

УДК 541.64: 544.72.05

DOI: 10.33184/bulletin-bsu-2026.1.7

ИОНИЗАЦИЯ И АДСОРБЦИЯ ПОЛИАРИЛЕНФТАЛИДОВ НА ТВЕРДОЙ ПОДЛОЖКЕ И НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ФАЗ «СЕРНАЯ КИСЛОТА/ТЕТРАХЛОРЕТАН»

© В. А. Крайкин*, С. И. Кузнецов, Н. Г. Гилева

Уфимский институт химии УФИЦ РАН
Россия, Республика Башкортостан, 450054 Уфа, пр. Октября, 71.

*Email: vkrajkin@mail.ru

Определены концентрации серной кислоты, при которых начинается протонирование (ионизация) и диссоциация лактонного цикла фталидной группировки гомополимеров: полидифениленоксидфталида (ПДФО) и политерфениленфталида (ПТФ), а также блок-сополимера ПТФ₁₂₅ПДФО₁₈ как в тонких пленках, отлитых на стеклянной подложке, так и в пленках, сформированных на границе раздела фаз «серная кислота/тетрахлорэтан». Проведено спектрофотометрическое титрование сернокислотных растворов этих полимеров и для каждого из них определены области существования набухших полимерных клубков ионизированных макромолекул и плотных глобул, в которых протонированный лактонный цикл образует с гидросульфат-ионом неразделенную ионную пару. Определены три области концентраций H₂SO₄, в которых гомополимеры и соответствующие им блоки сополимера имеют различную степень ионизации и различную надмолекулярную структуру.

Ключевые слова: полиариленфталиды, полимерные клубки, адсорбция, карбокатионы, спектрофотометрия.

Введение

Традиционные методы получения пленок Ленгмюра-Блоджетт (Л-Б) из диблочных сополимеров на поверхности воды и на твердых (полярных и неполярных) подложках не обеспечивают необходимой степени разделения функциональных компонентов пленки по составу и свойствам по всей ее толщине. В то же время, в последние годы наблюдается повышенный интерес к адсорбции, молекулярной структуре, электрохимическим и электрофизическим свойствам молекул на границе раздела двух несмешивающихся жидкостей. В большинстве из вышеуказанных областей регулирование размеров, а также поверхностных свойств ансамблей блок-сополимеров является серьезной проблемой, и, тем не менее, количество работ по адсорбции диблочных сополимеров на границе жидкость/жидкость неуклонно возрастает. Наряду с разработкой новых методов исследования супрамолекулярных систем на поверхности раздела, этому способствовало появление в конце XX-го в. ряда теоретических работ, в которых обоснованы преимущества адсорбции полимеров на границе жидкость/жидкость [1–3]. Так для блочных сополимеров было показано, что из-за кинетического контроля их адсорбция на границе твердое тело/жидкость может приводить к неравновесным поверхностным конформациям, в то время как адсорбция на границе жидкость/жидкость, из-за возможности свободного перемещения полимерных сегментов в двух измерениях, обратима и контролируется термодинамическими факторами. Это позволяет формировать моно- и полимолекулярные пленки Л-Б со значительно меньшим количеством дефектов, чем у пленок, полученных на твердых подложках. В настоящей работе для формирования таких пленок использованы диблочные (со)полиариленфталиды (полигетероарилены, обладающие уникальными электрофизическими свойствами [4–5]), которые, будучи изначально гидрофобными, после контакта с серной кислотой (субфаза) и ионизации одного из блоков становятся амфифильными.

Экспериментальная часть

Электронные спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре UVmini-1240 («Shimadzu», Япония). Размеры частиц полимерных агрегатов определяли методом лазерной дифракции/рассеяния на приборе Sald-7101 («Shimadzu», Япония). В работе использовали серную кислоту марки ос.ч. (96%, ООО «Сигма Тек»), которую разбавляли водой до необходимой концентрации. Тетрахлорэтан (98,5%, Acros Organics) очищали по известной методике [6]. Образцы полиариленфталидов синтезировали по методикам, описанным в литературе [7–10].

