ с⁻¹, время из-

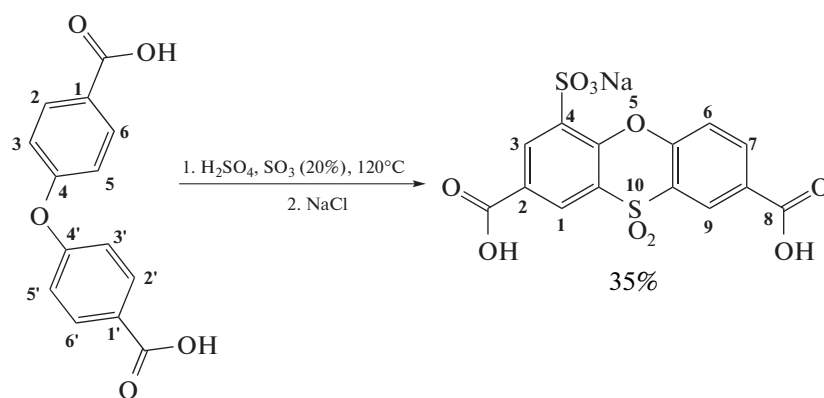
мерения вязкости при каждой скорости сдвига составляло не менее 1 мин. Линейную вязкоупругость образцов исследовали при амплитуде относительной деформации 0.1% и варьировании угловой частоты в интервале 0.0628–628 с⁻¹. Температурные зависимости модулей упругости и потерь получали со скоростью нагревания образца 5 град/мин. Относительная погрешность определения реологических характеристик не превышала 5%.

Термограммы сополимеров регистрировали на дифференциальном сканирующем калориметре MDSC 2920 (“TA Instruments”, США) в среде аргона со скоростью повышения температуры 10 град/мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез мономера

Для синтеза 2,8-дикарбокси-10,10-диоксо-10λ⁶-феноксатиин-4-сульфоната натрия в одногорлую колбу объемом 50 мл, снабженную магнитной мешалкой и обратным холодильником, поместили 2 г (7.75 ммоль) ОДБК и 20 мл олеума. Реакционную смесь перемешивали при 120°C в течение 3.5 ч, затем охладили и добавили избыток насыщенного раствора NaCl, после чего выпал осадок белого цвета. Схема реакции приведена ниже.



Невысокий выход продукта обусловлен хорошей растворимостью натриевой соли сульфокислоты в воде, что затрудняет ее выделение. Проведение реакции при более низких температурах приводило к смеси продуктов различной степени замещения, выделение и идентификация которых была затруднена вследствие хорошей растворимости в воде.

Полученное вещество отфильтровали, дважды промыли ледяной водой (2 × 10 мл) и высушили в эксикаторе в присутствии хлорида кальция. Выход соединения, представляющего собой белые

кристаллы с $T_m > 310^\circ\text{C}$ (разл.) составил 1.15 г (35%). Спектр ЯМР ¹H (500 МГц, DMSO-d₆), δ, м.д. (J, Гц) (рис. 1): 7.78 (¹H, д, J = 9, H-6), 8.37 (¹H, дд, J₁ = 9, J₂ = 2, H-7), 8.44 (¹H, д, J = 2, Ar-H), 8.48 (¹H, д, J = 2, Ar-H), 8.64 (¹H, д, J = 2, Ar-H). Наличие трех однопротонных дублетов дальнего порядка с малой (J = 2 Гц) константой спин-спинового взаимодействия, а также дублета дублетов (J₁ = 9 и J₂ = 2 Гц) и дублета (J = 9 Гц), позволяет однозначно определить положение сульфогруппы в феноксатиине.

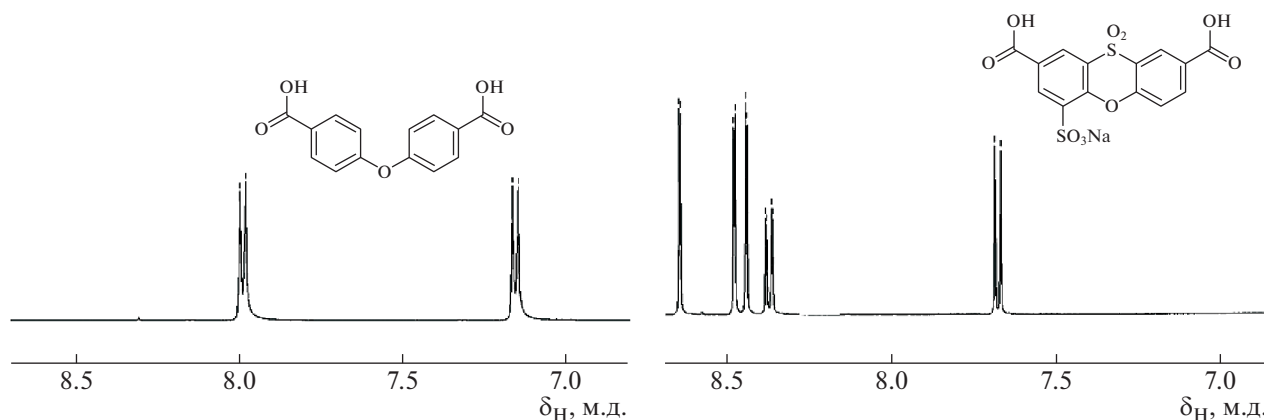


Рис. 1. Фрагменты спектров ЯМР ^1H 4,4'-оксибензойной кислоты и 2,8-дикарбокси-10,10-диоксо-10 λ^6 -феноксатиин-4-сульфоната натрия.

Синтез сополимеров

Бинарный сополимер, содержащий фрагменты 10,10-диоксифеноксатиина и 1,3,4-оксадиазола (S100), получали однореакторным методом. ОДБК прогревали в 50 мл олеума при 120°C в течение 2 ч для получения олеумного раствора 10,10-диоксо-4-(сульфо)-10 λ^6 -феноксатиин-2,8-дикарбоной кислоты согласно приведенной выше схеме. В полученный раствор после охлаждения до 50°C добавляли гидразин сульфат (использовали 20%-ный избыток) и проводили реакцию поликонденсации при 120°C.

Для получения бинарного сополимера с фрагментами дифенилоксида и 1,3,4-оксадиазола (S0) гидразин сульфат (20%-ный избыток) и ОДБК растворяли в 50 мл олеума при 50°C, затем температуру плавно поднимали до 120°C для проведения поликонденсации.

Синтез тройных сополимеров, содержащих одновременно фрагменты дифенилоксида, диоксифеноксатиина и оксадиазола, осуществляли следующим способом. Первоначально ОДБК прогревали в олеуме при температуре 120°C в течение 2 ч. В этих условиях образовывался раствор 10,10-диоксо-4-(сульфо)-10 λ^6 -феноксатиин-2,8-дикарбоной кислоты в олеуме, который затем охлаждали до 50°C. Далее в него добавляли новую порцию ОДБК и гидразин сульфат, а затем проводили поликонденсацию при 120°C.

Соотношение мономеров во всех случаях рассчитывали таким образом, чтобы концентрация полимера в полученном растворе составляла 5–6%. Завершенность процесса определяли по изменению нагрузки на лопасти перемешивающего устройства. Реакцию останавливали при одном и том же значении нагрузки для всех получаемых полимеров одновременным охлаждением и разбавлением 96%-ной серной кислотой, количество которой рассчитывали таким образом, чтобы

присутствующая в серной кислоте вода связала избыток SO_3 . Полученные сополимеры осаждали в раствор гидрокарбоната натрия и затем промывали водой для удаления остатков солей. Сушку образцов выполняли в эскикаторе над щелочью в течение недели.

