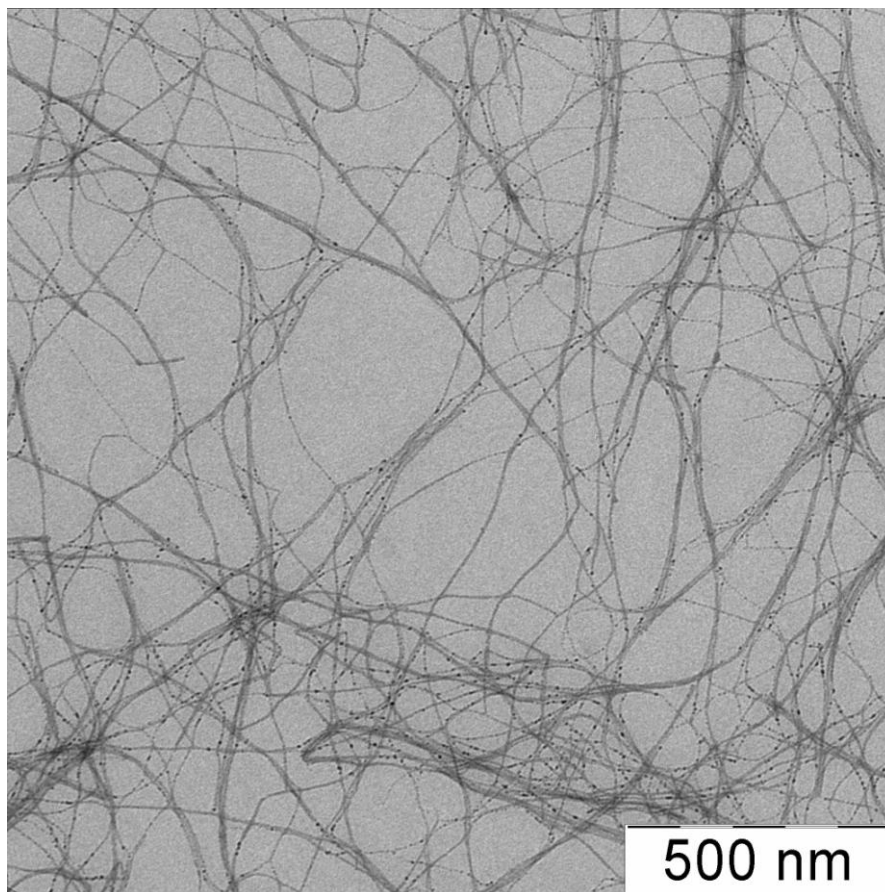


ФИЗИКО-ХИМИЯ ПОЛИМЕРОВ

синтез, свойства и применение

Выпуск 17



Тверь 2011

Министерство образования и науки Российской Федерации
Государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Тверской государственный университет»

ФИЗИКО-ХИМИЯ ПОЛИМЕРОВ

СИНТЕЗ, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ

ВЫПУСК 17

Сборник научных трудов

Тверь 2011

УДК 541.69:539

ББК

Рецензент

Кафедра технологии пластмасс
Тверского государственного технического университета

Редакционная коллегия: доктор физ.-мат. наук С. В. Бронников, чл-кор. РАН А. Л. Волынский, доктор техн. наук В. А. Никифоров, доктор хим. наук П. М. Пахомов (отв. редактор), доктор хим. наук А. И. Суворова, кандидат хим. наук С. Д. Хижняк (зам. отв. редактора)

Физико-химия полимеров: Синтез, свойства и применение: Сб. науч. тр. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2011. Вып. 17. –300 с.
ISBN 978-5-7609-0576-5

Рассматриваются вопросы синтеза и технологии получения новых полимерных материалов; изучения структуры и свойств полимерных гелей, высокопрочных волокон и пористых полимерных материалов; спектрального анализа и математического моделирования биологических систем и биополимеров; математического моделирования полимерных систем. Исследования осуществляются с помощью современных экспериментальных методов Фурье-ИК спектроскопии, ДСК, Раман-спектроскопии, светорассеяния, реометрии, хроматографии, атомно-силовой, электронной и оптической микроскопии, рентгеновской дифракции, механических испытаний.

Предназначается для научных работников, преподавателей вузов, аспирантов и студентов, занимающихся проблемами физики, химии и технологии полимеров.

Настоящий сборник издан на средства РФФИ (грант № 10-03-06085э).

При проведении XVIII Региональных Каргинских чтений финансовую поддержку оказали администрация Тверской области и фирма «Bruker».

ISBN 978-5-7609-0576-5
ISSN 19979-7271

УДК 541.69:539
ББК

©Тверской государственный
университет, 2011

УДК 541.64:539(199+2)

1. СТРУКТУРНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ И СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ

В. В. Жиженков, Е. А. Егоров, Н. Г. Квачадзе

Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН, г. С.-Петербург

МОЛЕКУЛЯРНОЕ ДВИЖЕНИЕ И СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ В ПОЛИ-ПАРА-АРАМИДНЫХ ВОЛОКНАХ ПРИ ТЕРМООБРАБОТКЕ

Методом ПМР изучались поли-пара-арамидные волокна (типа АРМОС), свежесформованные и прошедшие термообработку. Получены и проанализированы ПМР спектры волокон при температурах от -160 до 340°C . Сравнение спектров свежесформованных и термообработанных волокон при низких температурах в условиях жёсткой решётки позволило выявить, что до термообработки в волокне присутствовали «рыхлые» разориентированные микрообласти с плотностью менее $0,7$ от плотности термообработанного волокна. Доля таких дефектных областей оценена в 10% . Термообработка ведёт к залечиванию (исчезновению) дефектных микрообластей. Это происходит в результате крупномасштабного теплового («квазисегментального») движения при высоких температурах.

Поли-пара-арамиды – жесткоцепные полимеры, обладающие рядом уникальных свойств, в том числе механических. Их макромолекулы сохраняют высокую ориентацию, типичную для жидкокристаллических полимеров [1]. Известно, что термообработка (температурный отжиг в специальных условиях) ведёт к спонтанному упорядочению ориентированных поли-пара-арамидных волокон [2], при этом происходит упрочнение материала [3].

Цель данной работы заключалась в выяснении роли молекулярной динамики в процессе отжига волокна. В качестве метода исследования был использован протонный магнитный резонанс (ПМР). Он давал возможность следить как за крупномасштабным молекулярным движением при высоких температурах, так и за структурными изменениями в полимере. Спектры ПМР регистрировали в температурном диапазоне от -160 до 340°C на спектрометре ЯМР широких линий, изготовленном в ФТИ им. А.Ф. Иоффе [4].

Изучались волокна типа АРМОС (нити производства ОАО НПК «Химволокно», г. Тверь) как свежесформованные, так и прошедшие дополнительную термообработку.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Спектры ПМР исходного (А) и отожжённого (Б) волокна АРМОС при комнатной температуре приведены на рис. 1. Спектры представлены в виде первообразных кривых поглощения, причём для наглядности усиление подобрано таким образом, что спектр термообработанного образца оказался вписанным в спектр исходного. Видно, что крылья кривых практически совпадают, различия касаются только центральной

части спектров. Разность спектров (В) показывает, что в исходном волокне в центре спектра имеется дополнительная компонента, которая исчезает после термообработки нити.

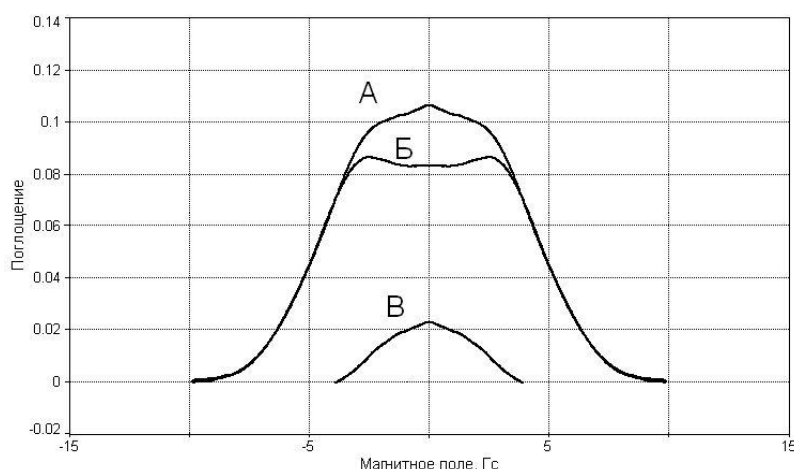


Рис. 1. ПМР спектры волокон АРМОС при 20°C: А – исходное волокно, Б – термообработанное волокно, В – разность спектров А и Б. Волокно ориентировано параллельно магнитному полю

Согласно теории ЯМР [5] наличие дополнительной компоненты в центральной части спектра может быть вызвано следующими причинами: а) усилением молекулярной подвижности части макромолекул, б) увеличением расстояния между соседними цепями, т.е. более рыхлой их упаковкой в исходном материале и слабой ориентацией макромолекул относительно оси волокна.

Возникает вопрос: с чем связаны эти различия? Обусловлены ли они структурными изменениями в волокне при термообработке или только уменьшением подвижности макромолекул в термообработанном материале? Чтобы выяснить причины изменения формы линии, мы сравнили спектры образцов при низких температурах, в условиях жесткой решётки, когда молекулярное движение в материале сильно заторможено и остаётся только структурный фактор.

На рис. 2. показаны спектры этих образцов при -160°C. Спектры представлены в таком же виде, как и на рис. 1.

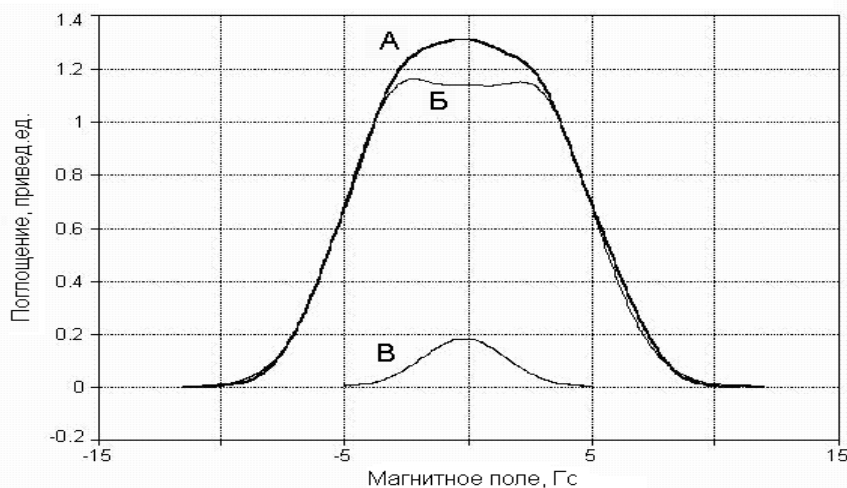


Рис. 2. ПМР спектры волокон АРМОС при -160°C: А – исходное волокно, Б – термообработанное волокно, В – разность спектров А и Б. Волокно ориентировано параллельно магнитному полю

Как видно из рисунка, при -160°C различие в спектрах исходного (А) и отожжённого (Б) полимера сохраняется, несмотря на то, что подвижность макромолекул заморожена и спектры более широкие, чем при комнатной температуре. Следовательно, разница в ПМР спектрах определяется не молекулярной подвижностью, а меньшей плотностью части микрообластей, соответствующих компоненте В, более «рыхлой» их упаковкой и разориентацией цепей в них. Площадь компоненты В составляет $\sim 10\%$ от площади спектра А, т.е. почти такой же, как при комнатной температуре.

Поскольку площадь спектра ПМР пропорциональна массе образца, можно заключить, что доля «дефектных» микрообластей в исходном волокне тоже 10% . Из сравнения со спектрами ПМР, полученными при перпендикулярной ориентации волокна относительно магнитного поля, было установлено, что ориентация цепей в «дефектных» микрообластях близка к хаотической. Сопоставление экспериментальных и расчётных значений вторых моментов спектров (среднеквадратичных ширин линий) дало возможность оценить плотность «дефектных» микрообластей исходной нити, которая оказалась менее $0,7$ от плотности термообработанного волокна.

Вероятно, «дефектные» микрообласти образуются концами цепей в неравновесных условиях в процессе формования волокон. В исходных ориентированных волокнах появляются хаотические неупорядоченные зоны на субмикроскопическом уровне. При термообработке происходит залечивание дефектов, что, по-видимому, является основной причиной повышения прочности материала. Упорядочение структуры полимера в процессе температурного залечивания схематически показано на рис. 3.

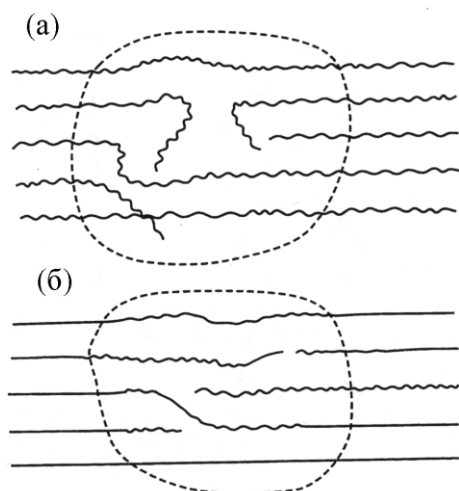


Рис. 3. Схема строения поли-п-арамидного волокна до (а) и после (б) термообработки

Залечивание дефектов требует заметного массопереноса, а значит, крупномасштабного движения цепей. Для изучения такого движения при высоких температурах (до $\sim 340^{\circ}\text{C}$) использовали как традиционный метод расчёта вторых моментов ЯМР спектров [5], так и опробованную ранее на ЖК сополиэфирах методику, основанную на

анализе формы спектров [8; 9].