Обсуждение результатов

В 80–86%-ных кислотах и ПДФО, и ПТФ только протонированы и находятся в виде нерастворимых агрегатов и глобул с различной степенью ассоциации (золь, твердая фаза-пленка), в области 86–94% ПТФ протонирован – в виде глобул (золь, твердая фаза-пленка), ПДФО диссоциирован – в виде слабо набухших клубков (раствор) (рис. 1). Выше 94% оба полимера в большей степени диссоциированы и находятся в растворе в виде более (ПДФО) и менее (ПТФ) набухших полимерных клубков.

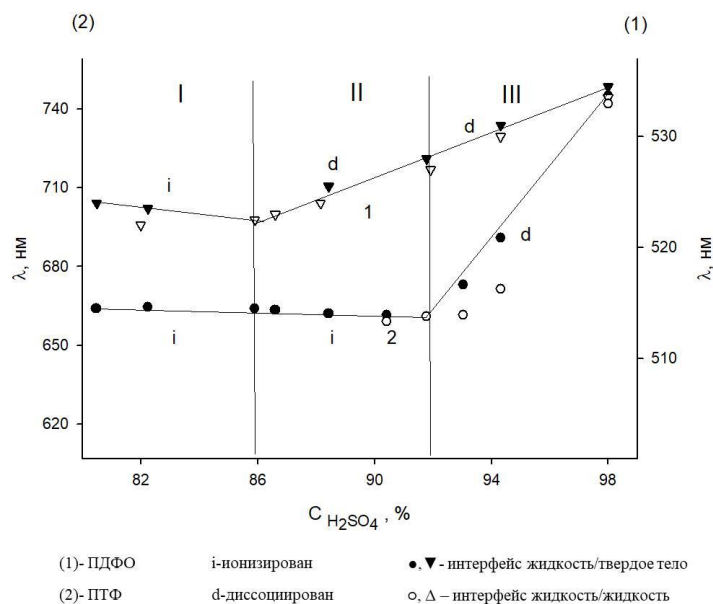


Рис. 1. Изменение длины волны главного пика поглощения гомополимеров на интерфейсах кислота/твердое тело и жидкость/жидкость.

На кривых титрования сернокислотных растворов полифениленфталидов (рис. 2) можно выделить четыре области, в которых существуют макромолекулы с различной степенью ионизации и различной надмолекулярной структурой, определяемой их гидрофильно-гидрофобным отношением.

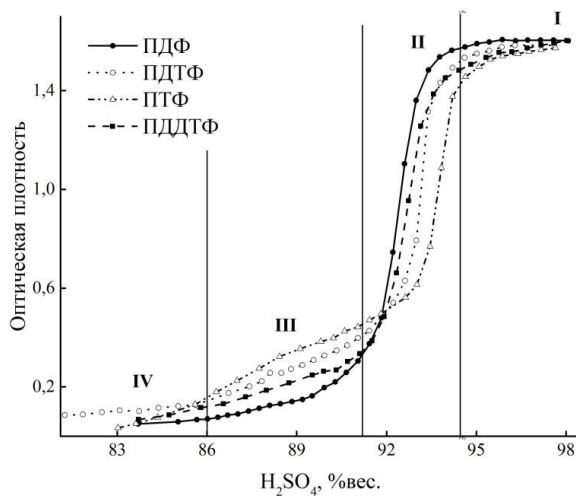
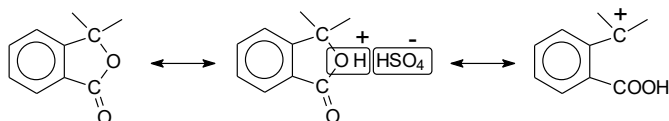


Рис. 2. Кривые фотометрического титрования полифениленфталидов.

В области I изученные полимеры присутствуют в виде растворов сольватированных полимерных карбокатионов (имеют сине-зеленую окраску), в области III – полимерных контактных ионных пар (окрашены в синий цвет) и в области IV – бесцветных ковалентных соединений (в области II сольватированные карбокатионы и контактные ионные пары находятся в равновесии). По аналогии с общепринятым механизмом ионизации низкомолекулярных фталидсодержащих соединений, ионизация полиариленфталидов может быть описана следующей схемой:



Обратимым равновесиям ионизированных и неионизированных состояний полимерной цепи, которые наблюдаются при уменьшении ионизирующей силы водного раствора кислоты, на надмолекулярном уровне соответствуют следующие конформационные переходы: полимерный клубок \leftrightarrow глобула \leftrightarrow агрегат.

