

**ОСОБЕННОСТИ МОДИФИКАЦИИ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК
ИМИДАЗОЛИЕВЫМИ ИОННЫМИ ЖИДКОСТЯМИ**

Матис М. Е., Медведева А. С., Агеева Т. А.

Матис Мария Евгеньевна (0000-0002-3511-0475), Медведева Алина Сергеевна,
Агеева Татьяна Арсеньевна (0000-0001-9445-4262)
Ивановский государственный химико-технологический университет
г. Иваново, Россия. 153000, Ивановская область, г. Иваново, пр. Шереметевский, д. 7.
E-mail: mega2010@mail.ru, tageeva@isuct.ru

В статье представлены результаты подбора оптимальных условий для получения полимерных пленочных материалов на основе диацетата целлюлозы, полиметилметакрилата и бутадиен стирольного каучука с ионными имидазолиевыми жидкостями – 1-этил-метилимидазолий трифторметаносульфатом, 1-этил-3-метилимидазолий ацетатом или 1-этил-3-метилимидазолий бромидом – методом полива из раствора. Свойства полимерных пленок были изучены спектральными методами, а также методом сканирующей электронной микроскопии. Определен концентрационный предел для введения имидазолиевых ионных жидкостей в указанные полимерные матрицы – не более 40 масс. %. Превышение этого порога приводит к выделению ионной жидкости на поверхности полимерной пленки. Показано, что для контроля качества полученных полимерных материалов на основе диацетата целлюлозы, полиметилметакрилата и бутадиен-стирольного сополимера, модифицированных малым количеством имидазолиевых ионных жидкостей, наиболее применима ИК-спектроскопия.

Ключевые слова: функциональные полимерные материалы, полиметилметакрилат, диацетат целлюлозы, метод полива из раствора, ионные имидазолиевые жидкости, ИК-спектроскопия, БИК-спектроскопия

FEATURES OF MODIFICATION OF POLYMER FILMS WITH IMIDAZOLIUM IONIC LIQUIDS

Matis M. E., Medvedeva A. S., Ageeva T. A.

Maria E. Matis (0000-0002-3511-0475), Alina S. Medvedeva, Tatyana A. Ageeva (0000-0001-9445-4262)
Ivanovo State University of Chemistry and Technology
Ivanovo, Russia. 153000, Ivanovo region, Ivanovo, Sheremetevsky ave., 7
E-mail: mega2010@mail.ru, tageeva@isuct.ru

The article presents the results of the selection of optimal conditions for the production of polymer film materials based on cellulose diacetate, polymethylmethacrylate and styrene rubber butadiene with ionic imidazolium liquids – 1-ethyl-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate, 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate or 1-ethyl-3-methylimidazolium bromide – by irrigation from solution. The properties of polymer films have been studied by spectral methods, as well as by scanning electron microscopy. The concentration limit for the introduction of imidazolium ionic liquids into these polymer matrices has been determined – no more than 40 wt. %. Exceeding this threshold leads to the release of ionic liquid on the surface of the polymer film. It is shown that IR spectroscopy is most applicable for quality control of the obtained polymer materials based on cellulose diacetate, polymethylmethacrylate and styrene butadiene copolymer modified with a small amount of imidazolium ionic liquids.

Key words: functional polymer materials, polymethyl methacrylate, cellulose diacetate, solution casting method, ionic imidazolium liquids, IR spectroscopy, NIR spectroscopy

ВВЕДЕНИЕ

Разработка методик получения функциональных материалов на основе полимеров, модифицированных разнообразными добавками, сохраняет свою актуальность на протяжении последних лет. Например, введение макрогетероциклических соединений (МГЦ) в полимерную матрицу позволяет получать мембраны для разделения газовых смесей, сенсорные материалы [1, 2], материалы с электретными свойствами [3] и др. Введение активных агентов разной природы, например, органических кислот, ферментов, антибактериальных и противогрибковых соединений, натуральных экстрактов, позволяет получать «умную» упаковку для продуктов, которая не только сигнализирует о качестве, но и продлевает его срок годности [4, 5]. В последние годы активный интерес, в том числе в качестве модификаторов полимерных материалов, вызывают такие уникальные соединения как ионные жидкости [6, 7]. Они обладают антибактериальной активностью [8], введение ионных жидкостей в сенсорные пленки расширяют их рабочий интервал и увеличивают срок службы [9]. Всестороннее изучение