Образцы представляли собой нерегулярные сополимеры с разной массовой долей дифенилоксидных и диоксифеноксатииновых звеньев. Характеристическая вязкость полимеров была примерно одинаковой и составляла около 1.01–1.19 дл/г в серной кислоте при 25°C. Различие в строении сополимеров проявлялось при анализе спектров ЯМР ^1H их растворов в дейтерированной серной кислоте. В спектре образца S0 имеется три группы сигналов протонов дифенилоксидного фрагмента сополимера. Протоны, находящиеся в *орто*-положении к сульфогруппам, проявляются в виде двухпротонного дублета при 10.0 м.д. Уширенный двухпротонный синглет в области 8.68 м.д. отвечает *орто*-протонам при эфирной группе, а двухпротонный уширенный синглет в области 9.67 м.д. относится к двум протонам звена ОБСФ, находящихся в *пара*-положении к сульфогруппе в ароматическом кольце (рис. 2а).

В случае сополимера S100 спектр ЯМР ^1H имеет более сложный характер, однако дает возможность идентифицировать сигналы всех пяти протонов диоксифеноксатииновых фрагментов (рис. 2б). Так, сигналы трех протонов, находящихся в *орто*-положении к электроакцепторным группам, проявляются в более слабом поле в виде двух мультиплетов при 10.42–10.35 и 10.29–10.16 м.д. Уширенные синглеты при 9.78 и 9.13 м.д. относятся к оставшимся двум протонам феноксатиинового гетероцикла.

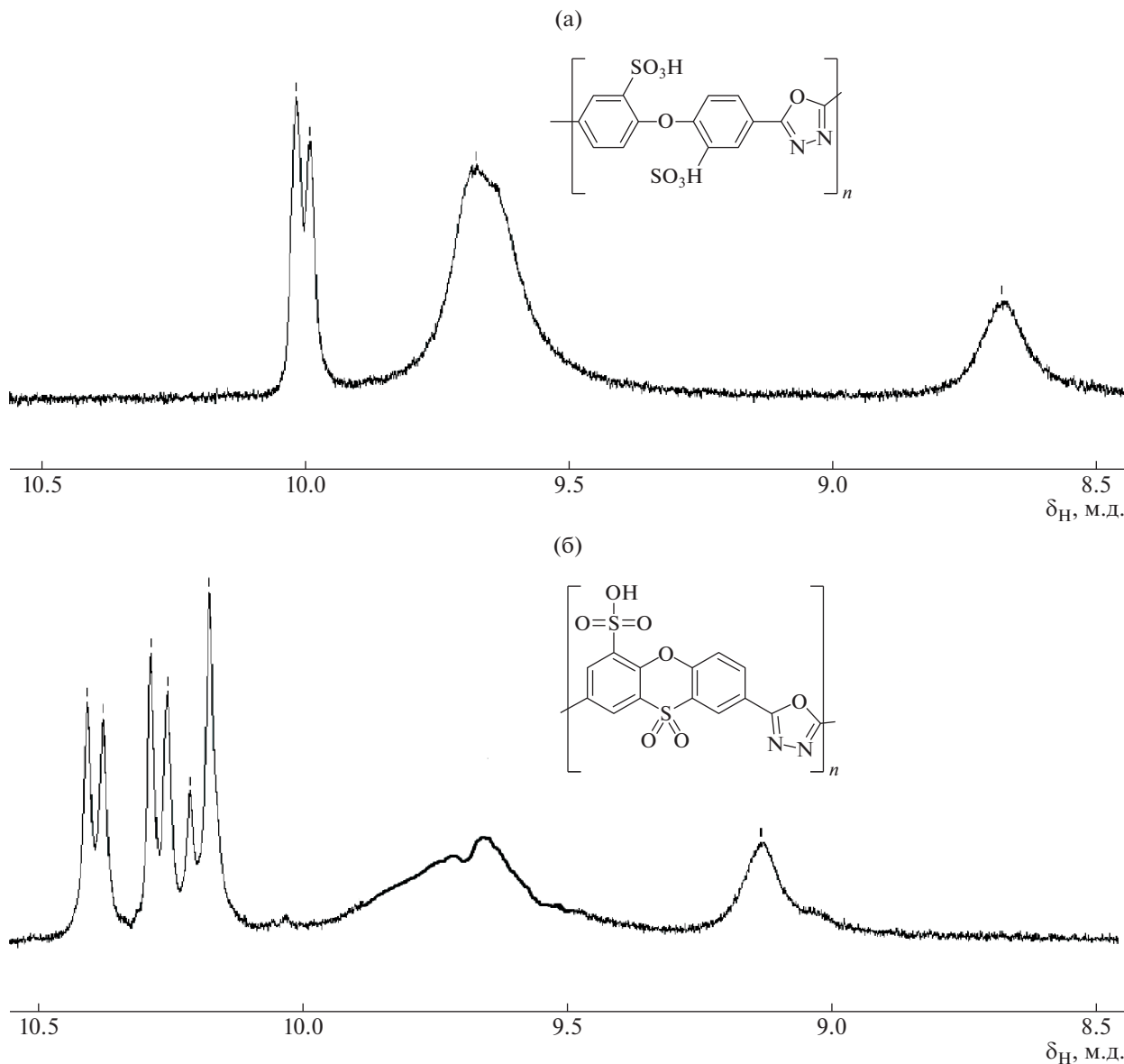


Рис. 2. Спектры ЯМР ¹H сополимеров S0 (а) и S100 (б).

Набухание сополимеров

Согласно данным лазерной интерферометрии при комнатной температуре, все сополимеры ограниченно совместимы с водой: на всех интерферограммах присутствует фазовая граница (рис. 3а, 4а). Сильные загибы полос со стороны полимера свидетельствуют об интенсивном проникновении в него воды, т.е. о процессе набухания. По консистенции набухшая масса полимера представляла собой гель. При этом в области воды искривления полос очень слабые, что указывает на крайне незначительную растворимость полимеров.

Фазовая граница исчезает при температуре выше 47°C (рис. 3б, 4б), что предполагает полную

растворимость сополимеров при высоких температурах. Тем не менее, построить фазовые диаграммы не представляется возможным, поскольку количество интерференционных полос интенсивно меняется как при повышении температуры, так и во времени из-за набухания и упругости полимерных пленок, приводящих к непостоянству толщины зазора между стеклами в диффузионной ячейке.

