

## Литература

1. Зубов В.П. Эффекты комплексообразования в реакциях полимеризации. Дисс. ... докт. хим. наук. -М.: МГУ, 1970. - с.369.
2. Куликова В.Ф., Савинова И.В., Зубов В.П., Кабанов В.А., Полак Л.С. Влияние неорганических комплексообразователей на полимеризацию аллиловых мономеров // Высокомолек. соед. - 1967. - №1. - с.299-303.
3. Gaylord N.G., Eirich F.R. Allyl polymerisation. Kinetics of apolymerisation allyl esters //J.Amer.Chem.Soc. - 1952. - №2. - p.337-342.
4. Bartlett P.D., Tate P.R. The Polymerisation of allyl compounds. The polymerisation of allyl 1-dr// J. Polym.Sciens. - 1973. -№5, -s.91-95.
5. Sacurata T., Takahachi A. Allyl polymerisation. Polymerisation of Allyl acetate //J.Chem. Hingh polymer. -1960. -№45. - p. 255-257.
6. Zitt M. Polymerisation of Allyl acetate. //J.Pol. Sci. - 1964. - №42. - p. 255-260.

УДК 691.175.5/8: 543.27

### Синтез и свойства полимерных оптических мультисенсоров для газового анализа. III. Имобилизация красителей на полистиролсульфонат натрия

*И.Л. ЗУБКОВ<sup>1</sup>, А.В. МАСЛЕННИКОВ<sup>1</sup>, К.В. ШИРШИН<sup>1,3</sup>, А.Ю. САДИКОВ<sup>1,2</sup>,  
О.А. КАЗАНЦЕВ<sup>1</sup>, С.А. ОЖОГИН<sup>1</sup>, В.П. ЛУКОНИН<sup>3</sup>*

<sup>1</sup> Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева, Россия, г. Нижний Новгород

<sup>2</sup> Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород

<sup>3</sup> Научно-исследовательский институт химии и технологии полимеров имени академика В.А. Каргина с опытным заводом, г. Дзержинск Нижегородской области  
shirshin@mail.ru

Синтезирована и описана методами ИК- и УФ-спектроскопии полистиролсульфокислота с иммобилизованными на ней красителями - бриллиантовым зеленым и акридиновым. Пленки на основе таких полимеров показали удовлетворительную эффективность при хемосорбции аммиака, диоксида серы, сероводорода и является перспективными оптическими мультисенсорами для газового анализа

*Ключевые слова:* полистиролсульфонат натрия, бриллиантовый зеленый, акридиновый краситель, иммобилизация, ИК-спектроскопия, УФ-спектроскопия, полимерные оптические мультисенсоры, хемосорбция, аммиак, сероводород, диоксид серы.

Sodium polystyrene sulfonate loaded with dyes brilliant green and acridine orange has been synthesized and described by the methods of IR and UV spectroscopy. Films based on such polymers showed a satisfactory performance in the chemisorption of ammonia, sulfur dioxide, hydrogen sulfide and are a promising optical multisensors for gas analysis.

*Keywords:* sodium polystyrene sulfonate, brilliant green, acridine dye, immobilization, IR spectroscopy, UV spectroscopy, polymeric optical multisensors, chemisorption, ammonia, hydrogen sulfide, sulfur dioxide.

Наиболее перспективными оптическими сенсорными материалами являются полимеры с иммобилизованными красителями [1]. Наиболее простым вариантом введения в макромолекулу красителя (или группы, определяющей хромофорные свойства красителей) являются полимераналогичные превращения, осуществляемые за счет связывания катионов красителя с анионными макромолекулами за счет кулоновского взаимодействия [2, 3]. Такие полиионные взаимодействия могут осуществляться легко и эффективно с участием полимеров, содержащих карбоксильные или сульфокислотные группы. Первый вариант реализован, например, для получения полимерных красителей на основе политиофена [4], метилового фиолетового [5], бриллиантового зеленого [6]. Примерами использования второго варианта являются работы по связыванию сульфосодержащими полимерами полианилина [7-9], политиофена [10], метилового голубого [11],