Второй момент спектра ЯМР является удобной характеристикой, в отдельных случаях его значение можно рассчитать теоретически и

сравнить с экспериментальным. Изменение второго момента с увеличением температуры для термообработанного материала представлено на рис. 4.

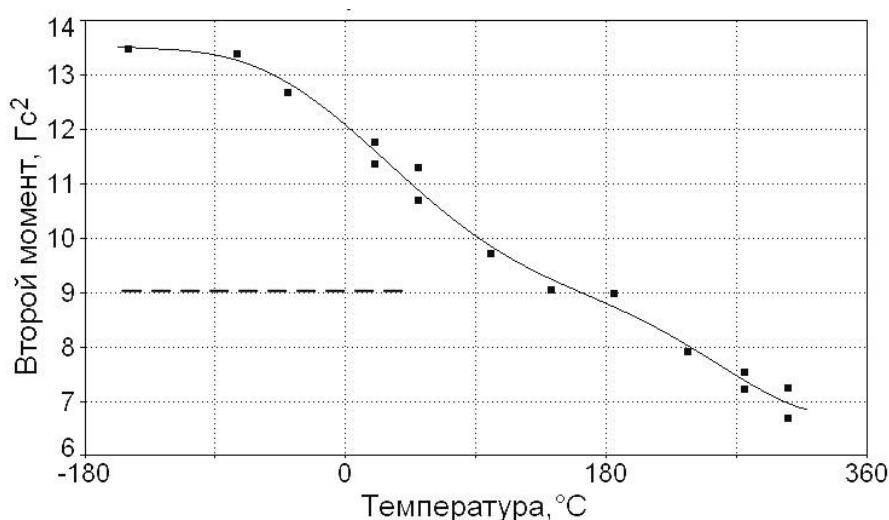


Рис. 4. Зависимость второго момента ПМР спектра от температуры для термообработанных волокон АРМОС (волокно ориентировано параллельно магнитному полю)

При низких температурах (до $\sim -80^{\circ}\text{C}$) всякое движение цепей в полимере заморожено. Значительный вклад во второй момент ПМР спектра в этом случае даёт межмолекулярное магнитное взаимодействие протонов.

При размораживании молекулярного движения второй момент ПМР спектра уменьшается. Пунктирной линией на рис. 4 отмечено теоретически рассчитанное значение второго момента для жёсткой одиночной полимерной цепи без межмолекулярного взаимодействия. По мере подъёма температуры величина экспериментального второго момента становится много меньше значения, найденного для жёсткой одиночной цепи, следовательно, при этих температурах макромолекулы не могут рассматриваться как неподвижные.

Макромолекулы, будучи распрямлёнными, тем не менее, способны непрерывно изменять свои конформации с высокой частотой. Эти изменения могут рассматриваться как результат заторможенных колебаний вокруг одиночных связей. В этом случае магнитные взаимодействия удалённых протонов становятся весьма малыми (усредняются за характерные времена), межмолекулярный вклад ослабевает. Такое конформационное движение распрямлённых цепей характерно для жидкокристаллического состояния, оно было названо нами «квазисегментальное движение» [6; 7].

Квазисегментальное движение макромолекул приводит к усреднению межмолекулярного магнитного взаимодействия протонов и, как следствие, к проявлению в широких спектрах многокомпонентной структуры, отражающей строение отдельных цепей. Форма такого спектра подвергалась детальному анализу.

В отличие от сополиэфиров [7–9] подвижность макромолекул в волокнах АРМОС в ЖК состоянии более ограничена, межмолекулярное взаимодействие усредняется менее эффективно.

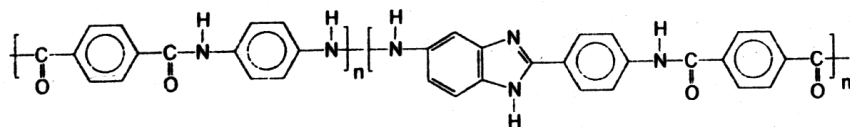


Рис. 5. Химическая формула волокна АРМОС

Была рассчитана форма характерного спектра при высокой температуре, при этом использовали следующую модель. Учитывались взаимодействия ближайших двух протонов в цепи, в кольцах и циклах (рис. 5), они должны давать дублет. Остальные протоны рассматривались как одиночные, они образуют центральную линию. Все линии уширяются по гауссову закону с дисперсией β^2 . По смыслу β^2 – это вклад во второй момент от остаточного межмолекулярного магнитного взаимодействия.

Сравнение теоретического спектра с экспериментальным при температуре 305°C представлено на рис. 6.

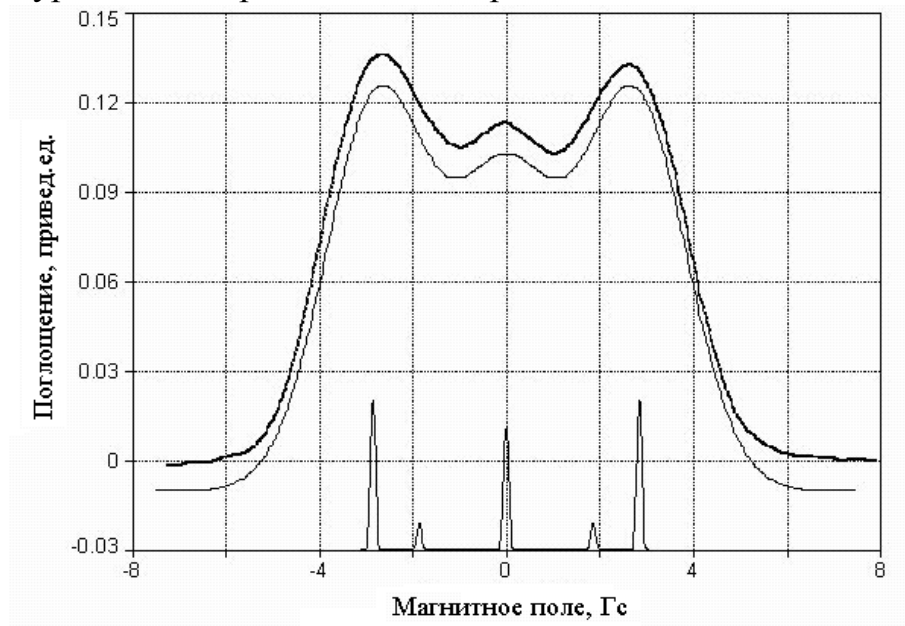


Рис. 6. ПМР спектры термообработанных волокон АРМОС при параллельной ориентации в магнитном поле (для наглядности смещены). Верхняя жирная линия – экспериментальный спектр при 305°C, тонкая линия – результат расчёта, внизу – рассчитанное положение отдельных неуширенных линий в спектре

Совпадение спектров указывает на то, что принятая модель правильная. Наилучшее согласие между расчётом и экспериментом было достигнуто при $\beta = 1,07$ Гс. На наш взгляд, это – разумное значение величины межмолекулярного магнитного взаимодействия в ЖК-фазе [10]. Температурное поведение параметра β отражает рис. 6.

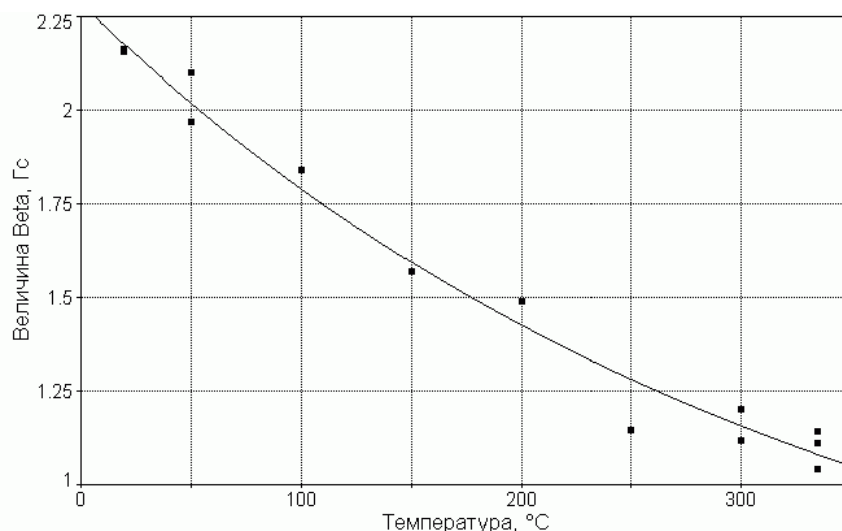


Рис. 6. Изменение с температурой параметра межмолекулярного магнитного взаимодействия протонов β

При квазисегментальном движении цепи совершают ограниченные изгибные и крутильные колебания в пределах распрямлённой трубки диаметром ~ 2 нм [7; 8]. Мы полагаем, что именно это движение обеспечивает структурные перестроения при высоких температурах во время отжига полимера [9; 11].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Волохина А.В., Кудрявцев Г.И. // Жидкокристаллические полимеры / под ред. Н.А. Платэ М., 1988. С. 372–407.
2. Andrei A. Levchenko, Evgueni M. Antipov, Nikolai A. Plate // Macromol. Symp. 1999. V. 146. P. 145.
3. Савицкий А.В., Фролова И.Л. // Высокомолек. соед. 1988. Т. 30А. С.2285.
4. Egorov E.A., Zhizhenkov V.V. // J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed. 1982. V. 20, N 7. P. 1089.
5. Эндрю Э. Ядерный магнитный резонанс. М., 1957.
6. Egorov E.A., Zhizhenkov V.V., Gorshkova I.A., Savitsky A.V. // Polymer. 1999. V. 40. P. 3891.
7. Егоров Е. А., Жиженков В. В. // Высокомолек. соед. 2002. Т. 44А, № 7. С. 1119.
8. Егоров Е. А., Жиженков В. В., Горшкова И. А., Савицкий А.В. // Высокомолек. соед. 2004. Т. 46А, № 8. С. 1312.
9. Егоров Е.А., Жиженков В.В. // Физика твердого тела. 2005. Т. 47, № 5. С. 914.
10. Савицкий А. В., Егоров Е. А., Жиженков В. В., Горшкова И.А. // Физико-химия полимеров. Тверь, 2009. Вып. 15. С. 63.
11. Егоров Е. А., Жиженков В. В. // Высокомолек. соед. 2004. Т. 46 Б, № 11. С. 1965.

УДК 541.64:593.199

В. Е. Ситникова¹, Е. В. Кудряшова¹, С. Д. Хижняк¹, А. В. Теньковцев²,
П. М. Пахомов¹

¹Тверской государственной университет

²Институт высокомолекулярных соединений РАН, г. С.-Петербург

ТЕРМООПТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ТЕРМОТРОПНОГО ЖК ПОЛИМЕРА

Методами ИК спектроскопии, оптической и электронной микроскопии исследованы пленки термотропного полимера поли-3,3'-бифенилен-(субероил-ди-4-оксибензоата). Осуществлен анализ фазовых переходов, концентрации и размеров ЖК доменов, а также их распределения по размерам.

Область химии и физической химии высокомолекулярных соединений, связанная с синтезом и изучением свойств полимерных жидких кристаллов (ЖК), еще относительно молода – ей всего около 40 лет [1]. Большой интерес, проявляемый к системам на основе ЖК, связан, очевидно, с успехами в изучении их структуры и свойств и практическим применением в различных областях науки и техники, а также с природой и спецификой ЖК состояния как особого состояния веществ.

Активные исследования полимерных ЖК систем охватывают в настоящее время не только «чистые» ЖК полимеры, но и композиционные материалы, включающие ЖК компоненты, а именно дисперсии жидких кристаллов в полимерных матрицах (электрооптические композиты), капсулированные холестерические жидкие кристаллы (холестерические пленки), смеси аморфных полимеров с малыми добавками низкомолекулярных ЖК и многие другие более сложные композиты [2].

Научный и практический интерес к термотропным ЖК полимерам, возникший в последние два десятилетия, диктуется возможностью создания новых типов конструкционных и функциональных полимерных материалов, удачно сочетающих уникальные свойства низкомолекулярных жидких кристаллов и высокомолекулярных соединений. Для того чтобы можно было прогнозировать поведение полимера в различных ситуациях, необходимо контролировать образование ЖК доменов в объеме полимера.

Образование ЖК доменов на поверхности пленки можно анализировать с помощью методов электронной и оптической микроскопии, но в объеме образца такой анализ затруднен.

В данной работе с целью изучения поведения доменов в термотропном полимере предлагается использовать метод ИК спектроскопии. Данный метод разработан и успешно использован для анализа пористых полимерных материалов и частиц наполнителя в полимерных композитах (общей пористости или степени наполнения, среднего размера пор и частиц, а также распределения пор и частиц по

размерам) [3–8]. В этом исследовании показана возможность применения ИК спектроскопического метода для характеристики ЖК доменов в термотропном полимере.

Суть ИК спектроскопического метода заключается в выделении и анализе компоненты, связанной с ослаблением падающего на образец излучения за счет рассеяния в ИК диапазоне на порах или частицах наполнителя (в данном случае – ЖК доменах) [7; 8].