Анализ диффузионной зоны в скрещенных поляроидах как в свете лазера, так и в белом свете показывает наличие жидкокристаллической фазы в водных растворах (рис. 3в, 4в). При этом из-за радужной окраски системы S0–вода можно предположить формирование холестерической мезофазы, тогда как микрофотография системы

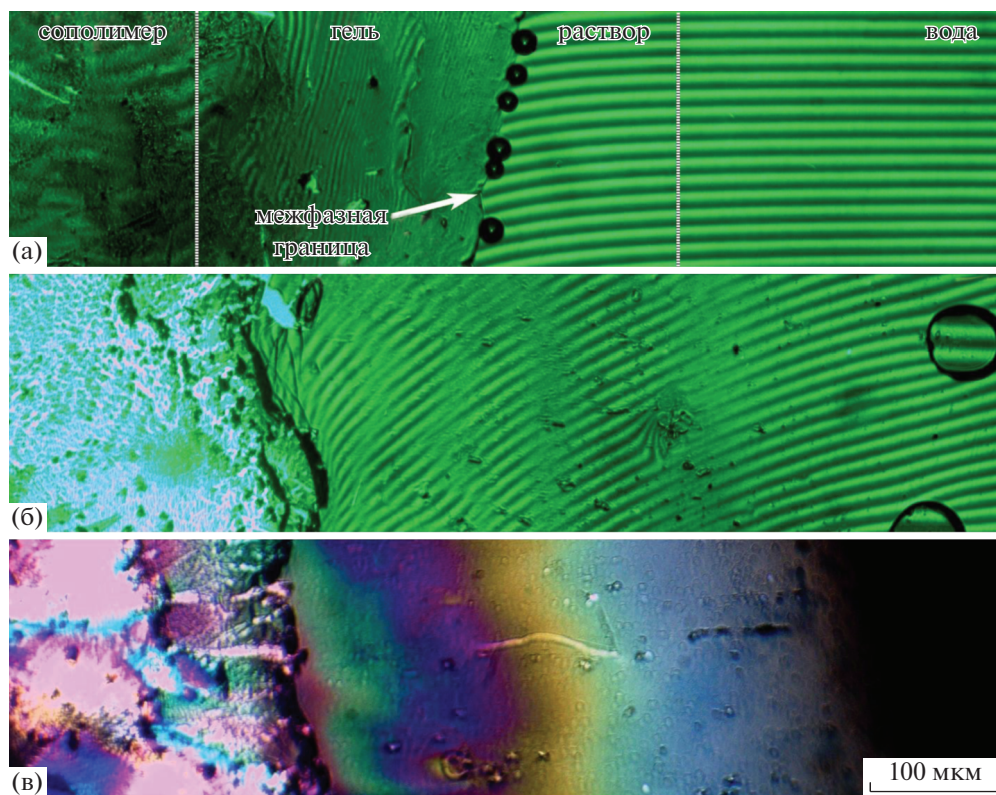


Рис. 3. Микрофотографии зон взаимной диффузии сополимера S0 и воды при 26 (а) и 47°C (б, в). Фотографии получены в условиях освещения зеленым лазером (а, б) и в скрещенных поляроидах и белом свете (в).

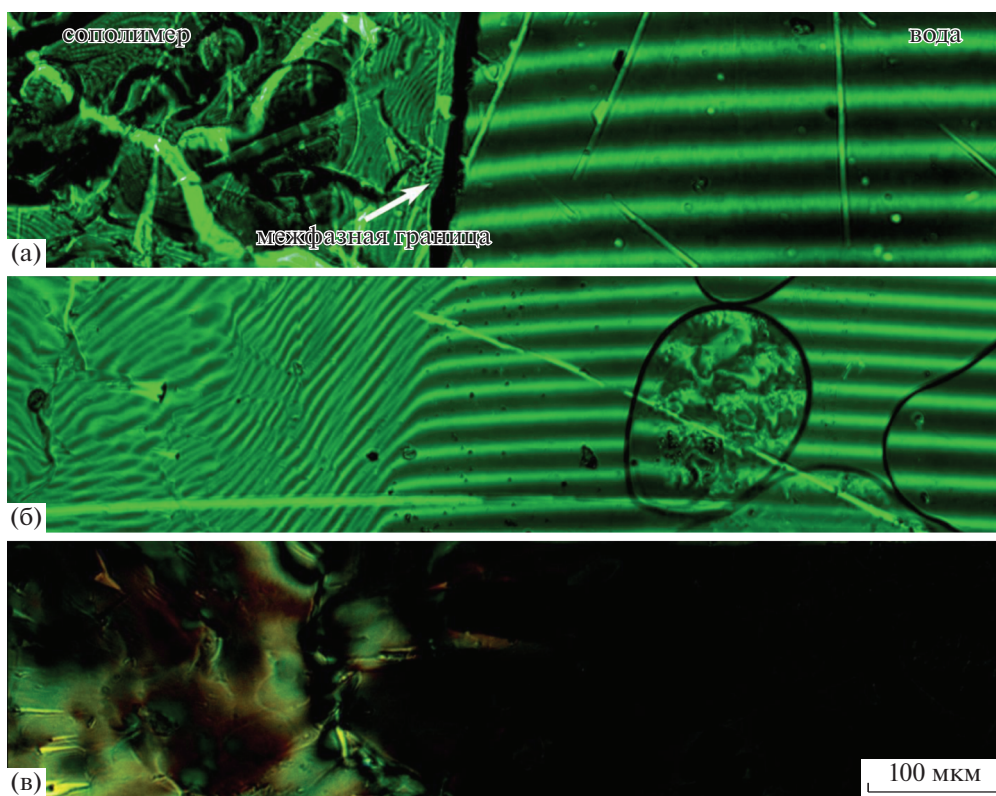


Рис. 4. Микрофотографии зон взаимной диффузии сополимера S100 и воды при 26 (а) и 80°C (б, в). Фотографии получены в условиях освещения зеленым лазером (а, б) и в скрещенных поляроидах и белом свете (в).

S100—вода соответствует наличию в ней обычной нематической фазы. Формирование мезофазы в воде различными полиэлектролитами, в том числе сульфированными, является обычным событием и объясняется снижением молекулярной подвижности и изменением конформации цепей из-за взаимодействия молекул растворителя с ионными группами полимера [35]. Как правило, образование мезофазы происходит при содержании полиэлектролита 25–77%. В данном же случае жидкокристаллическое состояние проявляется при содержании сополимера в воде выше 15%; вероятно, меньшая концентрация обусловлена жесткоцепным строением сополимеров.

Сополимеры проявляют свойства суперабсорбентов. При контакте с водой они начинают быстро набухать, что сопровождается увеличением их линейных размеров Δl . Это позволяет оценить коэффициент диффузии воды в полимер согласно соотношению [33, 36]

$$D = \Delta l^2 / (\alpha t),$$

где t — время, а коэффициент α принимает значение, равное шести в случае полимера, растворяющегося в процессе диффузии, и равное π для ограниченно набухающих систем, к которым относятся данные полимеры.

Действительно, зависимости изменения длины пленок линеаризуются в координатах $\Delta l - t^{0.5}$ (рис. 5), что позволяет по тангенсу угла наклона прямых рассчитать коэффициент диффузии воды (табл. 1). Быстрее всего водой насыщаются полимеры с большим количеством сульфокислотных групп. Бинарный сополимер с фрагментами дифенилоксида набухает в 10 раз быстрее, чем бинарный сополимер, содержащий фрагменты 10,10-диоксифеноксатиина. При этом зависимость коэффициента диффузии от содержания фрагментов дифенилоксида в сополимере нелинейная: линейной является зависимость логарифма коэффициента диффузии.

Нелинейной оказалась зависимость предельной степени набухания сополимеров от соотношения звеньев, которую оценивали как отношение массы полимера до и после набухания m/m_0 (табл. 1). Несмотря на высокую скорость набухания, сополимер S0 набирает меньше воды по сравнению с другими образцами; тем не менее, его масса почти в 83 раза возрастает, что соответствует содержанию полимера в набухом геле около 1.2%. По консистенции гель данного полимера мягкий, не способный к поддержанию формы. Напротив, масса сополимера S100 увеличивается при набухании в 101 раз, а гель является крепким, поддерживающим свою форму. Тройные сополимеры набухают в 100–120 раз с образованием гелей промежуточной консистенции.