систем «полимер – ионная жидкость» является перспективным и необходимым для разработки методов получения высокофункциональных полимерных материалов для применения в различных областях техники.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В ходе проведения исследований методом полива из раствора были получены пленки на основе диацетата целлюлозы (ДАЦ), полиметилметакрилата (ПММА) и бутадиен стирольного каучука (БСК) с введенными в них 1-этил-метилимидазолий трифторметаносульфатом (1E3MiMTFMS), 1-этил-3-метилимидазолий ацетатом (1E3MiMAc), 1-этил-3-метилимидазолий бромидом (1E3MiMBr). Растворы заданных концентраций полимера и ИИЖ готовили отдельно, после чего растворы смешивали в нужных соотношениях и выпаривали растворитель на стеклянной подложке, в чашках Петри, при комнатной температуре в течении суток. Готовые пленки досушивали при температуре 40 °С до постоянной массы. Условия подготовки образцов приведены в таблице.

Таблица

Условия получения полимерных пленочных материалов, модифицированных имидазолиевыми ионными жидкостями
 Table 1. Conditions for obtaining polymer film materials, Modified imidazole ion liquids

Полимер	Масса полимера, г	Ионная жидкость	Масса ионной жидкости, г	Растворитель
ДАЦ	0,2567	1E3MiMAc	0,1	Ацетон
	0,2540		0,05	
	0,2527		0,01	
	0,2530	1E3MiMBr		
	0,2529	1E3MiMTFMS		
ПММА	0,2532	1E3MiMAc	0,01	Хлороформ
БСК	0,2511			Хлороформ

Для исследования свойств полученных пленочных материалов было использовано оборудование Центра коллективного пользования ИГХТУ: спектрофотометр ShimadzuUV-3600 Plus, спектрофотометр ИК-Фурье Avatar 360, Nicolet, сканирующий электронный микроскоп VEGA 3 SBH.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В зависимости от природы полимера и имидазолиевых ионных жидкостей (ИИЖ) были подобраны оптимальные условия для получения модифицированных пленок.

Для формирования пленок на основе ДАЦ в качестве растворителя был выбран ацетон. Установлено, что при введении исследуемых ИИЖ в полимерную матрицу в количестве 0,01 г на 0,25 г полимера (или 4 масс.%) (таблица), они хорошо совмещались с полимером. Однако, в зависимости от аниона, внешние характеристики пленочных материалов отличались. Пленка ДАЦ – 1E3MiMAc получилась прозрачной и гладкой (рис.1а), пленка ДАЦ – 1E3MiMBr получилась матовая и белая (рис.1б), пленка ДАЦ – 1E3MiMTFMS получилась неоднородной, с белыми вкраплениями (рис.1в).



Рис. 1. Внешний вид модифицированных полимерных пленок на основе ДАЦ:
 а – 1E3MiMAc; б – 1E3MiMBr; в – 1E3MiMTFMS
 Rice. 1. Appearance of modified DAC-based polymer films:
 a — 1E3MiMAc; b — 1E3MiMBr; c — 1E3MiMTFMS

Природа используемого полимера также оказывает влияние на условия и свойства полученных материалов. Так, при введении 4 масс. % 1E3MiMAc в ДАЦ, ПММА или БСК наблюдается хорошее смешение растворов ИИЖ и полимера, однако, пленки, полученные на основе ПММА и БСК, мутные и неоднородные. Возможно, это связано с тем, что в качестве основного растворителя был выбран хлороформ, в котором 1E3MiMAc обладает более низкой растворимостью, чем в ацетоне.

Варьирование концентраций вводимой ИИЖ в полимерную матрицу позволило определить концентрационный предел для данного типа модификаторов. Установлено, что введение 1E3MiMAc в количестве 40 масс.% и более ведет к значительному ухудшению совместимости с полимером, деформации пленочного материала, неоднородному распределению и выделению ИИЖ из полимерной матрицы на поверхность пленки. Это можно зафиксировать визуально (рис. 2).



Рис. 2. Внешний вид полимерной пленки ДАЦ – 1E3MiMAc(40 масс. %)
 Rice. 2. Appearance of polymer film DAC - 1E3MiMAc(40 mass. %)

С целью подбора оптимальных методов исследования, которые на начальной стадии разработки помогут проконтролировать процесс интеркаляции добавки в полимерную матрицу, выявить особенности взаимодействия компонентов, подтвердить качественно и количественно включение добавки в полимер, полученные полимерные материалы были исследованы методом электронной, БИК и ИК-спектроскопии, сканирующей

электронной микроскопии.