бриллиантового зеленого, фуксина и кристаллического фиолетового [12]. Еще в одной из первых работ, где краситель вводили в полимер в виде противоиона, для иммобилизации была использована полистиролсульфокислота, синтезированная поверхностным сульфированием полистирола [11]. Полученные пленки с разной степенью сульфирования выдерживали в растворе метилового голубого, который связывался с сульфокислотной группой в виде противоиона. В работе [12] синтезированы иммобилизованные сополимеры акрилонитрила и алкилметакрилатов со стиrolсульфонатом, противоионом в которых являются красители трифенилметанового ряда. Исследовано влияние состава сополимеров и содержания красителя на газопроницаемость и сенсорные характеристики пленок из этих сополимеров с иммобилизованными красителями по отношению к диоксиду серы. В работе [6] описаны сенсорные свойства иммобилизованных

ароматических полиамидов, содержащих краситель бриллиантовый зеленый в виде противоиона сульфокислотной группы в полиамидах.

Данное сообщение продолжает серию работ по оценке перспектив использования иммобилизованных красителями полимерных кислот различного состава (содержащих карбоксильные или сульфокислотные или сочетающие звенья двух этих типов) в качестве основы для получения полимерных оптических мультисенсоров для газового анализа, которые могли бы применяться для количественного определения содержания различных загрязнений в воздушной среде. В сообщениях I и II были рассмотрены пленки на основе иммобилизованных карбоксисодержащих полимеров. В данном сообщении рассмотрен вариант иммобилизации сульфосодержащего полимера (полистиролсульфоната натрия) и оценка хемосорбционных свойств пленок полученных иммобилизованных полимеров по отношению к аммиаку, диоксиду серы, сероводороду.

#### Экспериментальная часть

В качестве мономерного сырья использовались гидрат стиролсульфоната натрия (фирма "Aldrich"), в качестве красителей – бриллиантовый зеленый оксалат (ТУ 6-09-4278-88) и лабораторный образец акридинового красителя - 9-пара-(диметиламиностирил)-10-этилакридиний иодида.

Синтез полистиролсульфоната натрия проводили радикальной полимеризацией 7,31 г стиролсульфоната натрия в 118 мл дистиллированной воды в присутствии 0,09 г персульфата аммония в качестве инициатора в течение 3 ч при температуре 60°C. Полученный водный раствор полимера очищали от непрореагировавшего мономера диализом с использованием диализных мешков марки "ROTH" (номинальная толщина фильтрации 3500, MWCO: 4000-6000). Контроль за очисткой полимера осуществляли по реакции промывных вод с хлоридом бария на наличие сульфат-иона. Полимер из очищенного раствора выделяли на роторно-пленочном испарителе и сушили при температуре 55°C. Средневязкостная молекулярная масса полистиролсульфоната натрия составила  $5,36 \cdot 10^4$ .

Для иммобилизации бриллиантового зеленого на полистиролсульфонате натрия к раствору 0,7385 г (3,585 мг-экв) полистиролсульфоната натрия в 4 мл диметилсульфоксида добавляли 1,8748 г (3,943 ммоль) сухого красителя и перемешивали при температуре 65°C в течение 6 ч. Иммобилизованный полимер высаждали в воду, фильтровали и сушили при температуре 45°C.

Для иммобилизации акридинового красителя на полистиролсульфонате натрия к раствору 0,6205 г (3,012 ммоль-звено) полистиролсульфоната натрия в 4 мл ДМСО добавляли 0,15 г (0,32 ммоль) красителя и смесь перемешивали при температуре 65°C в течение 5 ч. Иммобилизованный полимер высаждали в тетрагидрофуран, выпавший осадок промывали ацетоном для очистки от иодида натрия, и сушили при температуре 45°C. Полученный иммобилизованный полимер растворим в воде и ДМСО, степень замещения ионов натрия на катионы красителя была определена по содержанию азота и составила 28 %.

Электронные спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре "Shimadzu UV-1800" (Япония) в кварцевых кюветках толщиной 10 мм. Спектры получены при 25°C, разрешении в 1 нм.

Для получения ИК-спектров полимеров использовался ИК-Фурье спектрометр Shimadzu IRAffinity-1. Спектры получены при 25°C, разрешении в  $0,5 \text{ см}^{-1}$  и 15 сканированиях.