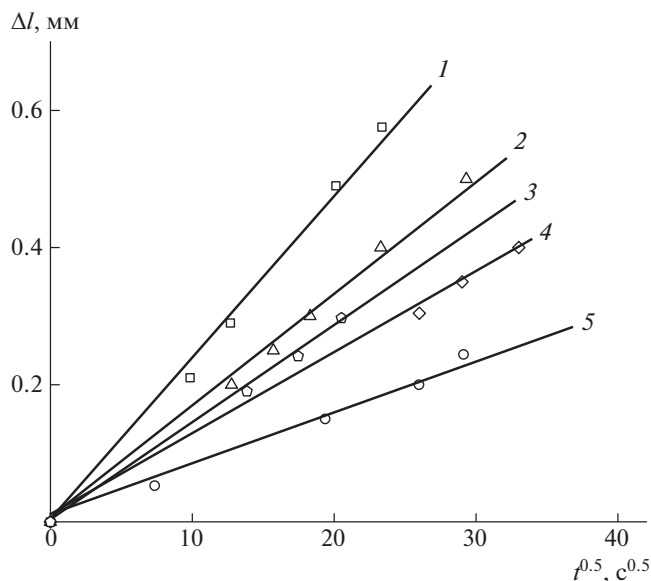


Рис. 5. Изменение длины пленки сополимера S0 (1), S25 (2), S50 (3), S75 (4) и S100 (5), помещенной между двумя препаратными стеклами и приведенной в контакт с полубесконечным количеством воды.

При сдавливании набухших гелей между листами фильтровальной бумаги они отдают воду, но не всю: остаточное содержание воды в отжатых гелях вне зависимости от строения полимера составляет около 45–55%.

Предельное набухание сополимеров меньше характерного для несшитых гидрогелей полиакриловой ($m/m_0 = 300–820$) и полиметакриловой кислот (210) [37, 38], а также сополимеров акриловых кислот с акриламидом (10–800) [39, 40]. Оно сопоставимо с набуханием сшитой полиакриловой кислоты (36–300 в зависимости от сшивателя и плотности сшивки) [37, 41] и существенно превосходит значения, присущие гелям сшитого полиакриламида (8–56) [42, 43], сшитой полистиролсульфоновой кислоты (37–66) [44], ее

Таблица 1. Некоторые характеристики сополимеров

Образец	Коэффициент диффузии воды $D \times 10^{11}, \text{ м}^2/\text{с}$	Предельное набухание сополимеров $m/m_0, \text{ г/г}$
S100	1.1	100.9
S75	2.4	120.3
S50	3.2	119.1
S25	4.7	98.7
S0	10	82.8

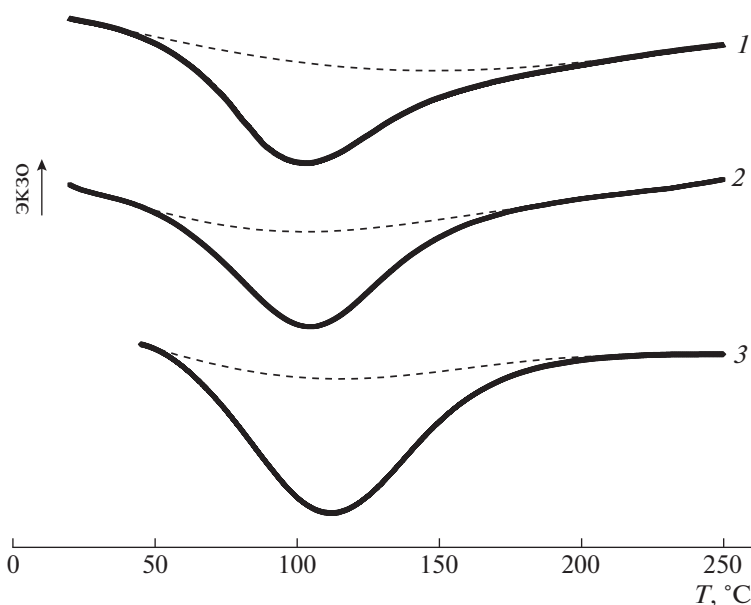


Рис. 6. Термограммы сополимеров S0 (1), S50 (2) и S100 (3), предварительно высушенных, а затем выдержанных при 25°C и относительной влажности 20% в течение месяца.

сополимеров (4–45) [45] и ионообменных смол на основе сульфированного полистирола (0.9–2.1) [46, 47].

Сополимеры являются крайне гигроскопичными материалами и легко набирают влагу даже из сухого воздуха. На термограммах сополимеров при их нагревании в области 50–200°C обнаруживается эндотермический пик (рис. 6), соответствующий потере связанной воды. Согласно тепловому эффекту, бинарный сополимер с фрагментами диоксифеноксатиина набирает в 2 раза больше воды ($\Delta H_{S100} = 360$ Дж/г, $T = 112^\circ\text{C}$, $c_{\text{H}_2\text{O}} = 13.6$ мас. %), чем второй бинарный сополимер ($\Delta H_{S0} = 131$ Дж/г, $T = 99^\circ\text{C}$, $c_{\text{H}_2\text{O}} = 5.8$ мас. %), и отдает ее при более высокой температуре. Связь между содержанием мономерных звеньев в цепи и гигроскопичностью нелинейна: сополимер с равным содержанием диоксифеноксатииновых и дифенилоксидных фрагментов набирает меньше воды, чем в случае аддитивного влияния звеньев ($\Delta H_{S50} = 149$ Дж/г, $T = 106^\circ\text{C}$, $c_{\text{H}_2\text{O}} = 6.6$ мас. %). Таким образом, фрагменты дифенилоксида снижают гигроскопичность, возможно, из-за формирования внутри- и межмолекулярных водородных связей между сульфонильными и сульфокислотными группами макромолекул. Образование таких связей оказывается более энергетически выгодным по сравнению с образованием связей с водой. По уровню гигроскопичности сополимеры схожи с глицерином ($c_{\text{H}_2\text{O}} = 8\%$ при 25°C и относительной влажности 20%) [48] и ДМСО (16%) [49].

Реология растворов и гелей

Все сополимеры в водной среде образуют гели (набухшие массы полимера): их модуль упругости практически не зависит от частоты деформирования и превышает модуль потерь (рис. 7а). Бинарный сополимер с фрагментами дифенилоксида образует слабый гель, в тысячу раз менее упругий по сравнению с прочими. Частотные зависимости модуля потерь для остальных гелей на основе полимеров, содержащих фрагменты диоксифеноксатиина, одинаковы, а их модуль упругости возрастает с увеличением содержания этого фрагмента. Зависимость модуля упругости от соотношения между мономерными звеньями в составе цепи линеаризуется в полулогарифмических координатах (рис. 7б), причем экстраполяция логарифма модуля упругости к нулевому содержанию диоксифеноксатииновых фрагментов дает величину модуля намного большую по сравнению с измеряемой экспериментально. Таким образом, наличие фрагментов диоксифеноксатиина обуславливает качественно иной принцип гелеобразования, заключающийся в их взаимодействии между собой. Чем больше этих фрагментов, тем больше число узлов сетки геля в единице объема и тем выше его упругость (по абсолютной величине модуля гели сополимеров более чем на десятичный порядок превосходят гели полиакриловой кислоты [50]). Дифенилоксидные фрагменты более гидрофильны благодаря вхождению в их состав одновременно двух сульфокислотных групп, наличие которых тоже приводит к специ-