Применением метода электронной спектроскопии может дать информацию о природе и концентрации вещества, введенного в полимерную матрицу [10]. Однако полученные в работе образцы не имеют поглощения ни в УФ-, ни в видимой области спектра, что связано с природой используемых полимеров и ИИЖ (рис. 3).

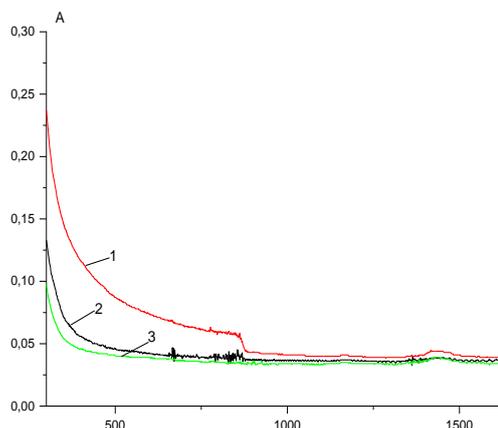


Рис. 3. ЭСП пленочных материалов:
 ДАЦ – 1E3MiMBr, 2 – E3MiMAc, 3 – ДАЦ
 Rice. 3. ESP of film materials:
 DAC - 1E3MiMBr, 2 — E3MiMAc, 3 – ДАЦ

Таким образом, возможности метода электронной спектроскопии для анализа полимерных материалов, модифицированных имидазолиевыми ионными жидкостями, сильно ограничены, этот метод не является подходящим для исследования полученных образцов.

Исследование полученных полимерных пленок, модифицированных ИИЖ, методом БИК-спектроскопии в области от 1000 до 3100 нм позволяет идентифицировать полимер, но не позволяет качественно и количественно оценить интеркаляцию ИИЖ в полимерную матрицу. Так, при анализе пленок из ДАЦ фиксируется пик поглощения на 2860 нм, характерный для колебаний -CH₂-, -CH₃. Введение ИИЖ не меняет характер спектров поглощения (рис. 4).

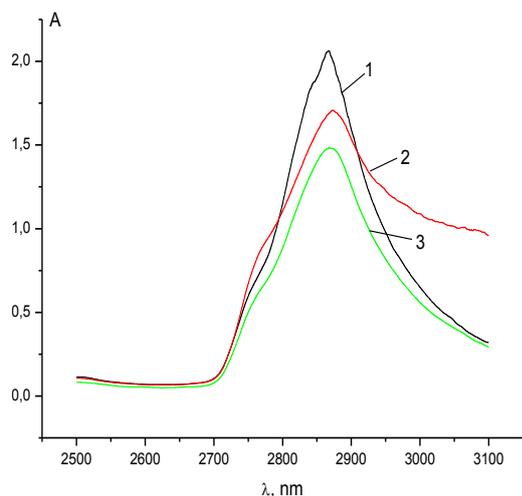


Рис. 4. ЭСП пленочных материалов:
 1 – ДАЦ, 2 – ДАЦ – 1ЕЗМiМас, 3 – ДАЦ – 1ЕЗМiМТFMS
 Rice. 4. ESP of film materials:
 1 – ДАЦ, 2 – DAC — 1E3MiMac,
 3 — DAC — 1E3MiMTFMS

Наиболее информативным методом исследования полученных полимерных материалов является метод ИК-спектроскопии. Показано, что введение 1ЕЗМiМас в ДАЦ в количестве 4 масс. % сложно зафиксировать даже данным методом (рис. 5).