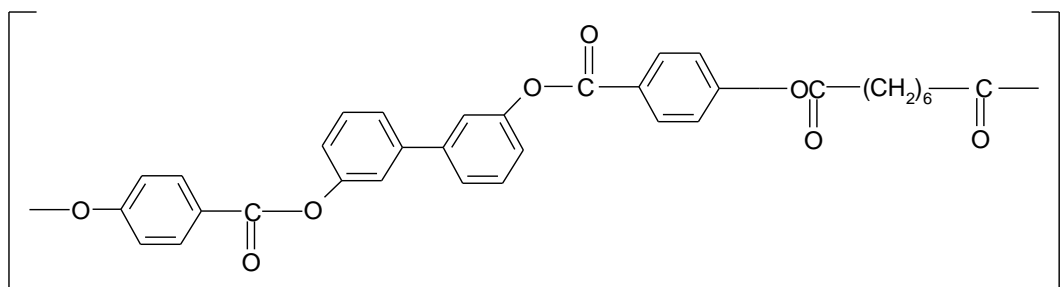
Если размеры (d) рассеивающих частиц (ЖК домены) совпадают с длиной волны (λ) падающего излучения, происходит существенное снижение светопропускания, в результате в ИК спектре наблюдается характерный «перегиб». Выделяя из спектра компоненту, связанную с рассеянием на ЖК доменах, путем вычитания из спектра исходной изотропной пленки термотропного полимера спектр полимера с ЖК доменами, и дифференцируя эту компоненту (спектр вычитания) по длине волны (с учетом факта дифракционного рассеяния), можно получить распределение ЖК доменов по размерам [7]. При этом положение максимума на кривой распределения будет соответствовать среднему размеру ЖК доменов, а высота максимума или интегральная площадь под кривой рассеяния будут пропорциональны их концентрации. Следует также отметить, что для хорошего проявления эффекта рассеяния в ИК спектре образца необходимо, чтобы выполнялись следующие условия

$$|\rho_M - \rho_H| \gg 0, \quad |n_M - n_H| \gg 0,$$

где ρ_M , n_M и ρ_H , n_H – соответственно плотность и показатель преломления вещества матрицы или наполнителя [3–8]. В нашем случае плотность ЖК доменов выше плотности окружающей аморфной фазы, т.е. должно выполняться вышеприведенное условие.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В настоящей работе были исследованы пленки термотропного полимера (ТП) поли-3,3'-бифенилен-(субероил-ди-4-оксибензоата):



Температура стеклования для данного полимера составляет 76°C, структурные превращения внутри жидкокристаллической фазы происходят при температурах 120 и 150°C [9].

Изотропные пленки ТП получали из 1% раствора полимера в хлороформе путем нанесения раствора полимера на предметное стекло и

последующей сушки при комнатной температуре до полного испарения растворителя из пленки. Толщина пленки составляла ~9 мкм. Пленку помещали между двумя окнами из KBr в термокувету и регистрировали ИК спектры в режиме нагрева от 20 до 190°C и последующего естественного охлаждения до комнатной температуры.

ИК спектры пленок записывали на Фурье-ИК спектрометре «Equinox 55» фирмы «Bruker» в диапазоне частот 7000–400 см⁻¹. Спектральные данные анализировали в соответствии с методикой, представленной в работах [3–8].

Размеры доменов в ЖК полимере также контролировали с помощью оптического микроскопа «Neophot 30». Анализ спектральных данных по оценке распределения ЖК доменов по размерам в пленке ТП проводили с помощью программы «Origin».

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены ИК спектры пропускания ТП при его нагревании с шагом в 20°C. Из рисунка видно, что с ростом температуры рассеивающий эффект увеличивается по сравнению с пропусканием полимерной пленки при комнатной температуре.

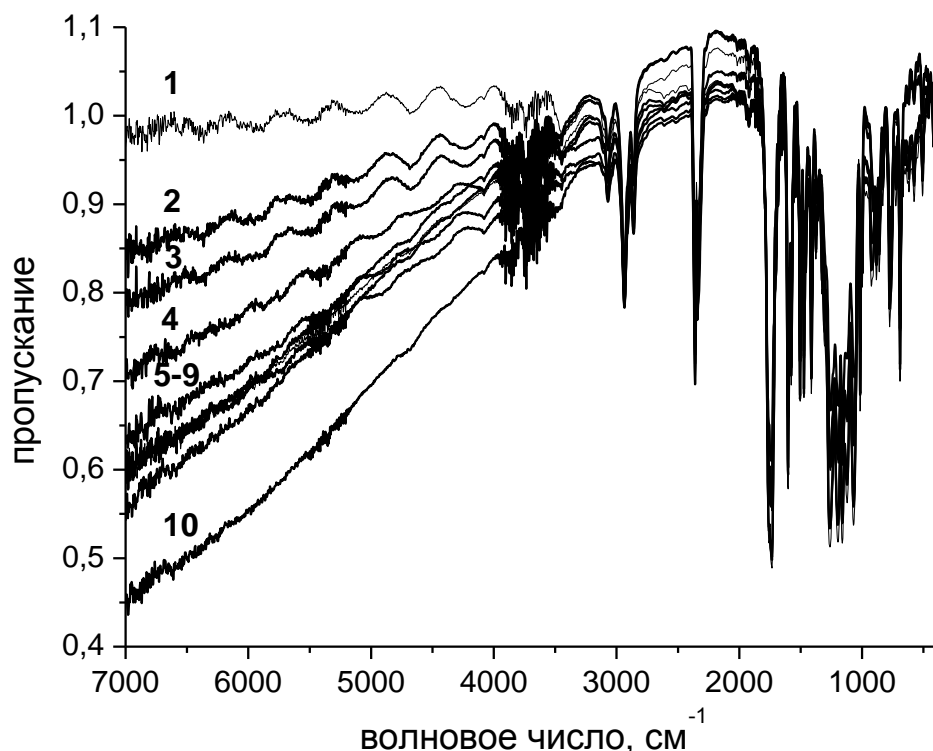
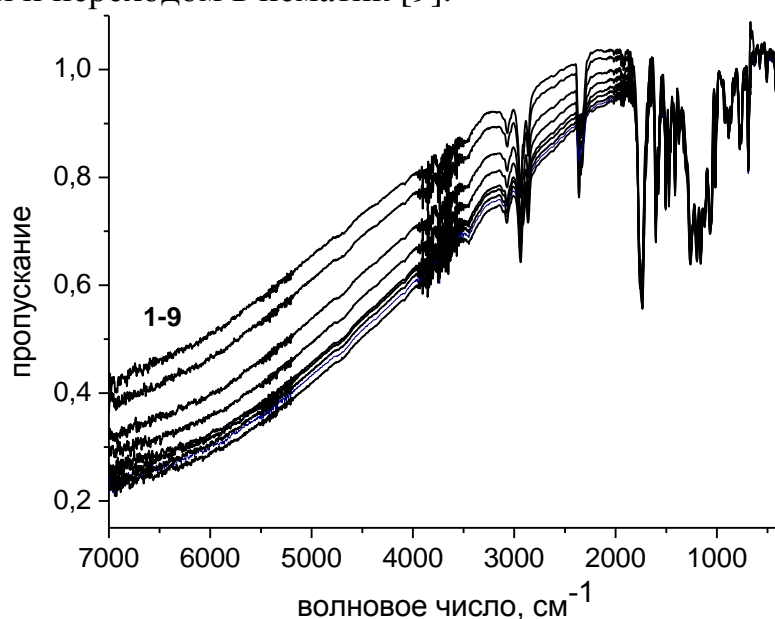


Рис. 2. ИК спектры пропускания ТП при его охлаждении от 190 до 22°C
60, 4 – 80, 5-9 – 100, 120, 140, 160, 180; 10 – 190°C

На рис. 2 видно, что этот рост продолжается и при обратном процессе – постепенном охлаждении ТП до комнатной температуры. При температурах 180 и 160°C сдвигается точка перегиба, что можно

объяснить структурными изменениями внутри кристаллической фазы. Это может быть связано с процессом разрушения мезоморфной структуры, характеризующейся наличием очень слабо выраженного слоевого упорядочения и переходом в нематик [9].



На рис. 3 и 4 показаны распределения ЖК доменов по размерам, рассчитанные из ИК спектров по методике [3–8].

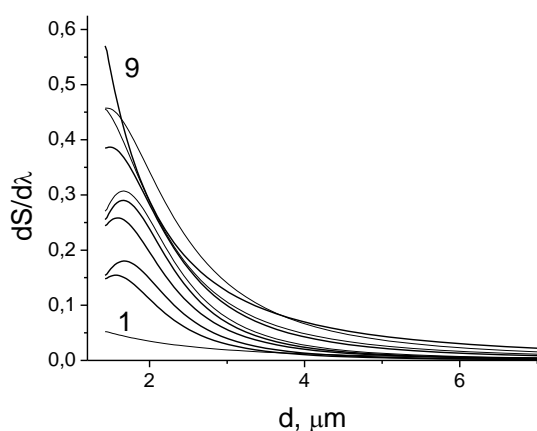


Рис. 3. Распределение ЖК доменов в ТП при нагревании от 22 до 190°C (1–9)

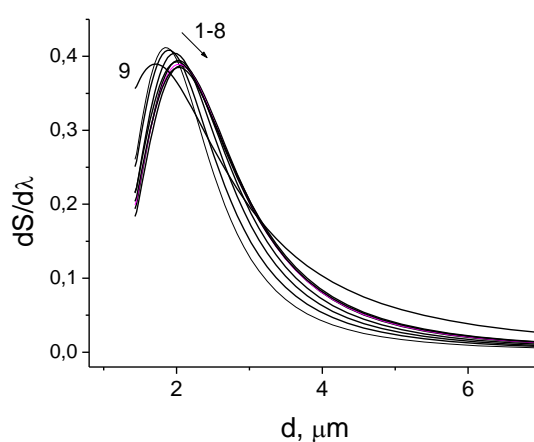


Рис. 4. Распределение ЖК доменов в ТП при охлаждении от 190 до 22°C (1–9)

Из приведенных графиков видно, что с ростом температуры средний размер рассеивающих частиц, которому соответствует максимум на кривых распределения частиц по размерам, увеличивается незначительно (рис. 5). Это свидетельствует о том, что не происходит агрегация ЖК доменов, а их возникновение происходит случайным образом по всему объему пленки полимера. Рис. 6 иллюстрирует рост концентрации ЖК доменов с повышением температуры. При охлаждении ТП рост концентрации ЖК доменов прекращается.

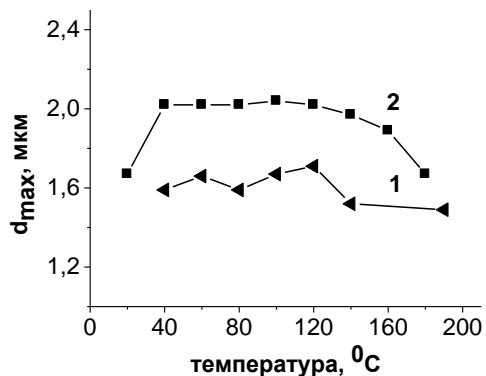


Рис. 5. Изменение среднего размера ЖК доменов при нагревании (1) и последующем естественном охлаждении (2) ТП

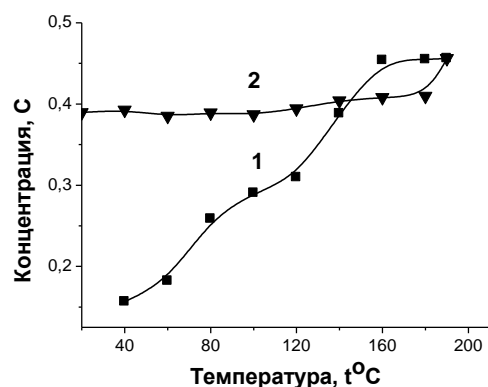


Рис. 6. Изменение концентрации ЖК доменов при нагревании (1) и последующем естественном охлаждении (2) ТП

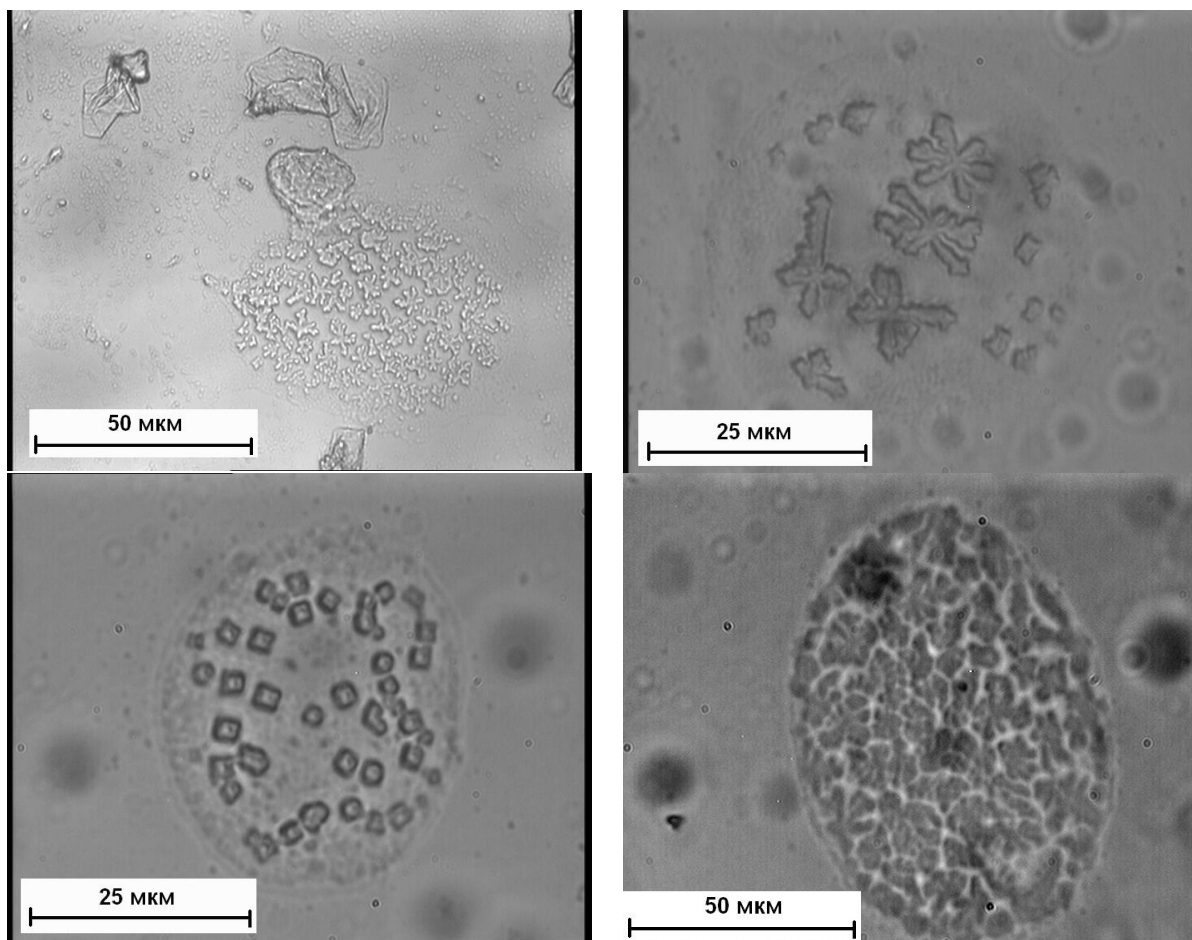


Рис. 7. Микроскопические снимки ТП

На микроснимках ТП, представленных на рис. 7, хорошо видно, что размер ЖК домена около 80 μm . Чтобы наблюдать рассеяние на столь больших агрегатах, необходимо использовать спектральный анализ в дальней ИК области. Рассеяние, которое обнаружено в настоящей работе, происходит не на ЖК доменах, а на отдельных кристаллах, образующих