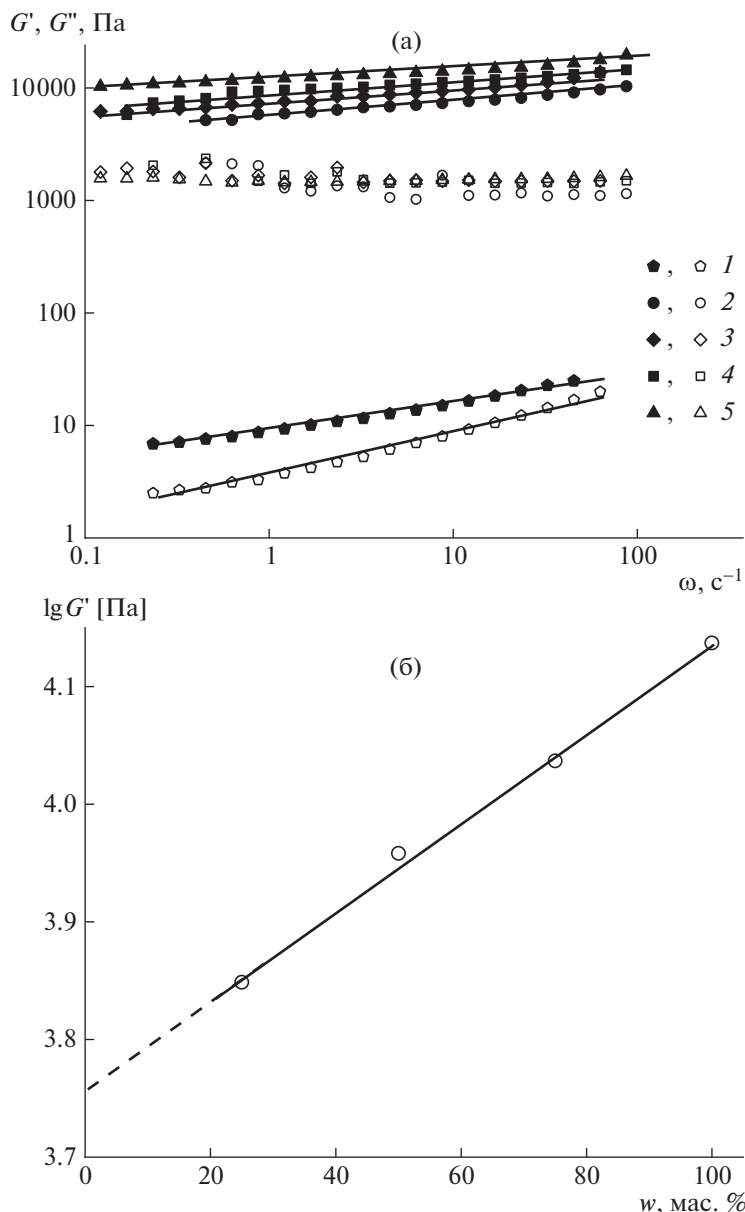


Рис. 7. Частотные зависимости модуля упругости G' (темные точки) и модуля потерь G'' (светлые) (а), а также зависимость модуля упругости от содержания фрагментов диоксифеноксатиина (б) для гидрогелей сополимеров S0 (1), S25 (2), S50 (3), S75 (4) и S100 (5) с концентрацией 5 г/дл при 25°C.

фическому межцепному взаимодействию (хотя и более слабому) и гелеобразованию: об этом свидетельствуют зависимости $G'(\omega)$ и $G''(\omega)$ системы вода–S0 и нелинейная зависимость G' от содержания фрагментов диоксифеноксатиина.

Растворимость сополимеров при нормальных условиях в воде крайне низка. Добавление к гелям щелочи (до pH 11.5) способствует замещению протонов сульфокислотных групп полимеров катионами натрия. В результате полимеры образуют растворы, а не гели, но их растворимость оста-

ется ограниченной и составляет около 7–8 г/дл. Иными словами, перевод макромолекул в анионную форму позволяет получить только разбавленные растворы, не проявляющие вязкоупругость. Вязкость таких растворов не зависит от напряжения сдвига (рис. 8): они являются ньютоновскими жидкостями. При этом бóльшая вязкость характерна для раствора бинарного сополимера с дифенилоксидными фрагментами, вероятно, из-за более высокого содержания в нем анионных групп, которые способствуют разворачиванию

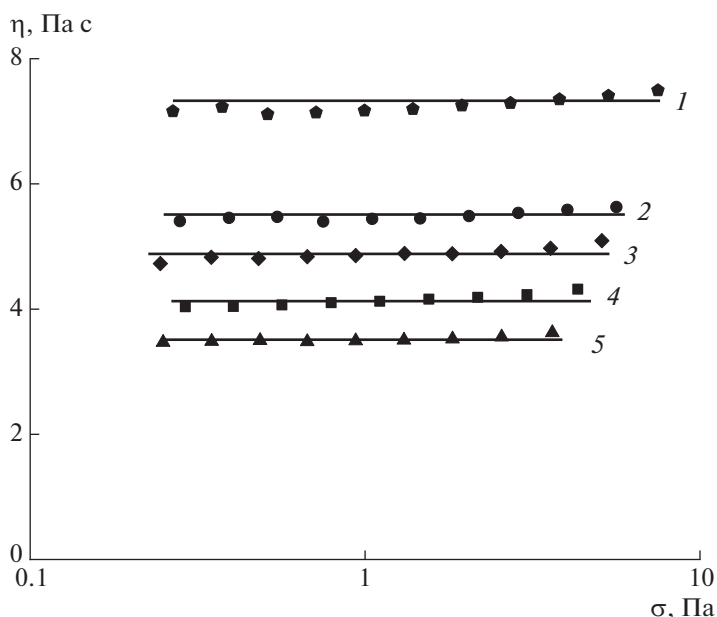


Рис. 8. Кривые течения растворов сополимера S0 (1), S25 (2), S50 (3), S75 (4) и S100 (5) с концентрацией 5 г/дл в среде 0.003 М водного раствора гидроксида натрия с pH 11.5 при 25°C.

цепей полимера, приводя к большему объему, занимаемому макромолекулами. С понижением содержания сульфонатных групп в составе цепи вязкость растворов уменьшается.

Возможность осуществления золь-гель-перехода изменением уровня pH является преимуществом данных образцов перед другими сульфированными полимерами, которые применяют, как правило, в шитом виде и перевод которых в солевую форму не придает им растворимости, а только несколько снижает их предельное набухание из-за худшей гидратации катионов металлов [44, 46, 47, 51]. Для придания растворимости сополимерам достаточно перевести небольшую часть их сульфокислотных групп в сульфонатную форму: в нашем случае, исходя из количества использованной щелочи, не более 2.4% сульфокислотных групп сополимера S0 и вдвое меньшее количество групп сополимера S100. Вероятно, это связано с хорошей диссоциацией сульфокислотных групп даже в изначально протонированном состоянии (действительно, органические сульфокислоты являются сильными, например, pK_a бензолсульфокислоты равен -2.8 [52]).

Другой способ улучшить растворимость сополимеров — добавление к воде полярных апротонных соразтворителей, например ТГФ или более полярного ДМСО, но в количестве не более 40–45 об. % (ни ДМСО, ни ТГФ, ни другие индивидуальные жидкости за исключением серной кислоты не являются растворителями сополимеров).

Добавление тетрагидрофурана к гидрогелям не приводит к формированию из них растворов (за исключением слабого геля сополимера S0), но способствует снижению компонент комплексного модуля тем сильнее, чем больше дифенилоксидных фрагментов в цепи сополимера (рис. 9а). Так, модуль упругости сополимера S100 остается практически неизменным, тогда как для сополимера S25 он снижается в 100 раз.