Скорость коллапса полимерного клубка (и растворимость полифениленфталидов в серной кислоте) определяется относительным содержанием ионизирующихся фталидных и неионизирующихся высокосопреженных гидрофобных полифениленовых последовательностей (рис. 3).

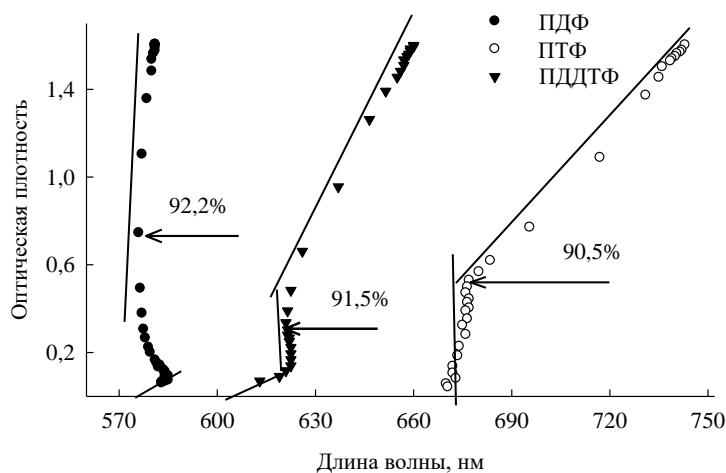


Рис. 3. Зависимость оптической плотности полидифениленфталита (ПДФ), политерфениленфталита (ПТФ), полидифенилен-терфениленфталита (ПДДФ) от длины волны главного максимума поглощения при титровании их сернокислотных растворов.

Сжатие полимерного клубка при разбавлении сернокислотных растворов подтверждено прямым измерением характеристической вязкости полидифениленфталита (самого растворимого из исследованной серии полифениленфталидов) в серной кислоте различной концентрации (рис. 4).

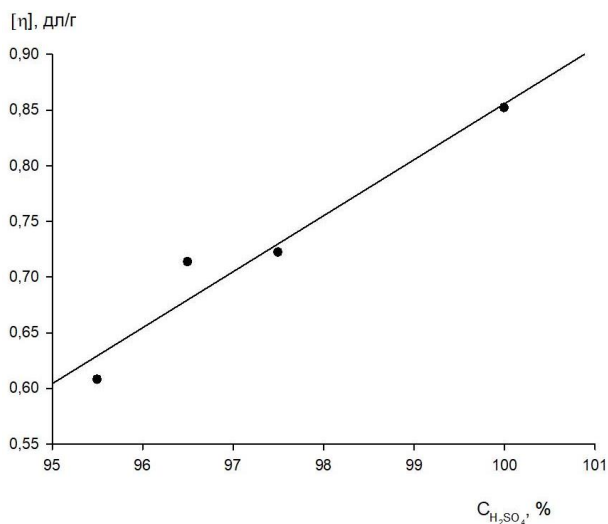


Рис. 4. Зависимость характеристической вязкости сернокислотного раствора ПДФ от концентрации H_2SO_4 .

Из сравнения электронных спектров пленок блок-сополимера ПТФ₁₂₅ПДФО₁₈, сформированных на поверхности серной кислоты различной концентрации, и пленок, отлитых на стеклянной подложке, а затем помещенных в те же кислоты (рис. 5), можно сделать предположение, что легко ионизирующийся якорный блок сополимера адсорбируется на поверхности раздела фаз (либо растворяется в серной кислоте), а неионизированный гидрофобный баченный блок – выталкивается в органический растворитель. Лишь прилегающая к серной кислоте часть ПТФ-блока ионизирована и окрашена, а остальная – более длинная – часть находится в тетрагидрофуране и бесцветна. В пленке, сформированной на стеклянной подложке, ионизирован весь терфенильный блок.