этот домен, и которые, как следует из микроскопических снимков, имеют размеры 2–5 мкм.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пахомов П.М. Высокопрочные полимерные волокна. Тверь. 1993.
2. Шibaев В.П. // Соросовский образовательный журнал. 1997. № 6. С. 40.
3. Пахомов П.М., Круглова Е.В., Хижняк С.Д. // Высокомолек. соед.. 2000. Т. 42 Б, № 6. С. 1081.
4. Пахомов П.М., Маланин М.Н., Круглова Е.В., Хижняк С.Д. // Высокомолек. соед. 2001. Т. 43 Б, № 4. С. 764.
5. Пахомов П.М., Хижняк С.Д., Маланин М.Н., Михайлова Ю.Н. // Заводская лаборатория: Диагностика материалов. 2002. Т. 68, №5. С. 31.
6. Пахомов П.М., Маланин М.Н., Хижняк С.Д. // Высокомолек. соед. 2005. Т.47 Б, № 6. С. 1066.
7. Пахомов П.М., Маланин М.Н., Кузнецов А.Ю., Хижняк С.Д., Ананьева Т.А. // Ж. прикладной химии. 2006. Т. 79 Б, № 6. С. 1014.
8. Хижняк С.Д., Маланин М.Н., Eichhorn К.-J., Пахомов П.М. // Высокомолек. соед. 2008. Т. 50 Б, № 6. С. 1116.
9. Теньковцев А.В. // Дис. ... д-ра хим. наук. СПб., 1998.

В. А. Рыжов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, С.-Петербург

НИЗКОЧАСТОТНАЯ ИК и РАМАН СПЕКТРОСКОПИЯ МЕХАНИЧЕСКИ НАГРУЖЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ

Получены и проанализированы экспериментальные данные по влиянию механического нагружения полимеров на их низкочастотные ИК и Раман спектры. Показано, что эти спектральные данные несут информацию о молекулярных механизмах деформации, связанных с внутри- и межцепными взаимодействиями и релаксационной динамикой макромолекул. Рассматривается возможный сценарий развития начальной стадии деформационного процесса.

Современная практика применения полимеров невозможна без знания деформационных свойств этих материалов на молекулярном уровне. Среди физических методов изучения элементарных актов деформирования наиболее информативной в настоящее время является колебательная спектроскопия. С её помощью на частотах среднего ИК диапазона были получены сведения о структурных изменениях в ориентированных частичнокристаллических полимерах, обусловленные поворотной изомеризацией и разрывом С–С связей в основной цепи при их нагружении [1–4].

Роль межмолекулярных взаимодействий (ММВ) и релаксационных переходов в конкретных модах деформации была исследована в работах В.А. Берштейна с привлечением, кроме ИК спектроскопии [5], дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) [6] и длинноволновых ИК (ДИК) спектров [7].

Таким образом, к вопросу о молекулярной природе и механизмах деформации полимеров сформировалось несколько подходов. Механические свойства полимеров связываются с молекулярной подвижностью и с конформационными превращениями, разрывом химических связей и преодолением барьеров ММВ, с наличием свободного объема и особенностями надмолекулярного строения [8].

Существование разных точек зрения определяется не только сложностью проблемы, но и недостатком прямых экспериментальных данных по изучению деформационного процесса на микроуровне. Использование низкочастотного (терагерцового) интервала длин волн ($3 \div 230 \text{ см}^{-1}$), позволяющего, помимо традиционных для спектроскопии полимеров задач, непосредственно анализировать молекулярную динамику и взаимодействия макромолекул [9; 10], представляется актуальным.

В работе [7] было показано, что сравнительно небольшие деформации изменяют ДИК спектр, причем специфично для каждого полимера. Так, в спектре предварительно деформированного ПС

увеличилась интенсивность полосы скелетных колебаний, тогда как параметры полос деформационных и крутильных колебаний боковых групп остались теми же, а спектр ПВХ после вынужденно-эластической деформации свидетельствовал об ослаблении диполь-дипольных взаимодействий и увеличении интенсивности либрационного движения в основной цепи. В деформированном ПА-6 оказались нарушенными Н-связи и облегченными крутильные колебания полиметиленовых сегментов. В случае ПА-12 уловить разрывы Н-связей удастся лишь при измерениях под нагрузкой.

В работе [11] в низкочастотном Раман спектре пластически деформированного ПК наблюдалось добавочное рассеяние, вызванное ориентацией ослабленных цепей, тогда как «бозонный пик», отвечающий более упорядоченным наноструктурам, изменил свои параметры только при деформации при $T > T_G$.

Низкочастотные Раман спектры ПММА под нагрузкой [12] обнаруживают рост квазиупругого рассеяния и при $T < T_G$, обусловленный увеличением числа релаксационных центров – неравновесных состояний ориентационного типа.

В настоящей работе получены и проанализированы низкочастотные ДИК и Раман спектры ПММА, подвергнутого вынужденно-эластической деформации, и ПВХ под нагрузкой в квазиупругом режиме с целью дальнейшего исследования молекулярных механизмов деформации полимеров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектральные приборы и условия записи спектров на них рассматривались, например, в [13], там же обсуждается возможность корректного сопоставления ИК и Раман данных на низких частотах. Для получения ДИК спектров использовались образцы в виде пленок толщиной ~ 100 мкм, которые в случае ПВХ отливались из раствора в дихлорэтаноле, а из блочного ПММА прессовались при $T \approx 150^\circ \text{C}$ и давлении 150 кгс/см^2 .

Образцы отжигались в течение часа при температурах на $10 - 20^\circ$ выше T_G . Для получения ДИК и Раман спектров использовались также образцы в виде цилиндров диаметром 12 и высотой 15 мм. Пленки и цилиндры деформировались путем их одноосного сжатия между такими же цилиндрами из ПММА. Подобный пакет деформируется с образованием «бочки» как единое целое. Его остаточная деформация рассчитывалась по изменению диаметра (от d_0 к d) по формуле $\varepsilon_{\text{ост}} = (1 - d_0^2/d^2) \times 100\%$. Для записи спектров ПВХ под нагрузкой образцы, вырезанные в виде полосок размером $10 \times 15 \times 0.1 \text{ мм}^3$, подвергались одноосному растяжению на специальном устройстве в кюветном отделении спектрометра, обеспечивающем поддержание постоянного

напряжения на образце. Все спектры были получены при комнатной температуре; в каждом случае проводилось не менее трех повторных опытов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 показано, как в ДИК спектре ПВХ под нагрузкой изменяется контур полосы поглощения при $\sim 185 \text{ см}^{-1}$, которую относят к проявлению колебательного либрационного движения в цепи группы $\text{CH}_2\text{-CHCl}$ (схема), т.е. монозвена ПВХ на межмолекулярных связях типа $\text{CH}\dots\text{Cl}$ [14].

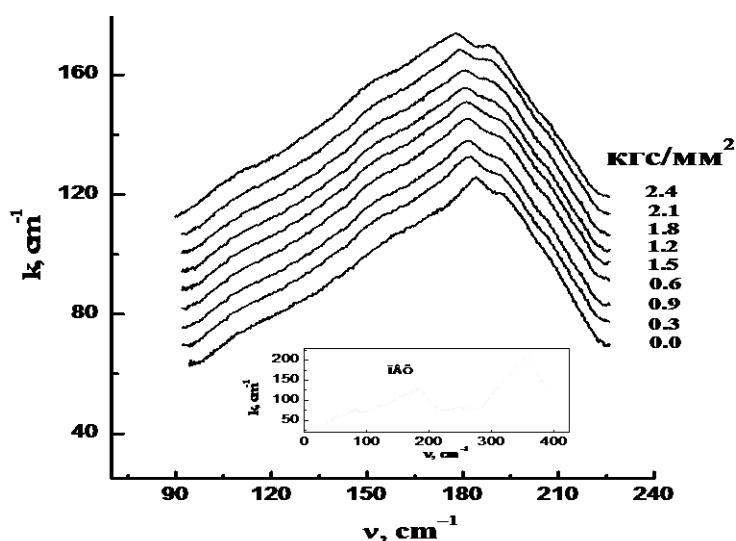
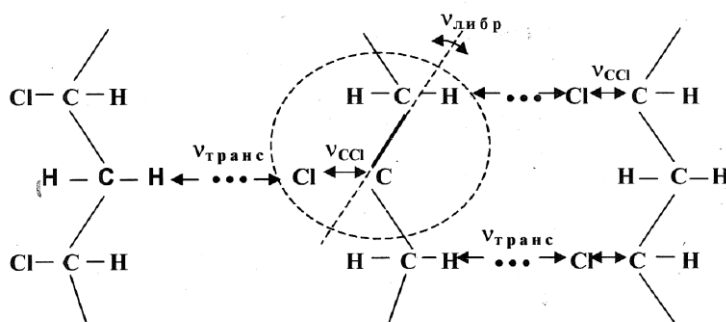


Рис.1 Либрационная полоса в ДИК спектре ПВХ при разных уровнях нагрузки. Каждый контур сдвинут по вертикали на $k=6 \text{ см}^{-1}$

Это отнесение подтверждается корреляцией параметров полосы с моментом инерции либратора и его дипольным моментом.



Трансляционное движение группы CH_2CHCl проявляется в ДИК спектре ПВХ при 64 и 90 см^{-1} [9]. Дублетный контур трансляционной и либрационной полос демонстрирует чувствительность подвижности мономерного звена к конформационному состоянию основной цепи. В частности, компоненты либрационной полосы при 183 и 190 см^{-1} характеризуют соответственно *gauche*- и *trans*-последовательности в макромолекулах ПВХ.

Как видно из рис. 1, уже небольшие, порядка $0.1 \sigma_B$ – предела вынужденной эластичности, нагрузки приводят к смещению дублета при 185 см^{-1} к низким частотам и к одновременному увеличению полуширины всей полосы. То есть наблюдается эффект, подобный влиянию температуры, вызывающей при её повышении снижение потенциального барьера для либрационного движения в цепи и рост амплитуды этого движения.

Помимо сдвига и уширения полосы, пропорционального в режиме упругого растяжения величине нагрузки, всё более проявляется асимметрия полосы при 185 см^{-1} . Её низкочастотное отклонение, вызванное переходами с высших колебательных уровней, делается ещё сильнее, так как вклад таких «горячих» переходов с увеличением температуры и запасенной в нагруженном полимере энергии становится больше.

При приближении нагрузки к пределу упругости, начиная с $\sigma \approx 0.6 \sigma_B$, в спектре также изменяется распределение интенсивностей в дублете в пользу его высокочастотной компоненты, отвечающей либрации звеньев в более вытянутых участках углеродной цепи. Очевидно, с исчерпанием к этому моменту возможностей упругого изменения углов и длин нагруженных скелетных связей дальнейшая деформация, повышающая амплитуду либрационного движения в макромолекулах, облегчает проскальзывание цепей и приводит к их разворачиванию и распрямлению. Снятие растягивающего напряжения возвращает цепи в изначальное низкоэнергетическое конформационное состояние, что и проявляется в обратимом изменении всех параметров либрационной полосы в ДИК спектре ПВХ.

Переходя далее к рассмотрению влияния вынужденно-эластической деформации ($\sigma > \sigma_B$) на низкочастотные ИК и Раман спектры, отметим, что в этом случае исследуемый образец восстанавливал свою исходную форму и спектр лишь при длительном «отдыхе» после отжига при $T > T_G$. В цитированных выше работах показано, что с переходом предела вынужденной эластичности в деформированном образце не только ослабевает, но и существенно нарушается прежняя система межмолекулярных связей. Сетка физических узлов становится более редкой, обеспечивая повышенную (в том числе надбарьерную) подвижность как звеньев, так и сегментов цепи. При $\epsilon > 7 \%$ процесс «пластичности» не только развивается за счёт растяжения, распутывания и проскальзывания макромолекул, но и сопровождается их разрывом. На макроуровне он приводит к ориентации и распаду ламелей, образованию сдвиговых деформационных зон, крейзов и несплошностей.