Кривые течения гелей представляют собой близкие к линейным зависимости, тангенс угла наклона которых равен примерно -1 (рис. 9б). Это означает, что вне зависимости от скорости сдвига образцы текут при одном и том же напряжении — пределе текучести, который характеризует прочность структуры геля. В то же время строение макромолекул и вязкоупругость геля не оказывают заметного влияния на его прочность. Бинарный сополимер с фрагментами дифенилоксида в водном растворе ТГФ формирует раствор, который является вязкоупругой ньютоновской жидкостью, подчиняющейся модели Максвелла — $G' \sim \omega^2$ и $G'' \sim \omega$. Таким образом, введение ТГФ в воду улучшает сольватирование дифенилоксидных фрагментов макромолекул, но не препятствует ассоциации фрагментов диоксифеноксатиина.

Добавление ДМСО к гидрогелям действует схожим образом: по мере повышения содержания ДМСО вязкоупругость геля немного снижается (рис. 10а); однако содержание ДМСО более 45–

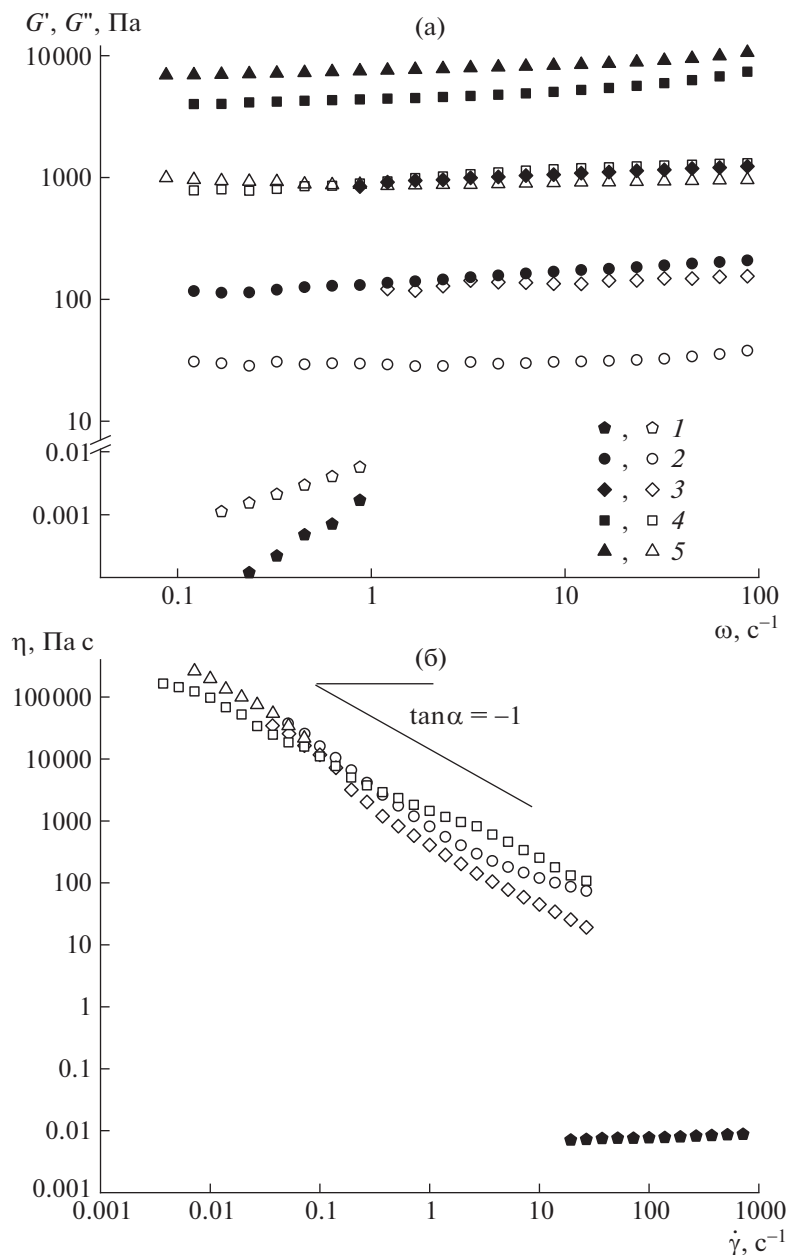


Рис. 9. Частотные зависимости модуля упругости G' (темные точки) и модуля потерь G'' (светлые) (а) и кривые течения (б) систем, содержащих 5 г/дл сополимера S0 (1), S25 (2), S50 (3), S75 (4) и S100 (5) в среде 33%-ного водного раствора ТГФ при 25°C.

50 об. % инициирует фазовый распад (осаждение полимера). Рост температуры приводит к снижению значений компонент комплексного модуля (рис. 11а), причем в случае использования 30–40%-ного водного раствора ДМСО падение модулей более существенно. В случае повышения температуры до 95°C образцы с низким содержанием ДМСО остаются гелями (для них $G' > G''$, рис. 10б), а с более высоким – переходят в состояние структурированных растворов. Модуль

упругости таких растворов при низких угловых частотах принимает постоянное значение и превышает модуль потерь, тогда как при увеличении частоты оба модуля возрастают и принимают примерно равное значение. По-видимому, структурированность растворов обусловлена ассоциацией фрагментов диоксифеноксатиина, которая также приводит к неньютоновскому течению образцов (рис. 11б). Для структурированных растворов характерно наличие области течения с посто-

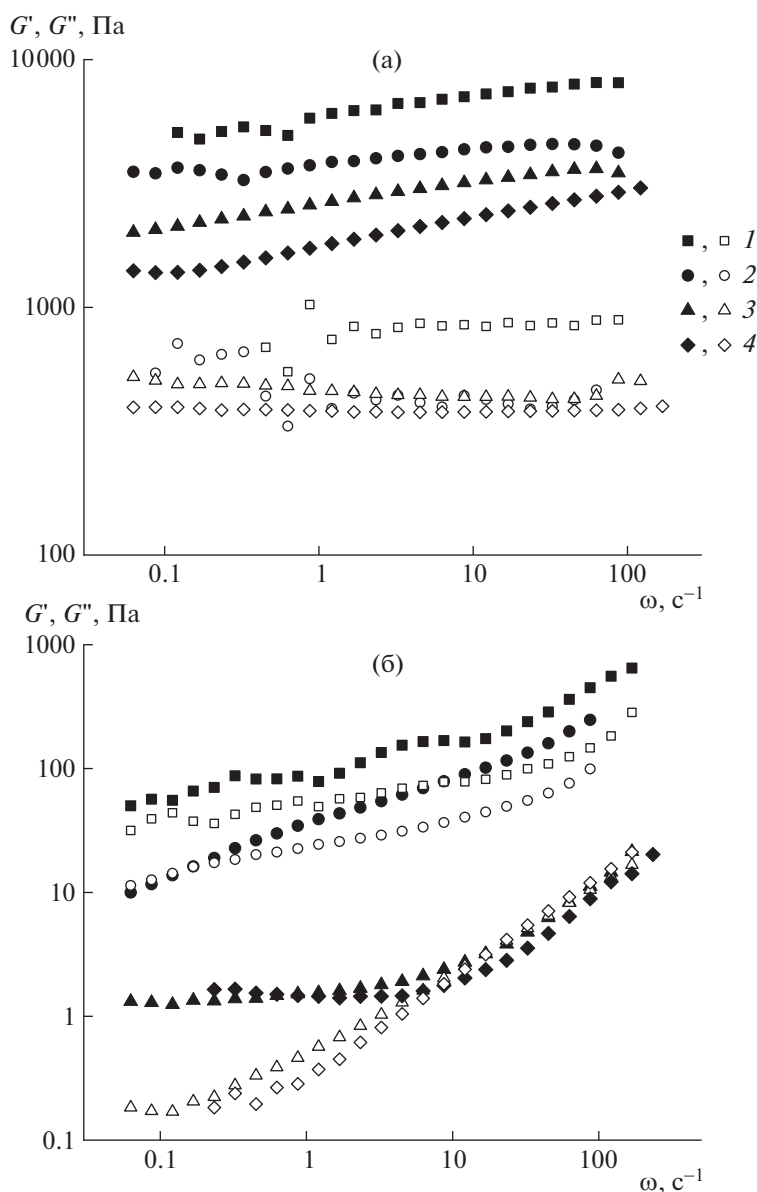


Рис. 10. Частотные зависимости модулей упругости (темные точки) и потерь (светлые) образцов, содержащих 5 г/дл сополимера S25 в среде водного раствора ДМСО с концентрацией 0 (1), 20 (2), 30 (3) и 40 об. % (4) при 25 (а) и 95°C (б).