Для получения полимерных пленок на кварцевые диски диаметром 30 мм использовался метод центрифугирования

из полимерных растворов (концентрация 0,15 % мас.) при постепенном испарении растворителя. Толщина полученных однородных пленок составляла 0,25–0,30 мкм. Для исследования газоадсорбционных свойств образцы помещались в измерительную камеру испытательного стенда, в которой создавалась заданная концентрация аммиака, сероводорода и диоксида серы. Эксперименты проводились при атмосферном давлении и температуре 25°C, в качестве количественного параметра, характеризующего протекание хемосорбции, использовалась степень изменения оптической плотности ( $\Delta A$ , %).

#### Результаты и их обсуждение

ИК-спектр синтезированной полистиролсульфоната натрия, иммобилизованного бриллиантовым зеленым, соответствует предполагаемому строению (рис. 1). По сравнению с сигналами, характерными для спектра бриллиантового зеленого (полосы ароматических соединений в области  $1600\text{--}1050 \text{ см}^{-1}$ , полосы углеводородных групп  $-\text{CH}$ ,  $\text{CH}_2$  и  $\text{CH}_3$  в областях  $3000\text{--}2800 \text{ см}^{-1}$  и  $710\text{--}510 \text{ см}^{-1}$ ), в спектре продукта иммобилизации появились сигналы в области  $3500\text{--}3000 \text{ см}^{-1}$ , а также несколько полос в области  $1225\text{--}980 \text{ см}^{-1}$ , относящиеся к полимерному компоненту.

Иммобилизованный полимер растворим в метаноле, этаноле, ДМФА, ДМСО, и анализ степени замещения ионов натрия в исходном полистиролсульфонате натрия на катионы красителя удобно определять, используя УФ-спектроскопию растворов полимера в ДМСО (рис. 2). В УФ-спектре имеется интенсивная полоса поглощения в области 637 нм и полосы средней или малой интенсивности в коротковолновой области спектра (428, 360, 319, 273 нм), которые относятся к поглощению хромофорных групп. Поскольку величина оптической плотности прямо пропорциональна концентрации катионов бриллиантового зеленого, то для определения концентрации красителя в иммобилизованном полимере была построена калибровочная зависимость (рис.3) в максимуме длинноволновой полосы поглощения (637 нм). По данным УФ-спектроскопии, степень замещения катиона натрия на катион бриллиантового зеленого составила 88 %.

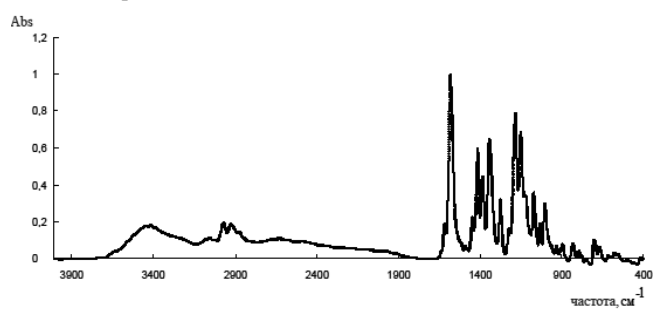


Рис. 1 ИК-спектр полистиролсульфоната натрия, иммобилизованного бриллиантовым зеленым.

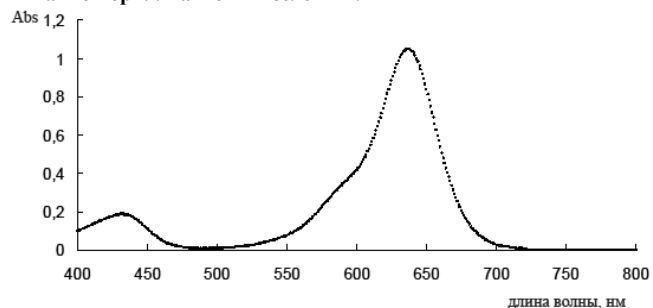


Рис. 2 УФ-спектр полистиролсульфоната натрия, иммобилизованного бриллиантовым зеленым. Растворитель - ДМСО.