Рассмотрим, как повлияли эти процессы на Раман и ДИК спектры (рис. 2) предварительно деформированного сжатием ПММА с остаточной деформацией 25, 30 и 43 %. Из рис. 2 видно, что по сравнению с исходными низкочастотные спектры предварительно деформированных

образцов изменяют свой контур в промежутке между частотами проявления либрации мономерных звеньев ($\nu_{\text{либр}} \sim 90 \text{ см}^{-1}$) и либрации участка цепи ($\nu_{\text{БП}} \sim 18 \text{ см}^{-1}$). При этом $\nu_{\text{либр}}$ испытывает «красный» сдвиг на $3 \div 5 \text{ см}^{-1}$, а также растет интенсивность рассеяния на частотах ниже $\nu_{\text{БП}}$, постепенно скрывая сам бозонный пик.

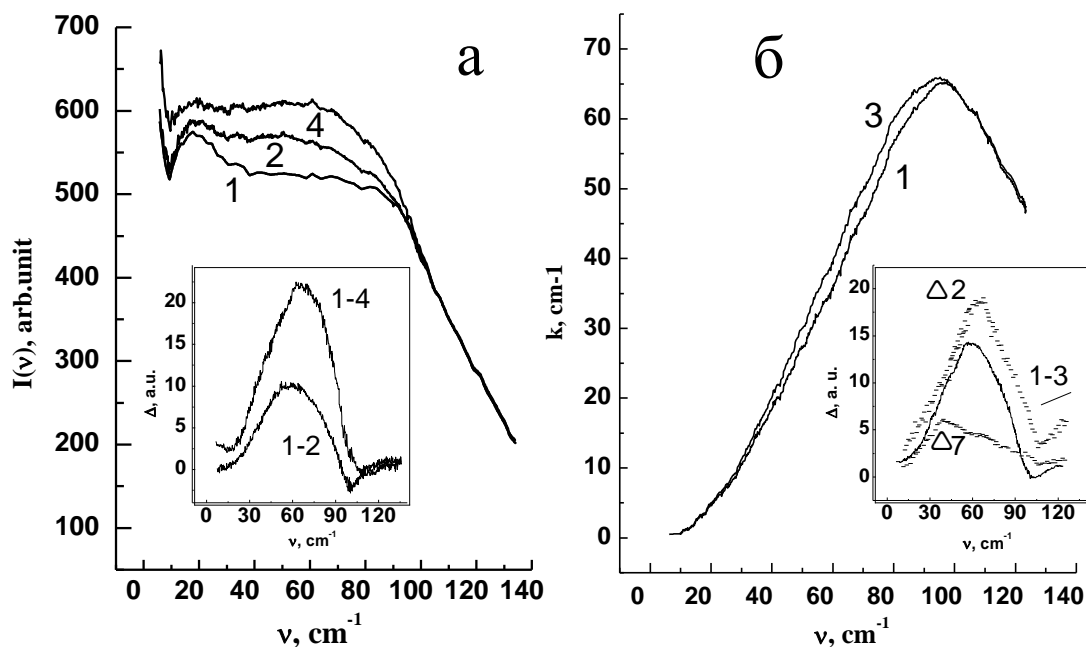


Рис. 2. Экспериментальные (а) Раман и (б) ДИК спектры (1) исходного и деформированного на 25 (2), 30 (3) и 43% (4) ПММА. Врезки показывают разностные приведенные спектры. Точки: данные работы [11]; $\Delta 2$ и $\Delta 7$ - данные работы [15]

Наблюдаемые в спектрах деформированных образцов изменения показаны на врезках к рис. 2 в виде разностных (между исходным и деформированным) *приведенных* спектров. Заметим, что использование приведенных в координаты $I(\nu)[1 - \exp(-\hbar\nu/k_B T)]$ и k/ν Раман и ДИК данных соответственно необходимо для их корректного сопоставления друг с другом. На этих врезках, кроме того, представлены точками – разностный приведенный Раман спектр пластически деформированного ПММА из работы [11] и пунктиром – разностные (между полимером и олигомерами) приведенные ДИК спектры олигомеров ПММА в 2 и 7 мономерных звеньев ($\Delta 2$ и $\Delta 7$) из работы [15].

Появление дополнительного рассеяния в Раман спектре пластически деформированного ПММА в [11] было связано с ориентацией рассеивающих центров, индуцированных в полимере при его нагружении, а его локализация в области $\sim 30 \div 60 \text{ см}^{-1}$ – с тем, что ответственными за это рассеяние являются междоменные, так называемые проходные, более короткие, чем в случае БП, цепи.

Последнее, похоже, подтверждается наличием дополнительного поглощения в том же интервале частот в ДИК спектрах олигомеров ПММА со степенью полимеризации $n = 2$ и 7 (врезка в рис. 2,б). К проявлению укороченных (разрывом или стерически) либрирующих сегментов цепей может быть отнесена, следовательно, и увеличивающаяся с ростом остаточной деформации интенсивность в области $\sim 30 \div 60 \text{ см}^{-1}$ в спектрах предварительно нагруженных образцов.

Наличие низкомолекулярных образований в деформированном ПММА отражается также в увеличении интенсивности квазиупругого рассеяния на частотах ниже БП, поскольку, как показано в работе [16], выступая в роли дефектов, они способствуют росту числа температурно активированных релаксаторов.

Присутствие подобных дефектов свидетельствует в свою очередь об ослаблении сетки межмолекулярных связей и барьеров в таком полимере. Отсюда ангармонизм либрационного движения в макромолекулах и связанные с ним уширение полосы при $\sim 90 \text{ см}^{-1}$ и низкочастотный сдвиг её максимума.

Таким образом, даже небольшая вынужденно-эластическая деформация приводит к существенному изменению низкочастотных спектров ПММА, которые показывают, что при этом кроме усиления колебательного (либрационного) движения мономерных звеньев, способствующего образованию ориентационных и диссоционных дефектов, в предварительно нагруженном полимере имеет место повышенная релаксационная подвижность.

Итак, внешняя нагрузка в режиме упругого растяжения в случае ПВХ, судя по изменениям в его ДИК спектре, привела к снижению потенциального барьера для либрации и росту амплитуды этого движения, обеспечивающему повышенную конформационную подвижность цепей. Вынужденно-эластическая деформация (на примере ПММА), нарушив прежнюю сетку физических узлов, сделала эти изменения необратимыми, а новые ослабленные связи облегчили диссоциацию межмолекулярно связанных сегментов цепей, их ориентацию и деполимеризацию. Уменьшение энергии активации релаксационной подвижности возле этих дефектов привело к увеличению числа релаксирующих центров и пропорциональной их числу интенсивности квазиупругого рассеяния в Раман спектре.

Проведенное изучение терагерцовых Раман и ДИК спектров нагруженных (ПВХ) и предварительно деформированных (ПММА) полимеров иллюстрирует нетривиальные возможности этого частотного диапазона, позволяющего непосредственно анализировать молекулярную динамику, межцепные и внутримолекулярные взаимодействия.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Новак И.И. // Высокомолек. соед. 1963. Т. 5. С. 1645.
2. Журков С.Н., Веттегрень В.И., Корсуков В.Е., Новак И.И // ФТТ. 1969. Т. 11, № 2. С. 290.
3. Гафуров У.Г., Новак И.И. // Механика полимеров. 1970. №1. С. 170.
4. Пахомов П.М., Шерматов М.И. Корсуков В.Е., Куксенко В.С. // Высокомолек. соед. 1976. Т.18А. С. 132.
5. Берштейн В.А., Егоров В.М., Рыжов В.А., Синани А.Б., Степанов В.А. // ФТТ. 1981. Т. 23, № 6. С. 1611.
6. Берштейн В.А., Егоров В.М. Дифференциальная сканирующая калориметрия в физико-химии полимеров. Химия. Л., 1990. 255с.
7. Берштейн В.А., Рыжов В.А. // Высокомолек. соед. 1982. Т. 24. С. 495.
8. Monnerie L., Halary J.L., Kausch H.H. // Adv. Pol. Sci. 2005. V. 187. P. 215.
9. Bershtein V.A., Ryzhov V.A. // Adv. Pol. Sci. 1994. V. 114. P. 43.
10. Рыжов В.А. // Физико-химия полимеров. Тверь, 2009. Вып. 15. С. 44.
11. Mermet A., Duval E., Etienne S., G'Sell C. // J. Non-Crystalline Solids. 1996. V. 196. P. 227.
12. Kober K., Tshmel A. // J. Pol. Sci: Part B: Pol. Phys. 2000. V. 38. P. 1133.
13. Рыжов В.А., Берштейн В.А. // ФТТ. 2008. Т. 50. С. 1901.
14. Goldshtein M., Stephenson D., Maddams W. // Polymer. 1983. V. 24. P. 823.
15. Рыжов В.А. // ФТТ. 2002. Т. 44. С. 2229.
16. Surovtsev V.N., Mermet A., Duval E., Novikov V. N. // J. Chem. Phys. 1996. V. 104. P. 6818.

Д. Е. Ген¹, К. А. Прохоров¹, Г. Ю. Николаева¹, Е. А. Сагитова¹,
П. П. Пашинин¹, А. А. Ковальчук^{2,3}, А. Н. Клямкина², П. М. Недорезова²,
В. А. Оптов², Б. Ф. Шклярчук⁴, Е. М. Антипов⁴

¹ Институт общей физики им. А. М. Прохорова РАН

² Институт химической физики им. Н. Н. Семенова РАН

³ Center for Composite Materials, University of Delaware

⁴ Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН

ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКТРОВ КР ИЗОТАКТИЧЕСКОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА И СТАТИСТИЧЕСКИХ СОПОЛИМЕРОВ ПРОПИЛЕНА С ОЛЕФИНАМИ В ДИАПАЗОНЕ ВАЛЕНТНЫХ КОЛЕБАНИЙ CH_2 И CH_3 ГРУПП

Исследуются спектры комбинационного рассеяния (КР) света изотактического полипропилена (ПП) и статистических сополимеров пропилена с олефинами в области $2750 - 3150 \text{ см}^{-1}$.

Спектроскопия КР света является мощным инструментом анализа структуры полимеров [1]. Например, по интегральным интенсивностям линий КР в диапазоне около 800 см^{-1} можно рассчитать степень кристалличности и конформационный состав макромолекул изотактического ПП [2] и статистических сополимеров пропилена с олефинами [3]. Целью данной работы было исследование спектров КР этих материалов в области валентных колебаний CH_2 и CH_3 групп. Этот диапазон был выбран потому, что для многих полимеров интенсивность линий КР в данной области в несколько раз превышает интенсивность линий в других спектральных областях. Это особенно важно при диагностике структуры образцов с высокой интенсивностью люминесценции в спектрах рассеяния, а также при диагностике структуры небольшого количества материала.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе были исследованы статистические сополимеры пропилена с этиленом, бутеном-1, гексеном-1, октеном-1 и 4-метил-пентеном-1, синтезированные с использованием гомогенных *анса*-металлоценовых катализаторов, активированных полиметилалюмоксаном, – *rac*- $\text{Me}_2\text{Si}(4\text{-Ph-2-MeInd})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ (далее первый катализатор) и *rac*- $[1-(9\text{-}\eta^2\text{-Flu})-2-(5,6\text{-C}_5\text{H}_5\text{-2-Me-1-}\eta^5\text{-Ind})\text{C}_2\text{H}_4]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ (далее второй катализатор). Процесс синтеза сополимеров подробно описан в [4; 5]. Первый катализатор обеспечивает синтез с высокой эффективностью высококристаллического изотактического ПП с содержанием изотактических пентад *mmmm* 98% и молекулярной массой до 1 млн; использование второго катализатора приводит к получению стереоблочного ПП с регулируемым количеством

стереоошибок с содержанием изотактических пентад $mmmm$ 36% и молекулярной массой до 200 000. Данные по механическим характеристикам, результатам исследования образцов методами рентгеноструктурного анализа (РСА) и дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) опубликованы в работах [4–8].

Таблица 1. Отнесение линий в спектре КР изотактического ПП в диапазоне от 2750 до 3150 cm^{-1} (по данным работы [9])

Частота, cm^{-1}	Отнесение	Симметрия
2843	симметричное валентное колебание групп CH_2	A
2868		E
2880	симметричное валентное колебание групп CH_3	E
2907	валентное колебание связи C-H	E
2925	асимметричное валентное колебание групп CH_2	E
2951	асимметричное валентное колебание групп CH_3	E
2956		A + E

По данным РСА [4–8] образцы исходного ПП содержат только кристаллиты α модификации. Для ряда сополимеров наблюдали появление небольшого количества кристаллитов γ модификации. По результатам РСА и ДСК [4–8] с уменьшением содержания пропилена происходит уменьшение степени кристалличности сополимеров, которая определяется суммой вкладов α и γ модификаций. Содержание сомономеров измерялось в мольных процентах методом ЯМР спектроскопии.

Установка для записи спектров КР включала Ar^+-Kr^+ лазер (Stabilite 2018, Spectra-Physics), двойной монохроматор (U1000, Jobin Yvon), охлаждаемый ФЭУ, работающий в режиме счета фотонов. Спектры были записаны при рассеянии на 90° со спектральным разрешением 5 cm^{-1} при возбуждении спектров лазерным излучением с длиной волны 488 нм. Спектры КР регистрировались при параллельной ориентации электрических векторов лазерного и рассеянного излучения.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Отнесение линий в спектре КР изотактического ПП было исследовано в работах [9–12]. В табл. 1 дано отнесение линий КР ПП [9] в диапазоне от 2750 до 3150 cm^{-1} . На рис. 1 представлены спектры КР сополимеров пропилена с этиленом и октенем-1 с различным содержанием сомономеров в области валентных колебаний CH_2 и CH_3 групп, нормированные на максимальную интенсивность. Эти материалы синтезированы с использованием первого катализатора.