янной относительно высокой вязкостью при низких напряжениях. Затем по мере повышения напряжения происходит разрушение макромолекулярных ассоциатов, сопровождающееся уменьшением вязкости до постоянного уровня. Напряжение, вызывающее резкое снижение вязкости, характеризует прочность ассоциатов и может быть трактовано как предел текучести. Похожее неньютоновское поведение, а также характер зависимостей $G'(\omega)$ и $G''(\omega)$, проявляют и другие структурирующиеся растворы, например, поли-

акрилонитрила [53–55] и сополимера винилацетата и винилового спирта [56].

Для гелей сополимера также характерно наличие области низких напряжений, при которых экспериментально наблюдается деформирование гелей с постоянной высокой эффективной вязкостью (рис. 11б), а также предела текучести, при достижении которого структура геля разрушается [57]. Различие структурированных растворов и гелей состоит в том, что первые способны к течению при высоких напряжениях сдвига, тогда как

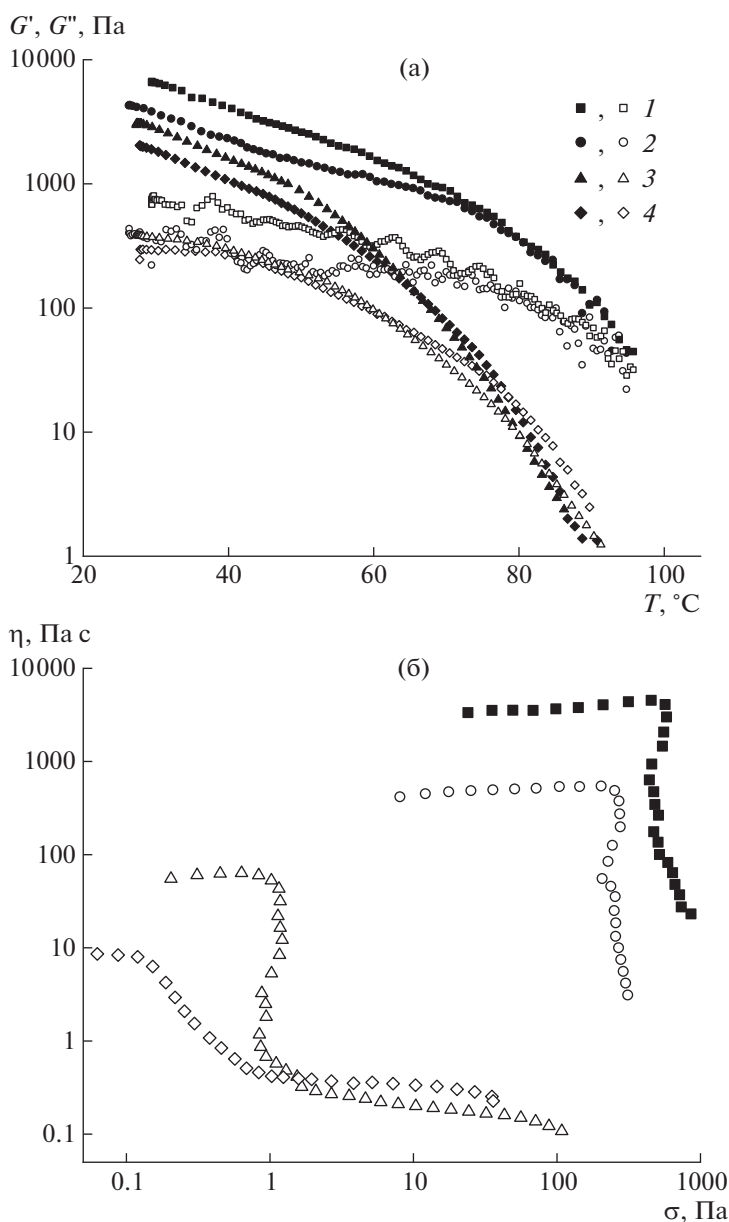


Рис. 11. Температурные зависимости модуля упругости (темные точки) и модуля потерь (светлые) (а), а также кривые течения (б) систем, содержащих 5 г/дл сополимера S25 в среде водного раствора ДМСО с концентрацией 0 (1), 20 (2), 30 (3) и 40 об. % (4).

вторые при таких условиях необратимо разрушаются.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Высокая гигроскопичность и наличие многочисленных анионных групп определяют возможность приложения сульфированных сополимеров 1,3,4-оксадиазола, дифенилоксида и 10,10-диоксифеноксида для связывания воды или многовалентных катионов. Данные сополимеры имеют ряд преимуществ перед другими полимерами схожего назначения. Прежде всего их можно син-

тезировать из доступных реагентов одnoreакторным методом без проведения стадии сульфирования. По уровню влагопоглощения сополимеры уступают только несшитой полиакриловой кислоте и ее производным, но благодаря жесткости цепей формируют более упругие гели и характеризуются высокой термостойкостью (начало разложения при 460–475°C). Линейное строение сополимеров позволяет их перерабатывать через растворы, возможности чего лишены наиболее распространенные абсорбенты и ионообменные смолы на основе сшитых полимеров. Круг рас-