Инфракрасный спектр полистиролсульфоната натрия с иммобилизованным акридиновым красителем соответствует

предполагаемому строению (рис. 4). Спектр имеет характерные полосы ароматических соединений в области 1600–1050 см<sup>-1</sup>. Полосы в области 3000-2800 см<sup>-1</sup> и 710-510 см<sup>-1</sup> указывает на наличие -CH, CH<sub>2</sub> и CH<sub>3</sub> групп. Спектр проявляет характерные полосы для присутствия сульфогрупп: в области от 3500 до 2900 см<sup>-1</sup>, от 1460 до 1330 см<sup>-1</sup> и от 1200 до 1150 см<sup>-1</sup>.

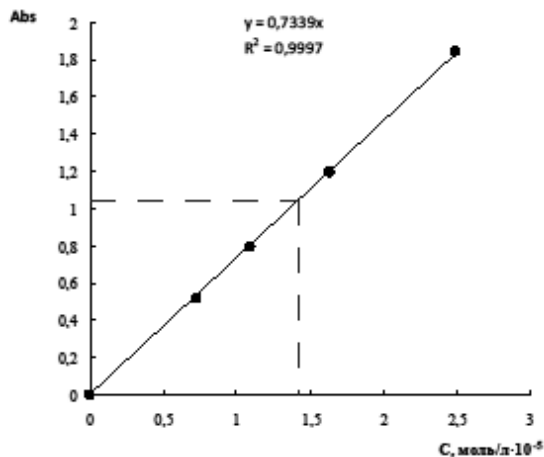


Рис. 3 Определение содержания бриллиантового зеленого в иммобилизованном полимере методом УФ-спектроскопии с использованием зависимости степени абсорбции от концентрации красителя. Растворитель ДМСО, длина волны 637 нм.

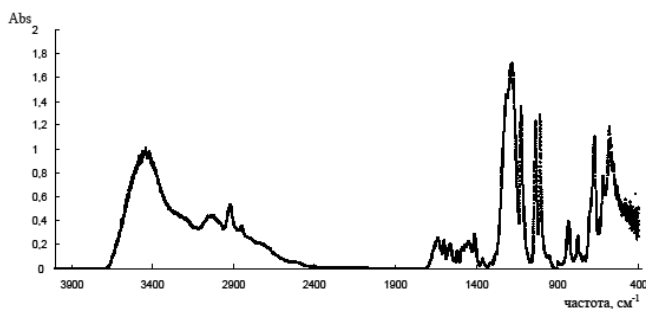


Рис. 4 ИК-спектр полистиролсульфоната натрия, иммобилизованного акридиновым красителем.

С использованием описанных в экспериментальной части методов, была оценена хемосорбционная способность пленок полистиролсульфоната натрия, иммобилизованного бриллиантовым зеленым и акридиновым красителем, по отношению к диоксиду серы, сероводороду и аммиаку. Полученные данные представлены на рис. 4. Изотермы сорбции показывают, что пленки на основе синтезированных иммобилизованных полимеров проявляет хемосорбционную способность по отношению к перечисленным вредным атмосферным примесям. При этом, полистиролсульфонат натрия, иммобилизованный бриллиантовым зеленым, обладает менее высокой хемосорбционной способностью по отношению к диоксиду серы, сероводороду и аммиаку по сравнению с полиакриловой кислотой, иммобилизованной тем же красителем, и, в целом, показывает хемосорбционную способность, сравнимую с такой способностью для гидролизованного сополимера стирола и малеинового ангидрида, иммобилизованного бриллиантовым зеленым. Полистиролсульфонат натрия, иммобилизованный акридиновым красителем, обладает наибольшей хемосорбционной способностью по отношению к аммиаку среди всех рассмотренных полимеров и несколько уступает по способности сорбировать диоксид серы и сероводород материалу на основе полиакриловой кислоты, иммобилизованной бриллиантовым зеленым.