При уменьшении содержания пропилена для всех сополимеров, синтезированных с помощью первого катализатора, наблюдаются сильные и монотонные изменения в спектрах КР (рис. 1), причем характер изменений качественно не зависит от химической структуры добавленного

мономера. Это позволяет предположить, что изменения в исследуемом спектральном диапазоне связаны со структурными изменениями в последовательностях пропилена в цепях сополимеров.

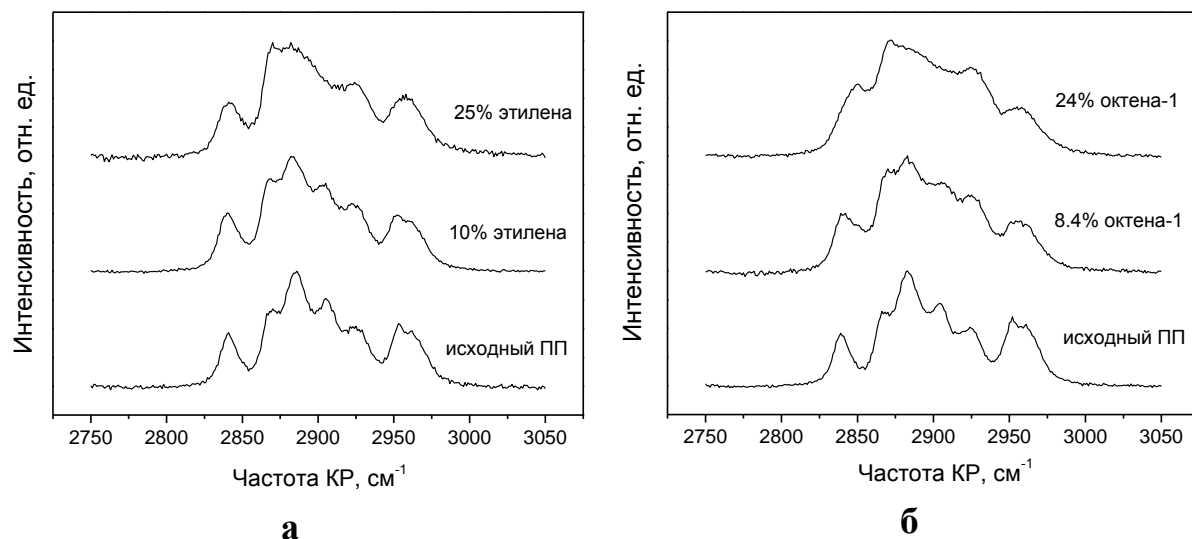


Рис. 1. Спектры КР сополимеров пропилена с этиленом (а) и с октенем-1 (б), синтезированные с использованием первого катализатора

Линия с максимумом 2843 см^{-1} соответствует симметричному валентному колебанию групп CH_2 молекул изотактического ПП (табл. 1). Из литературы известно, что для полиэтилена и n-алканов частота симметричного валентного колебания групп CH_2 составляет 2848 см^{-1} [13]. Мы полагаем, что увеличение интенсивности рассеяния справа от линии с максимумом 2843 см^{-1} с уменьшением содержания пропилена (рис. 1) связано с увеличением содержания групп CH_2 в основной и боковых цепях сополимера.

Для анализа зависимости вида спектров КР от содержания сомономеров и степени кристалличности материала сравним спектры исходного ПП и сополимеров пропилена с 21 % этилена, синтезированных в присутствии первого и второго катализаторов (рис. 2). Степень кристалличности этих материалов по данным РСА приведена на рис. 2.

Спектры исходного ПП, синтезированного с помощью разных катализаторов, значительно различаются (рис. 2а), в то время как различия в спектрах сополимеров, синтезированных при использовании тех же катализаторов, уже менее выражены (рис. 2б). Спектры исходного ПП и сополимера, синтезированных с использованием второго катализатора, также заметно более похожи, чем спектры исходного ПП, синтезированного с помощью двух разных катализаторов (рис. 2а). Таким образом, изменение в степени кристалличности и конформационном составе макромолекул оказывают значительно более заметное влияние на спектр КР ПП и сополимеров пропилена, чем изменение относительного содержания химических групп.

Несмотря на сильную зависимость вида спектров КР от структурных характеристик материала, количественный анализ спектров затруднен из-за сильного перекрытия большого числа линий, отвечающих фундаментальным колебаниям изотактического ПП. Также в этой области возможно присутствие малоинтенсивных линий, отвечающих спектру второго порядка и колебаниям добавленного мономера. Таким образом, в спектральной области $2750\text{--}3150\text{ см}^{-1}$ удобно анализировать пиковые интенсивности линий без разложения спектра на отдельные линии.

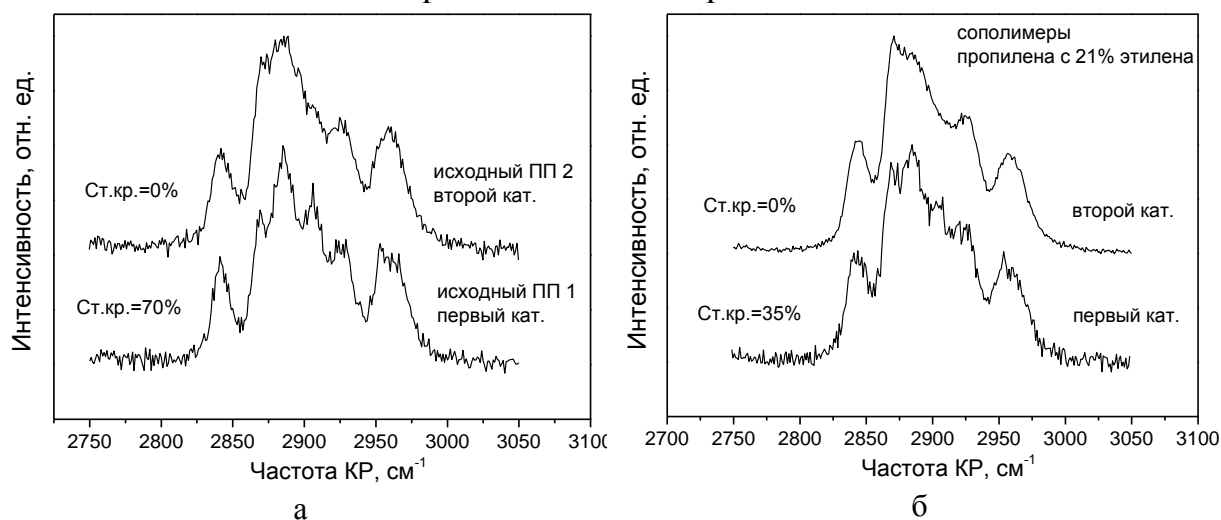


Рис. 2. Спектры КР исходного ПП (а) и сополимеров пропилена с 21 % этилена (б)

Из рис. 1 и 2 видно, что наиболее сильные изменения с увеличением содержания добавленного мономера наблюдаются для интенсивности дублета линий, отвечающих асимметричным валентным колебаниям CH_3 групп, и линии с максимумом 2868 см^{-1} . Изменение отношения пиковых интенсивностей I_{2953}/I_{2968} достаточно хорошо соответствует изменению степени кристалличности сополимеров по данным РСА (рис. 3а) и может быть использовано для оценки степени кристалличности сополимеров.

Ранее [14] авторами этой статьи было установлено, что анализ спектральных характеристик дублета линий КР, отвечающих асимметричным валентным колебаниям CH_3 групп, позволяет различать α и γ модификации изотактического ПП (рис. 3б). Положения максимумов этого дублета линий для α модификации составили 2953 и 2962 см^{-1} , а для γ модификации – 2953 и 2966 см^{-1} . Кроме того, в спектре γ модификации обе компоненты дублета имеют примерно одинаковую пиковую интенсивность, в то время как в спектрах α модификации низкочастотная компонента дублета имеет большую интенсивность [14].

На рис. 3б приведены спектры α и γ модификаций изотактического ПП со степенью кристалличности 70%, смектической модификации изотактического ПП и статистического сополимера пропилена с 4.5% октана-1. Способ синтеза γ модификации изотактического ПП с высокой степенью кристалличности предложен в работе [15]. По данным РСА

степень кристалличности сополимера – 54%, причем 42% составляет α модификация и 12% составляет γ модификация. Спектр сополимера не является линейной комбинацией спектров α и γ модификаций с соответствующими коэффициентами, однако положения максимумов и относительные интенсивности линий дублета, отвечающего асимметричным валентным колебаниям CH_3 групп, являются промежуточными между теми же спектральными характеристиками для α и γ модификаций. Таким образом, анализ спектров КР в диапазоне около 2960 см^{-1} позволяет оценить содержание α и γ модификаций изотактического ПП в статистических сополимерах пропилена.

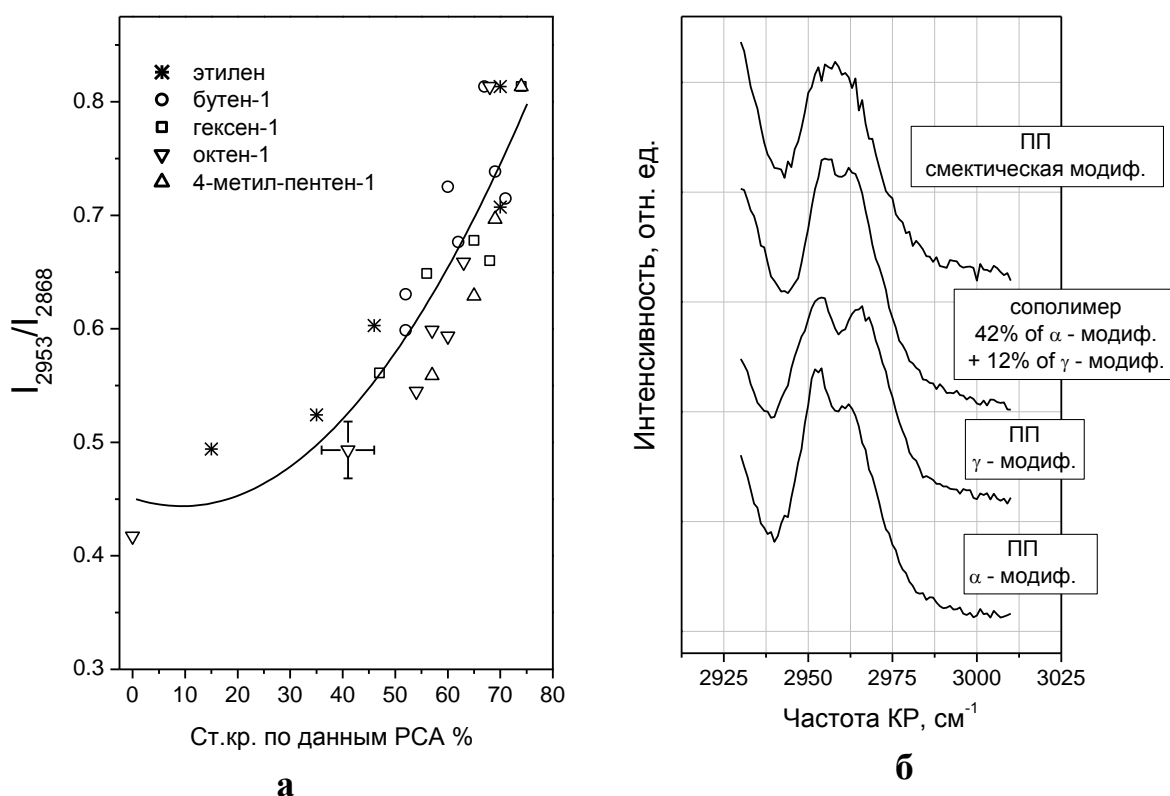


Рис. 3. Отношение пиковых интенсивностей линий КР с максимумами 2953 и 2868 см^{-1} как функция степени кристалличности сополимеров, синтезированных с помощью первого катализатора, по данным РСА (а); и спектры КР α , γ и смектической модификации изотактического ПП и сополимера пропилена с 4.5% октена-1 (б)

Показано, что изменения в степени кристалличности и конформационном составе макромолекул изотактического ПП и статистических сополимеров пропилена оказывают более сильное влияние на вид спектра КР этих материалов в области валентных колебаний CH_2 и CH_3 групп, чем изменение относительного содержания химических групп в цепи полимера. Установлено, что отношение пиковых интенсивностей линий I_{2953}/I_{2868} может быть использовано для оценки степени кристалличности сополимеров, а спектральные характеристики дублета, отвечающего асимметричным валентным колебаниям CH_3 групп, для