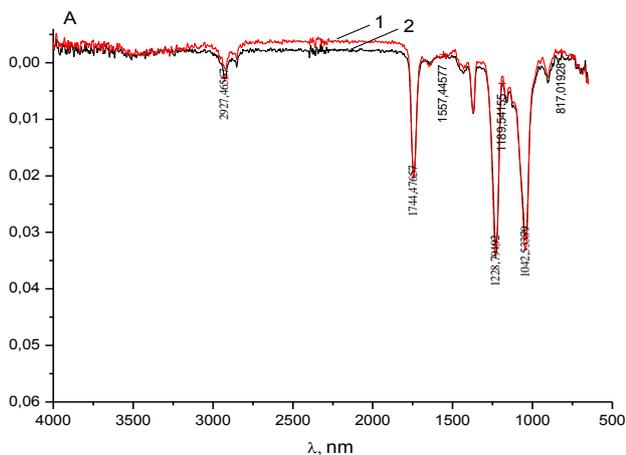


Рис. 5. ИК-спектр пленок:
 1 – ДАЦ – 1ЕЗМiМас, 2 – чистый ДАЦ

В ИК-спектрах как чистой пленки ДАЦ, так и модифицированной 1ЕЗМiМас присутствуют пики в районе 2900-2800 см⁻¹, характерные для колебаний -CH₂-, -CH₃, пик 1744 см⁻¹ соответствует колебаниям карбонильной группы C=O, практически симметричные пики на 1228 см⁻¹ и 1042 см⁻¹ соответствуют колебаниям группы O-C-O в сложных эфирах[11-13]. Анализ ИК-спектров пленок ДАЦ с другими ИИЖ показывает аналогичную картину. Анализ ИК-спектров пленок из полиметилметакрилата, в том числе с добавлением ИИЖ, позволяет сделать следующие выводы.

ИК-спектр ПММА чистого (рис. 6) содержит характерные пики, а именно, 3000-2940 см⁻¹ соответствуют O-CH₃, C-H валентным колебаниям, C-CH₃ колебаниям, 1727 см⁻¹ - это C=O валентные колебания, 1450, 1434 см⁻¹ - O-CH₃ деформационные колебания; 1189, 1170 см⁻¹ соответствуют C-O-C деформационным колебаниям, 1145 см⁻¹ – CH₂ деформационным колебаниям.

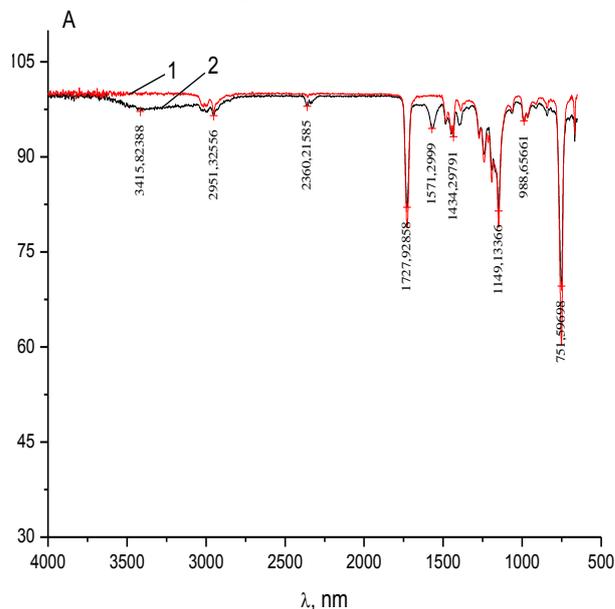


Рис. 6. ИК-спектры пленочных материалов:
 1 – ПММА, 2 – ПММА – 1ЕЗМiМас
 Rice. 6. IR film spectra:
 1 – ПММА, 2 – ПММА – 1E3MiMac

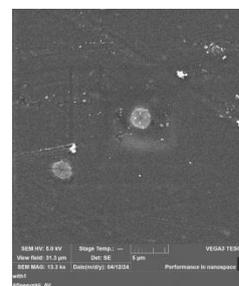


Рис. 7. Микрофотографии полимерных пленок:
 а – ДАЦ, б – ДАЦ – 1ЕЗМiМас
 Rice. 7. Microphotographs of polymer films:
 а – ДАЦ, в — DAC — 1E3MiMac

При введении 1ЕЗМiМас в полимерную матрицу, в ИК-спектре появляется пик 1571 см⁻¹, что соответствует колебаниям С=N имидазольного кольца ИИЖ.

Оценить структуру полученных пленочных материалов позволяет метод сканирующей электронной микроскопии. Показано, что полученные образцы неоднородны. В чистой пленке из ДАЦ присутствуют фрагменты полимера неправильной формы около 1-2 μm (рис. 7а). Пленка, модифицированная 1ЕЗМiМас, дополнительно содержит сферические фрагменты, предположительно, это ионная жидкость, которая агрегирует внутри полимерной матрицы (рис. 7 б).

ВЫВОДЫ

В ходе выполнения работы экспериментально подобраны условия и получены пленки из диацетата целлюлозы, полиметилметакрилата, бутадие-н-стирольного сополимера, как в чистом виде, так и с добавлением имидазольных ионных жидкостей – 1-этил-метилимидазолий трифторметаносульфоната, 1-этил-3-метилимидазолий ацетата, 1-этил-3-метилимидазолий бромида.