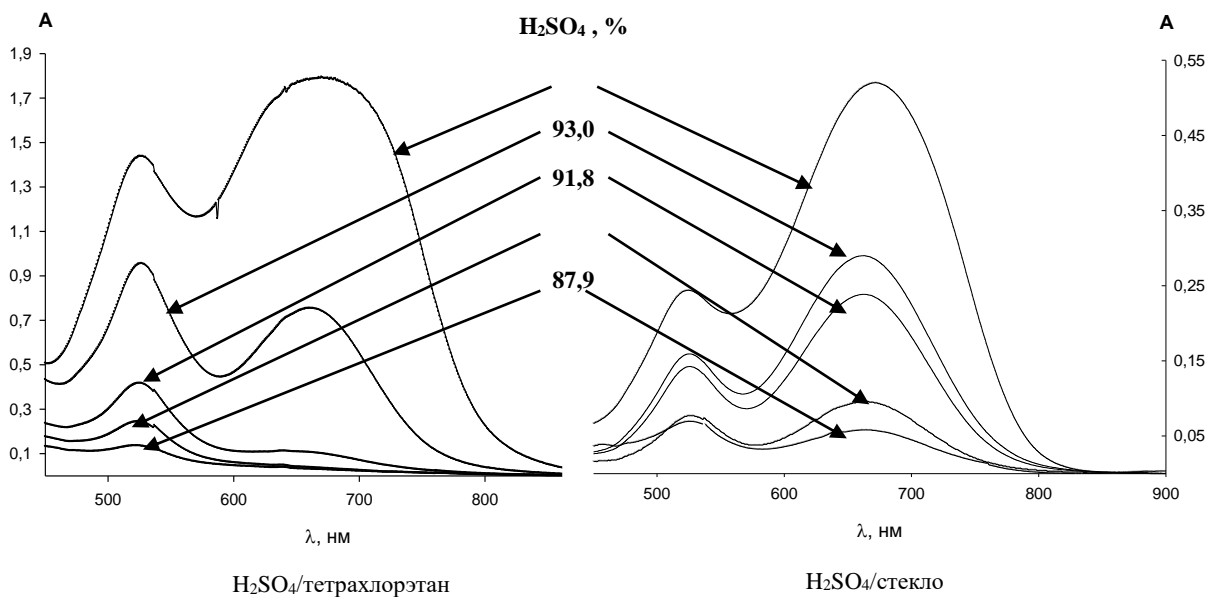


Рис. 5. Электронные спектры поглощения пленки блок-сополимера ПТФ₁₂₅ПДФО₁₈, сформированной на границе раздела H₂SO₄/тетрахлорэтан и на стеклянной пластинке при различных концентрациях кислоты.

Чем короче в макромолекуле полифениленовый фрагмент и выше удельная доля фталидных групп, тем легче сольватируется ионизированная макромолекула, и тем толще сольватная оболочка, и тем выше растворимость полимера. С увеличением длины полифениленового фрагмента величина положительного заряда на карбокатионном центре (за счет делокализации) снижается, электростатическое отталкивание ослабевает, сольватный слой утончается, полимерный клубок «поджимается», растворимость полимера снижается. Сжатие клубка должно привести к снижению компланарности фениленовых колец в полимерной цепи, т.е. к уменьшению длины эффективного сопряжения карбокатионов.