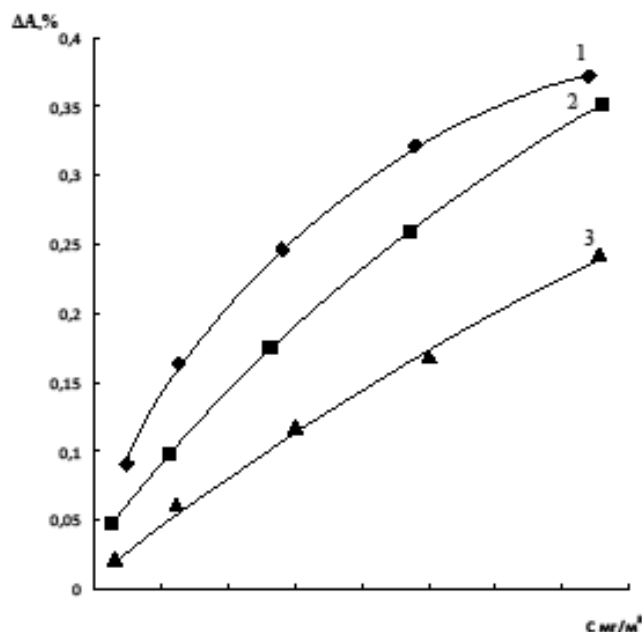


Рис. 5 Изотерма хемосорбции аммиака (1), диоксида серы (2), сероводорода (3) полистиролсульфонатом натрия, иммобилизованным бриллиантовым зеленым.

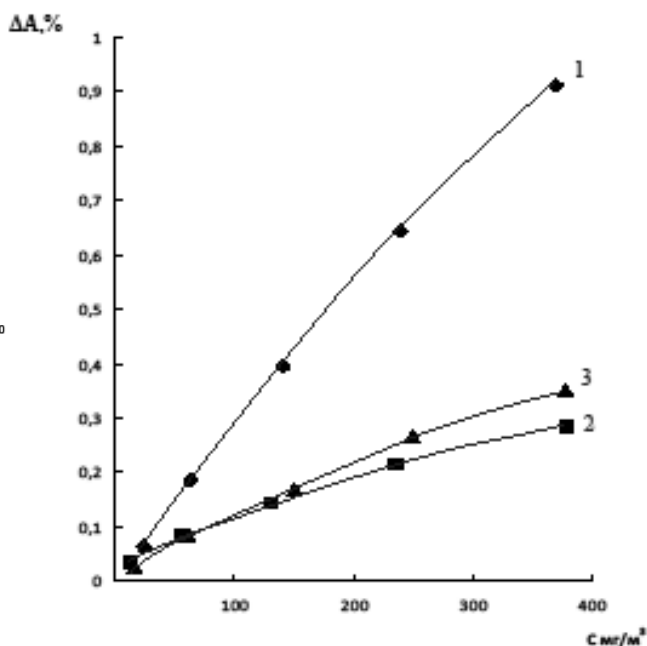


Рис. 6 Изотерма хемосорбции аммиака (1), диоксида серы (2), сероводорода (3) полистиролсульфонатом натрия, иммобилизованной акридиновым красителем.

*Благодарности*

Работа по анализу полимерных материалов проведена при финансовой поддержке в рамках реализации Программы развития опорного университета России для Нижегородского государственного технического университета им. Р.Е. Алексеева; работа по испытаниям материала в качестве перспективного оптического мультисенсора для газового анализа проведена при поддержке ФЦП "Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технического комплекса России на 2014–2020 годы" с уникальным идентификатором прикладных научных исследований (проекта) RFMEF157714X0144 (Соглашение 14.577.21.0144).