ЛИТЕРАТУРА

1. Функциональные материалы на основе тетрапиррольных макрогетероциклических соединений / Под ред. О.И. Койфмана. – М.: ЛЕНАНД, 2019. – 848 с.
2. **Вашурин А.С., Бобров А.В., Ботнар А.А., Бычкова А.Н., Горнухина О.В., Гречин О.В., Ерзунов Д.А., Кованова М.А., Ксенофонтова К.В., Кузнецов В.В., Лефедова О.В., Латыпова А.Р., Литова Н.А., Марфин Ю.С., Пуховская С.Г., Тарасюк И.А., Тихомирова Т.В., Румянцев Е.В., Усольцев С.Д., Филиппов Д.В.** Химия жидкофазных систем и функциональных материалов на основе координационных соединений линейных и циклических полипирролов. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2023. Т. 66. Вып. 7. С. 76–97. DOI: 10.6060/ivkkt.20236607.6840j.
3. **Агеева Т. А., Буш А. А., Голубев Д. В., Горшкова А. С., Можиль Р. Н., Койфман О. И., Козлов В. И., Матис М. Е., Румянцева В. Д., Сигов А. С., Фомичев В. В.** Порфириновые комплексы переходных элементов с большим дипольным моментом — активные компоненты новых пленочных электретных материалов. *Известия Академии наук. Серия химическая*. 2023. Т. 72(9). С. 2070-2082.
4. **Крюк Р.В., Курбанова М.Г., Колбина А.Ю., Плотников К.Б., Плотников И.Б., Петров А.Н., Мохаммед Эль Амин Хелеф.** Датчики цвета в «интеллектуальной упаковке» пищевых продуктов. *Техника и технология пищевых производств*. 2022. Т. 52(2). С. 321-333. DOI: 10.21603/2074-9414-2022-2-2366
5. **Захарова Н.В., Малигин А.А.** Применение полимерных пленок в сочетании с неорганическим индикатором влажности для контроля сроков хранения продукции. *Пластические массы*. 2016. 11-12. С. 45-49.
6. Ионные жидкости: теория и практика (Проблемы химии растворов) / Отв. ред. А.Ю. Цивадзе. – Иваново: АО «Ивановский издательский дом», 2019. – 672 с.

Установлено, что при введении ионной жидкости в полимерную матрицу свыше 40 масс %, она плохо совмещается с полимером, наблюдается выделение имидазольных ИЖ на поверхности полимерной пленки.

Показано, что для контроля качества полимерных пленок на основе диацетата целлюлозы, полиметилметакрилата и бутадие-н-стирольного сополимера, модифицированных малым количеством имидазольных ионных жидкостей (менее 40 масс % от массы полимера), можно использовать ИК-спектроскопию, а также метод сканирующей электронной микроскопии.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках Государственного задания (проект № FZZW-2023-0009).

The work was carried out within the framework of the State Task (project No. FZZW-2023-0009).

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.

REFERENCES

1. Functional materials based on tetrapyrrole macroheterocyclic compounds O.I. Koifman.–M.:LENAND, 2019.–848p.
2. **Vashurin A.S., Bobrov A.V., Botnar A.A., Bychkova A.N., Gornukhina O.V., Grechin O.V., Erzunov D.A., Kovanova M.A., Ksenofontova K.V., Kuznetsov V.V., Lefedova O.V., Latypova A.R., Litova N.A., Marfin Yu.S., Pukhovskaya S.G., Tarasyuk I.A., Tikhomirova T.V., Rumyantsev E.V., Usoltsev S.D., Filippov D.V.** Chemistry of liquid systems and functional materials based on coordination compounds of linear and cyclic polypyrroles. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2023. V. 66. N7. P. 76-97. DOI: 10.6060/ivkkt.20236607.6840j
3. **Ageeva T.A., Bush A.A., Golubev D.V., Gorshkova A.S., Mozhchil R.N., Koifman O.I., Kozlov V.S., Matis M.E., Rumyantseva V.D., Sigov A.S., Fomichev V.V.** Porphyrin complexes of transition metals with a large dipole moment as active components of new fi lm electret materials. *Russian Chemical Bulletin*. 2023. Vol. 72(9). P. 2070-2082
4. **Hook R.V., Kurbanova M.G., Kolbina A.Yu., Plotnikov K.B., Plotnikov I.B., Petrov A.N., Mohammed El Amin Khelef.** Color sensors in the "intelligent packaging" of food products. *Technique and technology of food production*. 2022. Vol. 52(2). pp. 321-333.
5. **Zakharova N.V., Malygin A.A.** The use of polymer films in combination with an inorganic moisture indicator to control the shelf life of products. *Plastic masses*. 2016. 11-12. pp. 45-49.
6. Ionic liquids: theory and practice (Problems of solution chemistry) / Ed. by A.Y. Tsivadze. – Ivanovo: JSC "Ivanovo Publishing House", 2019. – 672 p.
7. **Yagfarova A.F., Gabdrakhmanova A.R., Minibaeva L.R., Musin I.N.** Prospects for the use of ionic liquids in the production of polymers and composites. *Bulletin of the Kazan Technological University*. 2012.Т. 15(13). pp. 192-196.