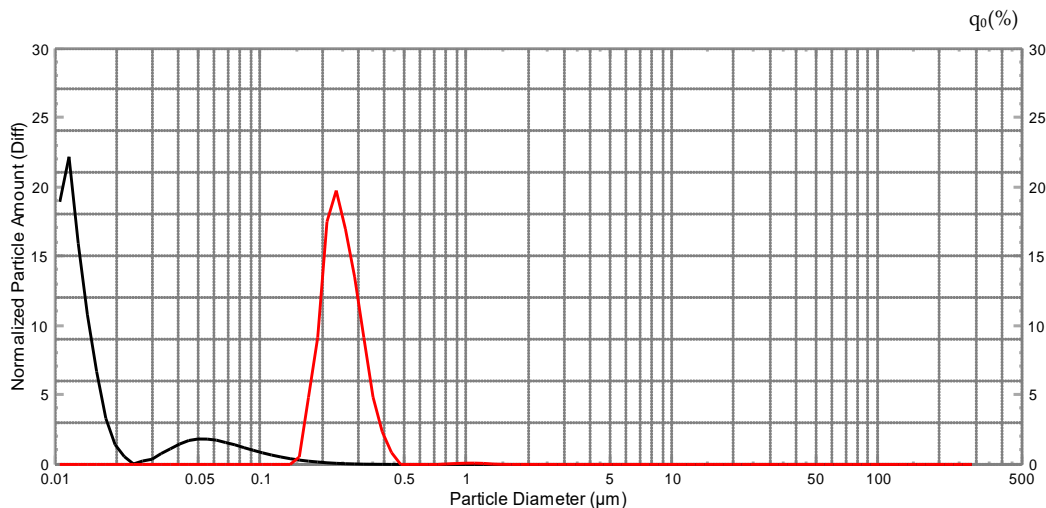


Рис. 6. Распределение по размерам агрегатов ПТФ в 92%-ной (черная линия) и 85%-ной серной кислоте (красная линия).

Заключение

На основании результатов выполненной работы можно заключить, что плотность, невозмущенные размеры клубков, а следовательно и надмолекулярную структуру образующейся на интерфейсе полимерной щетки можно изменять, варьируя относительную длину гидрофильного и гидрофобного блоков, концентрацию кислоты и термодинамическое качество растворителя (смеси растворителей). В частности, варьируя концентрацию кислоты, можно изменять размеры глобулярных агрегатов от 10 до 20 000 нм в обе стороны (ассоциация обратима) (рис. 6).

Работа выполнена в рамках Госзадания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (номер государственной регистрации 125020601670-2, FMRS-2025-0069) с использованием оборудования ЦКП «Химия» УФИХ УФИЦ РАН.

ЛИТЕРАТУРА

1. Marques C. M., Joanny J. F. Adsorption of random copolymers // *Macromolecules*. 1990. Vol. 23. No. 1. P. 268–276.
2. Yeung C., Balazs A. C., Jasnow D. Adsorption of copolymer chains at the liquid-liquid interface: the effect of sequence distribution // *Macromolecules*. 1992. Vol. 25. P. 125–131.
3. Ito M., Cosgrove T. Atomistic simulation of short chain polymers at the liquid-liquid interface // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 1994. Vol. 86. P. 125–131.
4. Лачинов А. Н., Воробьева Н. В. Электроника тонких слоев широкозонных полимеров // *Успехи физических наук*. 2006. Т. 176. №12. С. 1249–1266. [Lachinov A. N., Vorob'eva N. V. Electronics of thin layers of wide-band polymers // *Uspekhi Fizicheskikh Nauk*. 2006. Vol. 176. No. 12. P. 1249–1266].
5. Салазкин С. Н., Шапошникова В. В., Мачуленко Л. Н. и др. Синтез полиарилефталидов, перспективных в качестве «умных» полимеров // *Высокомолекулярные соединения. Серия А*. 2008. Т. 50. №3. С. 399–418. [Salazkin S. N., Shaposhnikova V. V., Machulenko L. N., et al. Synthesis of polyaryleneftalides prospective as smart polymers // *Polymer Science. Series A*. 2008. Vol. 50. No. 3. P. 399–418].
6. Weissberger A., Proskauer E., Riddick J., Tups E. *Organic Solvents*. New York: Wiley, 1955.
7. Салазкин С. Н., Золотухин М. Г., Ковардаков В. А. и др. Молекулярно-массовые характеристики поли(дифениленфталита) // *Высокомолекулярные соединения. Серия А*. 1987. Т. 29. №7. С. 1431–1436. [Salazkin S. N., Zolotukhin M. G., Kovardakov V. A., et al. Molecular mass characteristics of poly(diphenylene phthalide) // *Polymer Science. Series A*. 1987. Vol. 29. No. 7. P. 1431–1436].
8. Золотухин М. Г., Егоров А. Е., Седова Э. А. и др. Дихлорангидриды бис-(орто-кетокислот) – перспективные мономеры для синтеза новых полимеров // *Доклады АН СССР*. 1990. Т. 311. №1. С. 127–130. [Zolotukhin M. G., Egorov A. E., Sedova E. A. et al. Dichlorides of bis-(ortho-ketocarboxylic acids) are promising monomers for the synthesis of new polymers // *Doklady AN SSSR*. 1990. Vol. 311. No. 1. P. 127–130].
9. Сигаева Н. Н., Золотухин М. Г., Козлов В. Г. и др. Молекулярные и гидродинамические характеристики политерфениленфталита // *Высокомолекулярные соединения. Серия Б*. 1995. Т. 37. №12. С. 2066–2070. [Sigaeva N. N., Zolotukhin M. G., Kozlov V. G., et al. Molecular and hydrodynamic characteristics of polyterphenyleneftalide // *Polymer Science. Series B*. 1995. Vol. 37. No. 12. P. 2066–2070].
10. Fatykhov A. A., Sedova E. A., Egorov A. E., Salazkin S. N., Kraikin V. A. NMR study of phthalide-type poly(phenylene)s. Symmetry and additivity // *Magnetic Resonance in Chemistry*. 2017. Vol. 55. No. 10. P. 958–966.