## Литература

1. Fleischmann C., Lievenbruck M., Ritter H. Polymers and dyes: developments and applications. *Polymers*, 2015, v. 7, № 4, p. 717-746.
2. Lenahan K.M., Wang Y.-X., Liu Y., Clans R.O., Heflin J.R., Marciu D., Figura C. Novel polymer dyes for nonlinear optical applications using ionic self-assembled monolayer technology. *Advanced Materials*, 1999, v. 10, № 11, p. 853-855.
3. Lewis A.L. Synthesis of fluorescently labeled biocompatible polymers. *Biomacromolecules*, 2011, v. 12, № 6, p. 2225-2234.
4. Saja V.S., Zong K., Pyo M. NIR-absorbing poly(thieno[3,4-b]thiophene-2-carboxylic acid) as polymer dye for dye-sensitized solar cells. *J. Photochem. and Photobiol. A*, 2010, v. 212, № 2-3, p. 81-87.
5. Solpan D., Guran S., Saraydin D., Guven O. Adsorption of methyl violet in aqueous solutions by poly (acrylamide-cj-acrylic acid) hydrogels. *Radiat. Phys. Chem.*, 2003, v. 66, № 2, p. 117-127.
6. Соборовер Э.И., Тверской В.А., Токарев С.В. Оптический химический сенсор диоксида серы на основе пленок функциональных полимеров для контроля воздуха рабочей зоны. Сополимеры полидиметилсилоксанов с ионосвязанным катионом бриллиантового зеленого. *Журнал аналитической химии*, 2005, т. 60, № 5, с. 507-513.
7. Омельченко О.Д., Грибкова О.Л., Некрасов А.А., Иванов В.Ф., Кравченко В.В., Ванников А.В., Тверской В.А. Химическая полимеризация анилина в присутствии смесей полимерных сульфокислот. Высокомолекулярные соединения, Серия Б, 2013, т. 55, № 4, с. 454-462.
8. Сидорова М.Ю., Тверской В.А., Шапиро Б.И., Михайлов А.С. Синтез и спектральные свойства водорастворимого полианилина. *Материаловедение*, 2011, № 11, с. 35-39.
9. Исакова А.А., Грибкова О.Л., Некрасов А.А., Иванов В.Ф., Тверской В.А., Ванников А.В. Электрохимический синтез и спектроскопические свойства наноструктурированных полианилиновых слоев в присутствии полиамидосульфокислот различного строения. *Физикохимия поверхности и защита металлов*, 2008, т. 44, № 6, с. 615-619.
10. Грибкова О.Л., Митина Н.Е., Некрасов А.А., Иванов В.Ф., Тверской В.А., Таммеев А.Р., Ванников А.В. Комплексы 3,4-этилендиокситиофена с полимерными сульфокислотами различного строения: синтез, оптические и электрические свойства. *Физикохимия поверхности и защита материалов*, 2015, т. 51, № 3, с. 275-280.
11. Gibson H.W., Baily F.C. Chemical modification of polymers. 13. Sulfonation of polystyrene surfaces. *Macromolecules*, 1980, v. 13, № 1, p. 34-41
12. Соборовер Э.И., Тверской В.А., Токарев С.В. Оптический химический сенсор диоксида серы на основе пленок функциональных полимеров для контроля воздуха рабочей зоны. Сополимеры акрилонитрила и алкилметакрилатов со стиролсульфонатом бриллиантового зеленого. *Журнал аналитической химии*, 2005, т. 60, № 3, с. 307-315.

УДК 541.6+546. 284

## N-алкиламмониевые модификаторы слоистых силикатов в системе полимер-слоистый силикат. Обзор.

М.Б. БЕГИЕВА, Ю.А. МАЛКАНДУЕВ, А.К. МИКИТАЕВ

Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова, г.Нальчик  
bsk@kbsu.ru

Рассмотрены проблемы разработки и исследования свойств композитных материалов с использованием N-алкиламмониевых модификаторов в системе полимер-слоистый силикат.

*Ключевые слова:* полимер, композитный материал, аммониевые модификаторы

The problems of the development and study of the properties of composite materials using N-alkylammonium modifiers in the polymer-layered silicate.

*Keywords:* polymer, composite, ammonium modifiers

Одно из интереснейших и перспективных направлений в науке о полимерах последних 15–20 лет представляет собой разработка принципов получения органо-неорганических нанодисперсных композиционных материалов. Синтез олигомеров и полимеров, создание полимер-силикатных композитов на их основе имеют как фундаментальное, так и прикладное значение. Внедрение полимеров в галерею слоистого силиката открывает возможность целенаправленной разработки полимерных материалов, обладающих улучшенными физико-химическими характеристиками, такими, как высо-

кие прочность и адсорбционные свойства, термостойкость, низкая газопроницаемость, повышенная огнестойкость. Многочисленные исследования в этой области освещены в работах отечественных ученых: Помогайло А.Д., Антипова Е.М., Микитаева А.К., Заикова Г.Е., Ломакина С.М., Иванюка А.В., Герасина В.А., Голубевой А.Ю., Бахова Ф.Н., Беданова А.Ю., Чвалуна С.Н., Новокшоновой Л.А. и др., а также зарубежных специалистов: Гурина Г.И., Peila R., Aranda P., Sarkar M., Chunyang W., Nigmatullin R., Xu W.B., Zulfiqar S. [1–24].