7. **Ягфарова А.Ф., Габдрахманова А.Р., Миннибаева Л.Р., Мусин И.Н.** Перспективы использования ионных жидкостей при получении полимеров и композитов. *Вестник казанского технологического университета*. 2012. Т. 15(13). С. 192-196.
8. **Suchodolski J., Feder-Kubis J., Krasowska A.** Antifungal activity of ionic liquids based on (–)-menthol: a mechanism study. *Microbiological Research*. 2017. Vol. 197. P. 56-64. DOI:10.1016/j.micres.2016.12.008
9. **Ozlem Oter, Kadriye Ertekin, Sibel Derinkuyu.** Ratiometric sensing of CO₂ in ionic liquid modified ethyl cellulose matrix. *Talanta*. 2008. Vol. 76. P. 557-563. DOI: 10.1016/j.talanta.2008.03.047
10. **Глазкова М.Е., Петрова М.В., Родина Ю.С., Родина С.С., Агеева Т.А.** Спектральные свойства мезо-тетрафенил-порфиринов цинка и кобальта в полимерных пленках. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2020. Т. 63. Вып. 10. С. 110-116. DOI: 10.6060/ivkkt.20206310.6301.
11. **Смирнова Н.Н.** Инфракрасная спектроскопия в химии высокомолекулярных соединений: учеб. пособие / Н. Н. Смирнова, В. Ю. Чухланов; Владим. гос. ун-т им. А. Г. и Н. Г. Столетовых. – Владимир: Изд-во ВлГУ, 2021. 84 с.
12. **Дехант И.** Инфракрасная спектроскопия полимеров. Л.: Химия, 1976. 472 с.
13. **Раменская Л.М., Гришина Е.П., Кудрякова Н.О.** Взаимодействие ионных жидкостей на основе аниона бис(трифтор-метилсульфонил)имид с нанотрубками галлуазита по данным ИК-Фурье спектроскопии. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2023. Т. 66. Вып. 3. С. 36–44. DOI: 10.6060/ivkkt.20236603.6752.
8. **Suchodolski J., Feder-Kubis J., Krasowska A.** Antifungal activity of ionic liquids based on (–)-menthol: a mechanism study. *Microbiological Research*. 2017. Vol. 197. P. 56-64. DOI:10.1016/j.micres.2016.12.008
9. **Ozlem Oter, Kadriye Ertekin, Sibel Derinkuyu.** Ratiometric sensing of CO₂ in ionic liquid modified ethyl cellulose matrix. *Talanta*. 2008. Vol. 76. P. 557-563. DOI: 10.1016/j.talanta.2008.03.047
10. **Glazkova M.E., Petrova M.V., Rodina Y.S., Rodina S.S., Ageeva T.A.** Spectral properties of meso-tetraphenyl porphyrins of zinc and cobalt in polymer films. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2020. V. 63. Issue 10. P. 110-116. DOI: 10.6060/ivkkt.20206310.6301
11. **Smirnova N.N.** Infrared spectroscopy in the chemistry of high molecular weight compounds: textbook. handbook / N. N. Smirnova, V. Yu. Chukhlanov; Vladimir State University named after A. G. and N. G. Stoletov. – Vladimir: Publishing House of the All-Russian State University, 2021. 84 p.
12. **Dehant I.** Infrared spectroscopy of polymers. L.: Chemistry, 1976. 472 p
13. **Ramenskaya L.M., Grishina E.P., Kudryakova N.O.** Interaction of ionic liquids based on bis(trifluoromethylsulfonyl) anion-imide with galloisite nanotubes according to the data of IR-Fourier spectroscopy. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2023. V. 66. Issue 3. P. 36-44. DOI: 10.6060/ivkkt.20236603.6752.

Поступила в редакцию 29.03.2024
Принята к опубликованию 03.05.2024

Received 29.03.2024
Accepted 03.05.2024