творителей сильно ограничен, что означает стойкость сополимеров к органическим средам. Все это в совокупности делает данные полимеры пригодными для применения в качестве суперсорбентов, способных к длительной эксплуатации в условиях многократно повторяющегося цикла набора—отдачи воды.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 17-53-04002 Бел_мол_а) и Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант Х17РМ-013).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bose S., Kuila T., Nguyen T.X.H., Kim N.H., La K.T., Lee J.H. // Prog. Polym. Sci. 2011. V. 36. № 6. P. 813.
2. Gao H., Lian K. // RSC Adv. 2014. V. 4. № 62. P. 33091.
3. Kamal M.S., Sultan A.S., Al-Mubaiyeh U.A., Hussein I.A. // Polym. Rev. 2015. V. 55. № 3. P.491.
4. Staple T.L., Chatterjee P.K. // Elsevier. 2002. V. 13. P. 283.
5. Li H., Tang Y., Wang Z., Shi Z., Wu S., Song D., Liu Z. // J. Power Sources. 2008. V. 178. № 1. P. 103.
6. Dhodapkar R., Rao N.N., Pande S.P., Nandy T., Devotta S. // React. Funct. Polym. 2007. V. 67. № 6. P. 540.
7. Sivashankar R., Sathya A.B., Vasantharaj K., Sivasubramanian V. // Environ. Nanotechnol. Monit. Manage. 2014. V. 1. P. 36.
8. Hu X. S., Liang R., Sun G. // J. Mater. Chem. A. 2018. V. 6. № 36. P. 17612.
9. Chen D., Wang L., Ma Y., Yang W. // NPG Asia Mater. 2016. V. 8. № 8. P. 301.
10. Wang X., Lu S., Chen L., Li J., Dai S., Wang X. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2015. V. 306. № 2. P. 497.
11. Zhao G., Zhang H., Fan Q., Ren X., Li J., Chen Y., Wang X. // J. Hazard. Mater. 2010. V. 173. № 1–3. P. 661.
12. Shao D., Hou G., Li J., Wen T., Ren X., Wang X. // Chem. Eng. J. 2014. V. 255. P. 604.
13. Hayati B., Maleki A., Najafi F., Daraei H., Gharibi F., McKay G. // J. Mol. Liq. 2016. V. 224. P. 1032.
14. Manatunga D.C., de Silva R.M., de Silva K.N., Ratnaweera R. // RSC Adv. 2016. V. 6. № 107. P. 105618.
15. Rao K.V., Mohapatra S., Maji T.K., George S.J. // Chem. Eur. J. 2012. V. 18. № 15. P. 4505.
16. Ono T., Sugimoto T., Shinkai S., Sada K. // Nat. Mater. 2007. V. 6. № 6. P. 429.
17. Jin H.X., Dong B., Wu B., Zhou M.H. // Polym. Plast. Technol. Eng. 2012. V. 51. № 2. P. 154.
18. Zohuriaan-Mehr M.J., Kabiri K. // Iran. Polym. J. 2008. V. 17. № 6. P. 451.
19. Kabiri K., Omidian H., Zohuriaan-Mehr M.J., Doroudiani S. // Polym. Compos. 2011. V. 32. № 2. P. 277.
20. Sannino A., Esposito A., Rosa A.D., Cozzolino A., Ambrosio L., Nicolais L. // J. Biomed. Mater. Res. A. 2003. V. 67. № 3. P. 1016.
21. Ilyin S.O., Kulichikhin V.G., Malkin A.Y. // Rheol. Acta. 2016. V. 55. № 3. P. 223.
22. Abdulkaki M., Huh C., Sepehrnoori K., Delshad M., Varavei A. // J. Petrol. Sci. Eng. 2014. V. 122. P. 741.
23. Zohuriaan-Mehr M.J., Omidian H., Doroudiani S., Kabiri K. // J. Mater. Sci. 2010. V. 45. № 21. P. 5711.
24. Rikukawa M., Sanui K. // Prog. Polym. Sci. 2000. V. 25. № 10. P. 1463.
25. Roziere J., Jones D.J. // Annu. Rev. Mater. Res. 2003. V. 33. № 1. P. 503.
26. Korshak V.V., Vinogradov S.V. // Russ. Chem. Rev. 1968. V. 37. № 11. P. 885.
27. Janietz S., Schulz B. // Eur. Polym. J. 1996. V. 32. № 4. P. 465–474.
28. Yashchenko V.S., Pap A.A., Matveenko Y.V., Ol'khovik V.K. // Polymer Science B. 2016. V. 58. № 5. P. 529.
29. Bairamov D.F., Chalykh A.E., Feldstein M.M., Siegel R.A., Platé N.A. // J. Appl. Polym. Sci. 2002. V. 85. № 5. P. 1128.
30. Mráček A. // Int. J. Mol. Sci. 2010. V. 11. P. 532.
31. Bayramov D.F., Singh P., Cleary G.W., Siegel R.A., Chalykh A.E., Feldstein M.M. // Polym. Int. 2008. V. 57. № 5. P. 785.
32. Ilyin S.O., Makarova V.V., Anokhina T.S., Ignatenko V.Y., Brantseva T.V., Volkov A.V., Antonov S.V. // Cellulose. 2018. V. 25. № 4. P. 2515.
33. Malkin A., Askadsky A., Chalykh A., Kovriga V. Experimental Methods of Polymer Physics. Moscow: Mir, 1983.
34. Makarova V., Kulichikhin V. In Interferometry. Research and Applications in Science and Technology; Ed. by I. Padron. InTech: Rijeka, 2012. P. 395.
35. Hatakeyama H., Hatakeyama T. // Thermochim. Acta. 1998. V. 308. № 1–2. P. 3.
36. Mráček A., Benešová K., Minařík A., Urban P., Lapčík L. // J. Biomed. Mater. Res. A. 2007. V. 83. № 1. P. 184.
37. Kabiri K., Omidian H., Hashemi S.A., Zohuriaan-Mehr M.J. // Eur. Polym. J. 2003. V. 39. № 7. P. 1341.
38. Philippova O.E. // Polymer Science C. 2000. V. 42. № 2. P. 208.
39. Omidian H., Hashemi S.A., Sammes P.G., Meldrum I. // Polymer. 1998. V. 39. № 26. P. 6697.
40. Shabadrov P.A., Safronov A.P. // Polymer Science A. 2018. V. 60. № 5. P. 628.
41. Zhang S., Chen H., Liu S., Guo J. // Energy Fuels. 2017. V. 31. № 2. P. 1825.
42. Karadağ E., Üzümlü Ö.B., Saraydin D. // Eur. Polym. J. 2002. V. 38. № 11. P. 2133.
43. Philippova O.E., Zaroslov Y.D., Khokhlov A.R., Wegner G. // Macromol. Symp. 2003. V. 200. № 1. P. 45.
44. Xu L., Li X., Zhai M., Huang L., Peng J., Li J., Wei G. // J. Phys. Chem. B. 2007. V. 111. № 13. P. 3391.
45. Valencia J., Piérola I.F. // Eur. Polym. J. 2001. V. 37. № 12. P. 2345.
46. Toteja R.S.D., Jangida B.L., Sundaresan M., Venkataramani B. // Langmuir. 1997. V. 13. № 11. P. 2980.
47. Van Wart H.E., Janauer G.E. // J. Phys. Chem. 1974. V. 78. № 4. P. 411.

48. *Miner C.S., Dalton N.N.* Glycerol. New York: Reinhold Publ. Corp., 1953.
49. *LeBel R.G., Goring D.A.I.* // J. Chem. Eng. Data. 1962. V. 7. № 1. P. 100.
50. *Kim J.Y., Song J.Y., Lee E.J., Park S.K.* // Colloid Polym. Sci. 2003. V. 281. № 7. P. 614.
51. *Kelly C.P., Cramer C.J., Truhlar D.G.* // J. Phys. Chem. B. 2006. V. 110. № 32. P. 16066.
52. *Guthrie J.P.* // Can. J. Chem. 1978. V. 56. № 17. P. 2342.
53. *Malkin A., Ilyin S., Roumyantseva T., Kulichikhin V.* // Macromolecules. 2013. V. 46. № 1. P. 257.
54. *Ilyin S.O., Kulichikhin V.G., Malkin A.Y.* // Polymer Science A. 2013. V. 55. № 8. P. 503.
55. *Kulichikhin V.G., Ilyin S.O., Mironova M.V., Berkovich A.K., Nifantsev I.E., Malkin A.Ya.* // Adv. Polym. Technol. 2018. V. 37. № 4. P. 1076.
56. *Ilyin S.O., Malkin A.Y., Kulichikhin V.G., Denisova Y.I., Krentsel L.B., Shandryuk G.A., Litmanovich A.D., Litmanovich E.A., Bondarenko G.N., Kudryavtsev Y.V.* // Macromolecules. 2014. V. 47. № 14. P. 4790.
57. *Malkin A., Kulichikhin V., Ilyin S.* // Rheol. Acta. 2017. V. 56. № 3. P. 177.