Поступила в редакцию 10.12.2025 г.

DOI: 10.33184/bulletin-bsu-2026.1.7

**IONIZATION AND ADSORPTION OF POLYARYLENEPHTHALIDES
ON A SOLID SUBSTRATE AND AT THE SULFURIC
ACID/TETRACHLOROETHANE INTERFACE**

© V. A. Kraikin*, S. I. Kuznetsov, N. G. Gileva

*Ufa Institute of chemistry, Ufa Federal Research Center of RAS
71 Oktyabrya pr., 450054 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.***Email: vkrajkin@mail.ru*

The sulfuric acid concentrations at which protonation (ionization) and dissociation of the lactone ring of the phthalide group begin in homopolymers of polydiphenylene oxide phthalide (PDPO) and polyterphenylene phthalide (PTP), as well as the block copolymer PTP₁₂₅PDPO₁₈, were determined both in thin films cast on a glass substrate and in films formed at the sulfuric acid/tetrachloroethane interface. Spectrophotometric titration of sulfuric acid solutions of these polymers was carried out, and the regions of existence of swollen polymer coils of ionized macromolecules and dense globules, in which the protonated lactone ring forms an unshared ion pair with the hydrosulfate ion, were determined for each of them. Three ranges of H₂SO₄ concentrations were determined, in which the homopolymers and the corresponding copolymer blocks have different degrees of ionization and different supramolecular structures.

Keywords: polyarylenephthalides, polymer coils, adsorption, carbocations, spectrophotometry.

*Received 10.12.2025.***Об авторах/ About the authors****КРАЙКИН Владимир Александрович**

г.н.с. лаборатории полимерной химии, д-р хим. наук,
Уфимский институт химии, УФИЦ РАН, Россия.
Researcher ID A-8818-2017.
Email: vkrajkin@mail.ru

KRAIKIN Vladimir Alexandrovich

doctor of Chemical Sciences, Principal Researcher
of the Laboratory of Polymer Chemistry,
Ufa Institute of Chemistry, Ufa Federal Research Center
of RAS, Russia.
ORCID ID 0000-0001-8826-8885.
Researcher ID A-8818-2017.
Scopus Author ID 7003280742.
Email: vkrajkin@mail.ru

КУЗНЕЦОВ Сергей Иванович

ведущий инженер лаборатории полимерной химии,
Уфимский институт химии, УФИЦ РАН, Россия.

KUZNETSOV Sergey Ivanovich

leading engineer of the Laboratory of Polymer Chemistry,
Ufa Institute of Chemistry, Ufa Federal Research Center
of RAS, Russia.

ГИЛЕВА Наталья Георгиевна

д-р хим. наук, с.н.с. лаборатории полимерной химии,
Уфимский институт химии УФИЦ РАН, Россия.
Researcher ID H-1097-2016.
Email: gilevang@anrb.ru

GILEVA Natalia Georgievna,

Doctor of Chemical Sciences, Senior Researcher
of the Laboratory of Polymer Chemistry,
Ufa Institute of Chemistry, Ufa Federal Research Center
of RAS, Russia.
ORCID ID 0000-0003-3552-7067.
Researcher ID H-1097-2016.
Scopus Author ID 6603722709.
Email: gilevang@anrb.ru