оценки содержания α и γ модификаций изотактического ПП в статистических сополимерах пропилена.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (N 08-02-00909-а) и частично финансируется Грантом Президента РФ для государственной поддержки ведущих научных школ РФ (НШ-3675.2010.2).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Painter P.C., Coleman M.M., Koenig J.L. The theory of vibrational spectroscopy and its application to polymeric materials. Wiley-Interscience, New York, 1982.
2. Nielsen A.S., Batchelder D.N., Pyrz R. // Polymer. 2002. V 43, N 9. P. 2671.
3. Gen D.E., Chernyshov K.B., Prokhorov K.A., Nikolaeva G.Yu., Sagitova E.A., Pashinin P.P., Kovalchuk A.A., Klyamkina A.N., Nedorezova P.M., Optov V.A., Shklyaruk B.F. // Laser Physics. 2010. T. 20, N 6. С. 1354.
4. Недорезова П.М., Цветкова В.И., Аладышев А.М., Савинов Д.В., Клямкина А.Н., Оптов В.А., Леменовский Д.А. // Высокомолек. соед. 2001. Т. 43А, № 4. С. 605.
5. Недорезова П.М., Векслер Э.Н., Оптов В.А., Аладышев А.М., Цветкова В.И., Шклярук Б.Ф. // Высокомолек. соед. 2007. Т. 49А, № 2. С. 197.
6. Koval'chuk A.A., Klyamkina A.N., Aladyshev A.M., Nedorezova P.M., Antipov E.M. // Polymer Bulletin. 2006. V. 56. С. 145.
7. Ковальчук А.А., Клямкина А.Н., Аладышев А.М., Оптов В.А., Шклярук Б.Ф., Клейнер В.И., Антипов Е.М. // Пласт. массы. 2005. Т.8. С. 10.
8. Недорезова П.М., Чапурина А.В., Ковальчук А.А., Клямкина А.Н., Аладышев А.М., Оптов В.А., Шклярук Б.Ф. // Высокомолек. соед. 2010. Т. 52Б, № 1. С. 121.
9. Snyder R.G., Schachtschneider J.H. // Spectrochim. Acta 1964. V. 20, N 5. P. 853.
10. Chalmers J.M., Edwards H.G.M., Lees J.S., Long D.A., Mackenzie M.W., Willis H.A. // J. Raman Spectrosc. 1991. V. 22, N 11. P. 613.
11. Fraser G.V., Hendra P.J., Watson D.S., Gall M.J., Willis H.A., Cudby M.E.A. // Spectrochim. Acta. 1973. V. 29А, N 7. P. 1525.
12. Vasko P.D., Koenig J.L. // Macromolecules. 1970. V. 3, N 5. P. 597.
13. Shemouratov Yu.V., Prokhorov K.A., Nikolaeva G.Yu., Pashinin P.P., Kovalchuk A.A., Klyamkina A.N., Nedorezova P.M., Demidenok K.V., Lebedev Yu.A., Antipov E.M. // Laser Physics. 2008. T. 18, № 5. P. 554.
14. Gen D.E., Prokhorov K.A., Nikolaeva G.Yu., Sagitova E.A., Pashinin P.P., Shklyaruk B.F., Antipov E.M. // Laser Physics. 2011. T. 21, N 1 (принято к печати).
15. Шклярук Б.Ф., Древаль В.Е., Бочарова В.А., Куличихин В.Г., Кулезнев В.Н., Антипов Е.М. // Высокомолек. соед. 2004. Т. 46А, № 6. С. 988.

В. П. Галицын¹, Н. И. Кузьмин¹, А. Е. Чмель², П. М. Пахомов³

¹НИИ синтетического волокна, г. Тверь

²Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН

³Тверской государственный университет

О СТРОЕНИИ НЕУПОРЯДОЧЕННОЙ ФАЗЫ ФИЗИЧЕСКИХ ГЕЛЕЙ СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА

С помощью метода ротационной вискозиметрии и кинетической теории высокоэластичности показано, что рост числа зацеплений макромолекул в исходном полуразбавленном растворе СВМПЭ приводит к увеличению эффективной длины отрезков цепей, связывающих через петли два соседних кристаллических узла геля, а также к снижению предельной кратности вытягивания сформованной гель-нити.

Получение высокопрочных волокон из сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) по методу гель-технологии основано на применении горячих полуразбавленных растворов, охлаждение которых сопровождается процессом кристаллизации полимера. Вследствие перепутанности цепей в растворе и кинетических причин, вызванных невозможностью достижения равновесия при конечной скорости кристаллизации, не все звенья макромолекул СВМПЭ способны переходить в упорядоченное кристаллическое состояние. Часть звеньев (~25 %) не входит в кристаллическую фазу, выполняя функцию связующих элементов между кристаллическими областями. В результате формируется пространственная гель-сетка, которая занимает весь объем охлажденного раствора, придавая ему характерную для твердого тела устойчивость формы, при этом узлами сетки являются микрокристаллические области [1; 2].

Согласно существующим представлениям неупорядоченная фаза полимера является местом сосредоточения различного рода дефектов (концов цепей, складок, зацеплений и др.), которые отрицательно влияют на способность образца к многократному ориентационному вытягиванию и упрочнению. Вследствие этого изучение некристаллических областей гель-сетки СВМПЭ также вызывает значительный научный и практический интерес.

Представляется, что некоторая часть достаточно сложных экспериментальных проблем, возникающих при изучении неупорядоченной фазы геля, может быть решена с помощью метода реометрии. Известно, что при динамических реологических испытаниях гели СВМПЭ ведут себя подобно сшитым полимерным системам [3; 4]. Одной из основных характеристик пространственной сетки геля является параметр M_c – средняя молекулярная масса отрезка цепи, заключенная между двумя соседними кристаллическими узлами. Согласно

кинетической теории высокоэластичности значение M_c может быть рассчитано по уравнению [5; 6]

$$M_c = (3RT \cdot \rho / G') \cdot 10^3 \quad (1)$$

где ρ – плотность геля, кг/м³; R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль К); T – температура, К; G' – динамический равновесный модуль упругости геля в области плато высокоэластичности, Па. Контурная длина отрезка цепи между соседними кристаллическими узлами определяется в этом случае по формуле

$$L_k = (M_c / 14) \cdot 0,154. \quad (2)$$

Здесь 0,154 – длина одной С–С связи в молекуле ПЭ, нм; 14 – молекулярная масса группы CH_2 , г/моль.

Было показано [7], что L_k гелей обнаруживает зависимость от концентрации полимера в исходном растворе и вида используемого растворителя. В то же время влияние молекулярной массы СВМПЭ на динамические реологические характеристики гелей до сих пор не изучено. Рассмотрение данного вопроса предпринято в настоящей работе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования служили гели, приготовленные из 3 % растворов СВМПЭ в вазелиновом масле. Использованные партии полимера, полученные на основе титанмагниевого катализатора типа ИКТ-8-20, обладали высокой склонностью к волокнуобразованию и отличались друг от друга значениями молекулярной массы, которая рассчитывалась по формуле $M_v = 53700 \cdot [\eta]^{1,49}$, где $[\eta]$ – характеристическая вязкость СВМПЭ в декалине при 135°C, дл/г. Реологические испытания гелей с одинаковым (3 %) содержанием полимера проводили на реометре RheoStress-1 с измерительной системой плоскость–плоскость в динамическом режиме. Все измерения осуществляли при малых (1 %) амплитудах деформирования и комнатной температуре (25 °С), что предполагает подавление вероятности распада микроблочных кристаллических узлов геля на более мелкие мозаичные образования [8], способствуя в то же время распрямлению связывающих их отрезков цепей.

Установлено, что в диапазоне угловых скоростей сдвига 5–100 рад/с значения комплексного модуля упругости геля (G^*), динамического модуля упругости (G') и модуля потерь (G'') находятся в области плато (рис. 1). По равновесному значению динамического модуля упругости (модуля накопления высокоэластической деформации) G' была рассчитана с помощью уравнения (1) средняя молекулярная масса отрезка цепи (M_c) между соседними кристаллическими узлами геля. Соответствующие значения M_c для гелей, приготовленных из партий СВМПЭ с различной величиной молекулярной массы (M_v) приведены в табл. 1, где указаны

также значения некоторых других показателей, смысл которых станет ясен ниже.

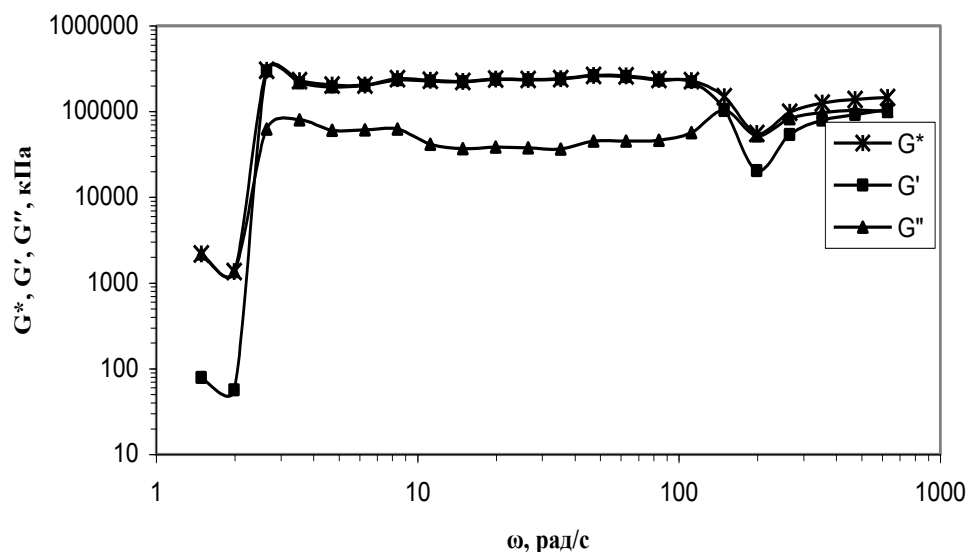


Рис. 1 Зависимость комплексного модуля упругости геля (G^*), динамического модуля упругости (G') и модуля потерь (G'') от угловой скорости сдвига

Таблица 1. Средние значения M_c гелей, приготовленных из 3 % растворов партий СВМПЭ с различной величиной молекулярной массы

№ партии СВМПЭ	$[\eta]$, дл/г	$M_v \cdot 10^{-6}$, г/моль	G^* , кПа	G' , кПа	M_c , г/моль	M_v/M_s	$(1/M_c) \cdot 10^{-6}$
385	8,3	1,26	244,5	241	28850	8,3	34,7
555	13,8	2,68	202	199	34920	17,6	28,6
551	15,0	3,04	180	178	39060	20,0	25,6
399	19,0	4,32	166,5	164,5	42270	28,4	23,7
449	25,3	6,62	105	101	68850	43,5	14,5

Из данных таблицы следует, что по мере роста M_v равновесная величина G' постепенно снижается, а M_c гелей увеличивается. Рассмотрение полученных результатов позволяет предположить, что G' и M_c гелей зависят от плотности перепутывания макромолекул в исходном полуразбавленном растворе. Известно [9–11], что при концентрации полимера (C) выше критической в растворе СВМПЭ образуется сетка флуктуационных зацеплений. При этом в растворе средняя молекулярная масса участка цепи между соседними зацеплениями (M_s) связана с аналогичной величиной для расплава формулой [12; 13]

$$M_s = 1900 / C^\alpha, \quad (3)$$

где $\alpha = 1,0-1,3$ (обычно принимается 1,25); 1900 – молекулярная масса участка цепи между соседними зацеплениями в расплаве линейного ПЭ, г/моль.

При неизменной в условиях нашего эксперимента концентрации раствора ($C = 0,03$) величина M_s , определенная с помощью формулы (3), остается постоянной, равной 152000 г/моль. В то же время с повышением молекулярной массы СВМПЭ (M_v) число зацеплений каждой растворенной

макромолекулы с соседними (M_v/M_s) увеличивается (табл. 1). Примечательно, что модуль G' гелей, измеренный в области плато высокоэластичности, и величина M_v/M_s в растворе связаны между собой в исследованном интервале значений линейным уравнением

$$G' = a - b (M_v/M_s), \quad (4)$$

график которого показан на рис. 2а. Чем выше число зацеплений, приходящихся на одну макромолекулу в растворе, тем ниже равновесное значение G' геля.

Снижение G' происходит согласно уравнению (1) в результате уменьшения густоты пространственной сетки геля $\nu = \rho/M_c$. При неизменной концентрации СВМПЭ в растворе плотность геля (ρ) остается постоянной, поэтому в настоящей работе густоту сетки характеризовали величиной $1/M_c$, которая прямо пропорциональна измеренному значению G' . Так же как и G' , величина $1/M_c$ обнаруживает линейную зависимость от M_v/M_s в растворе. Из представленной на рис. 2b зависимости, которая описывается уравнением

$$1/M_c = m - n (M_v/M_s), \quad (5)$$

видно, что с ростом числа зацеплений каждой растворенной макромолекулы с соседними густота пространственной сетки геля уменьшается. Средняя молекулярная масса отрезка цепи между соседними кристаллическими узлами при этом повышается:

$$M_c = 1 / [m - n (M_v/M_s)]. \quad (6)$$

Зависимость M_c геля от M_v/M_s раствора представлена на рис. 2с. Анализируя зависимости, представленные на рис. 2, обнаруживаем интересное несоответствие между показателями раствора и геля. Кажется естественным, что рост зацеплений макромолекул в растворе (M_v/M_s) должен сопровождаться повышением равновесного модуля G' и густоты пространственной сетки геля $1/M_c$. Такой вывод следует, например, из данных [7]. В нашем случае ситуация прямо противоположная. Установлено к тому же, что M_v/M_s 3 % раствора и $1/M_c$ геля по-разному влияют на предельно допустимую (предразрывную) кратность ориентационного вытягивания (λ) сформированной гель-нити. Рост густоты сетки геля ($1/M_c$) приводит не к снижению, а к повышению λ (рис. 3), в то время как зависимость λ от M_v/M_s раствора, показанная на рис. 4, выглядит вполне адекватной (соответствующей теоретическим ожиданиям).

Необходимо отметить, что в области низких деформаций органических полимерных систем справедливость кинетической теории высокоэластичности многократно подтверждена путем сопоставления значений $\nu = \rho/M_c$, рассчитанных по уравнению (1) и найденных другими методами [5; 6]. Для гелей СВМПЭ основное положение теории, в частности линейная зависимость равновесного модуля G' от густоты сетки геля $\nu = 1/M_c$, также выполняется. Формула (3), использованная для расчета молекулярной массы участка цепи между соседними зацеплениями

в растворе, выглядит вполне обоснованной [12–14]. Следовательно, причина того, что G' и $1/M_c$ гелей снижаются по мере увеличения M_v/M_s в растворе, а M_c повышается связана, по-видимому, не с отклонениями от теории, а с особенностями строения исследуемого объекта.

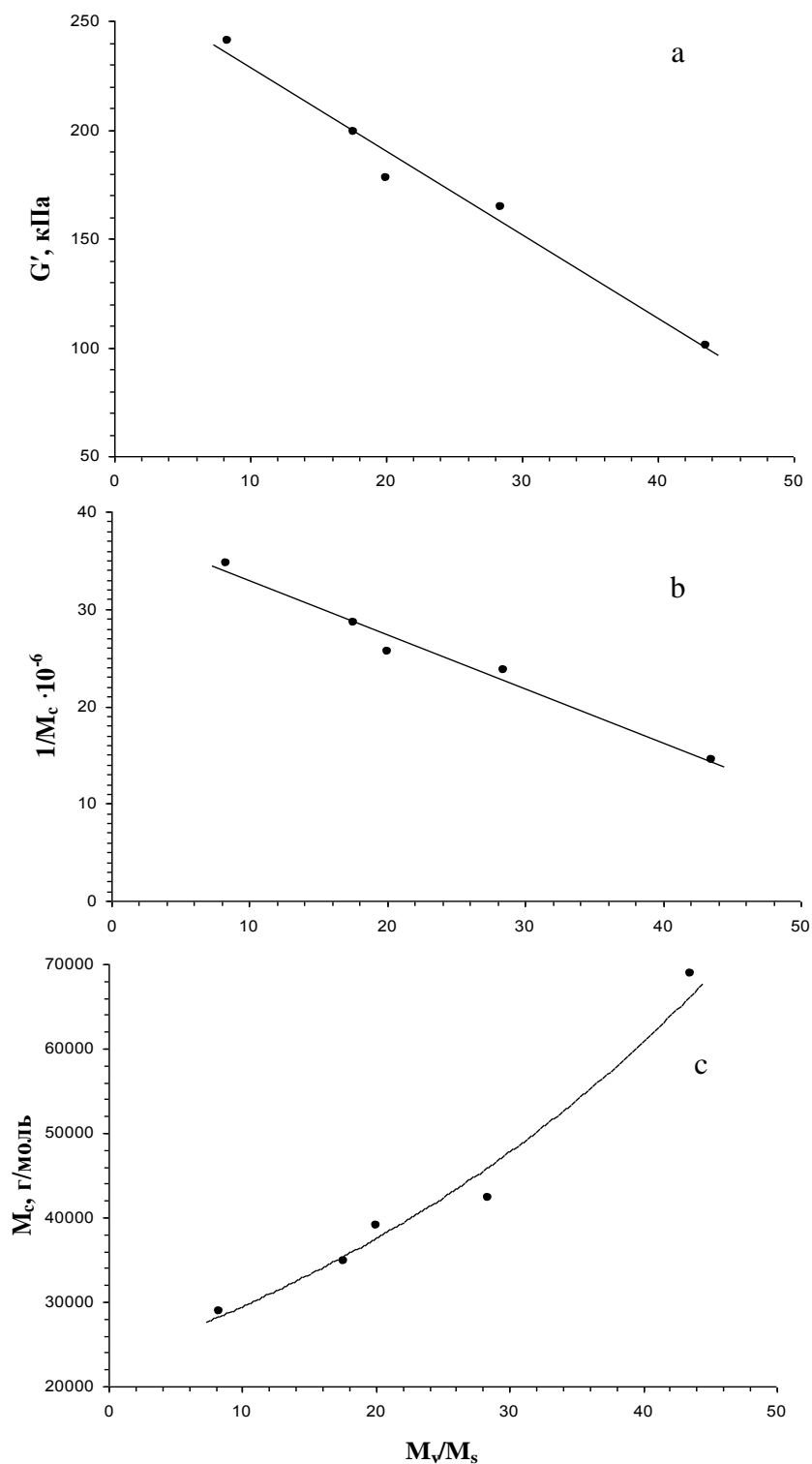


Рис. 2. Зависимость динамического модуля упругости в области плато высокоэластичности (а), густоты пространственной сетки (б) и средней молекулярной массы отрезка цепи между соседними кристаллическими узлами (с) геля,

приготовленного из 3 % раствора СВМПЭ в вазелиновом масле, от числа флуктуационных зацеплений каждой растворенной макромолекулы с соседними

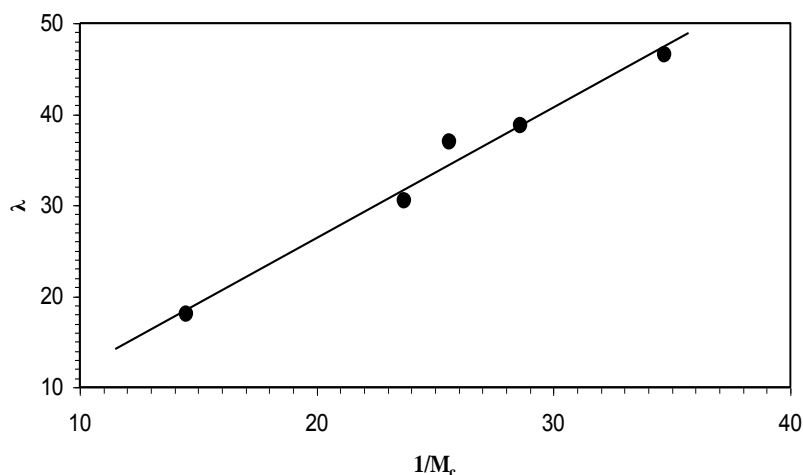


Рис. 3. Зависимость предельной кратности ориентационного вытягивания гель-нити, сформованной из 3 % раствора СВМПЭ в вазелиновом масле от густоты пространственной сетки геля

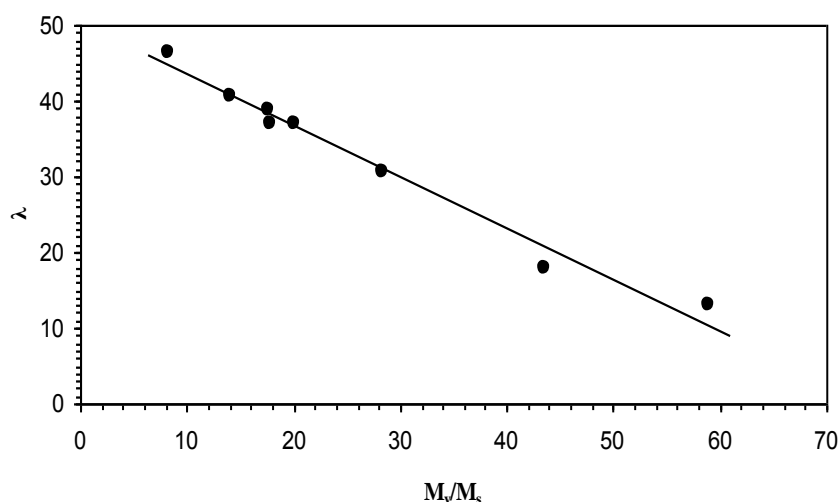


Рис. 4. Зависимость предельной кратности ориентационного вытягивания гель-нити, сформованной из 3 % раствора СВМПЭ в вазелиновом масле, от числа флуктуационных зацеплений каждой растворенной макромолекулы с соседними

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Вполне очевидно, что влияние M_v/M_s на G' , $1/M_c$ и λ проявляется на стадии гелеобразования, т.е. при кристаллизации СВМПЭ из охлажденного раствора. Согласно конфигурационной статистике макромолекул [15] цепи СВМПЭ имеют в исходном полуразбавленном растворе форму статистических клубков, диаметр которых при равных условиях приготовления и состояния раствора тем больше, чем выше молекулярная масса (контурная длина цепи) растворенного полимера. В результате теплового (броуновского) движения кинетические сегменты макромолекул стремятся распределиться по всему объему раствора равномерно. Вследствие этого клубки перекрываются, а формирующие их полимерные цепи образуют сетку флуктуационных зацеплений, узлами которой

являются контакты между частично перепутанными макромолекулами. При одинаковой плотности молекулярных клубков средняя молекулярная масса участка цепи (M_s) между соседними флуктуационными зацеплениями остается постоянной. Отсюда следует, что в настоящей работе, где концентрация раствора неизменна, число флуктуационных зацеплений каждой растворенной макромолекулы с соседними (M_v/M_s) определяется только концентрацией концов полимерных цепей в занимаемом раствором пространстве, т.е. молекулярной массой полимера (M_v).

По аналогии с работой [16] допустимо предположить, что уже на начальных этапах кристаллизации СВМПЭ из раствора некоторая часть флуктуационных зацеплений макромолекул переходит в разряд «пойманных» зацеплений, которые выталкиваются вместе с концами макромолекул в аморфную фазу полимерного каркаса геля. Так как концы макромолекул «пойманных» зацеплений не образуют, то концентрация последних в геле должна быть, по-видимому, прямо пропорциональна величине M_v/M_s . Именно этим можно объяснить линейное снижение предельно допустимой (предразрывной) кратности ориентационного вытягивания гель-нити по мере роста M_v/M_s в растворе (рис. 4). Представляется [11; 17], что в процессе формирования ориентированной структуры «пойманные» зацепления макромолекул концентрируются в межфибриллярных аморфных прослойках и ограничивают развитие пластической составляющей деформации, т.е. скольжение фибрилл относительно друг друга. Чем выше концентрация «пойманных» зацеплений в аморфной фазе полимерного каркаса геля (больше M_v/M_s в растворе), тем ниже величина пластической деформации и меньше общая кратность вытягивания гель-нити.

Для объяснения причин «неадекватной» зависимости G' и $1/M_c$ геля от M_v/M_s в растворе нами выдвинуты рабочие предположения, первое из которых сводится к тому, что сосредоточенные в аморфной фазе «пойманные» зацепления имеют вид длинных перекрывающихся петель, сформированных из тех отрезков цепей, которые связывают кристаллические узлы геля в единое сетчатое образование. Вследствие перекрывания клубков полимерных цепей в охлаждаемом растворе каждая макромолекула СВМПЭ начинает кристаллизоваться (складываться) в плоскостях, принадлежащих впоследствии как одному, так и нескольким другим кристаллическим узлам геля. Основными элементами, из которых образуются плоские ленты, входящие в ламели кристаллических узлов, являются при этом участки цепей между «пойманными» зацеплениями [13; 16; 18]. В этом случае количество отрезков цепей, соединяющих кристаллические узлы геля, должно быть сопоставимым с числом плоских лент, формирующих ламели, т.е. значительным. Отметим, что доля аморфной фазы в полимерном каркасе исследованных нами гелей составляет около 26 % от общей массы полимера. Ввиду насыщенности аморфной фазы

разнонаправленными отрезками цепей, концы которых возвращаются как в один и тот же, так и в различные кристаллиты, возникновение между ними сетки физических зацеплений в виде длинных перекрывающихся петель выглядит вполне правдоподобно. Схожее мнение по обсуждаемому вопросу было высказано ранее Уехарой и др. [19].

Второе рабочее предположение допускает, что метод динамической реометрии воспринимает перекрывающиеся петли как отрезок одной непрерывной цепи. В условиях динамических реологических испытаний, реализованных в настоящей работе, общая величина высокоэластической деформации складывается из большого числа гош-транс конформационных переходов внутри отрезков цепей, соединяющих кристаллические узлы геля. Следует ожидать поэтому, что при одинаковой (1 %) амплитуде деформирования величина внешней энергии, расходуемой на распрямление отрезков цепей, связывающих через петли два соседних кристаллических узла, будет такой же как при распрямлении одного непрерывного отрезка цепи, молекулярная масса которого равна суммарной молекулярной массе участков цепи, формирующих петли.

Используя высказанные предположения, возможно объяснить ход зависимостей, представленных на рис. 2 и 3. С ростом M_v/M_s в растворе количество петлеобразных «пойманных» зацеплений, сосредоточенных в аморфной фазе полимерного каркаса геля, повышается, что приводит согласно принятой концепции к увеличению M_c – средней молекулярной массы отрезков цепей, заключенных между соседними кристаллическими узлами (рис. 2с), и соответствующему снижению $1/M_c$ – густоты пространственной сетки геля (рис. 2b). При этом, чем ниже $1/M_c$ (больше количество «пойманных» зацеплений), тем меньше предельная кратность вытягивания сформованной гель-нити (рис. 3).

Снижение G' геля по мере повышения M_v/M_s в растворе (рис. 2а) также происходит вследствие роста M_c . При одинаковой величине абсолютной деформации (амплитуде деформирования) динамический модуль упругости в области плато линейно зависит от внешней силы, уравнивающей силу энтропийной природы, которая стремится вернуть выпрямленные отрезки цепей в равновесное состояние. В соответствии с молекулярной теорией каучукоподобной эластичности [20; 21] сила, действующая на фиксированные концы цепи, обратно пропорциональна числу статистических элементов (звеньев) цепи и расстоянию между фиксированными концами цепи. Идентичное заключение вытекает из модельных экспериментов, согласно которым сила, растягивающая короткую и длинную пружины на одну и ту же абсолютную величину, тем меньше, чем больше продольный размер пружины. Правомерно поэтому утверждать, что величина равновесного значения G' будет тем ниже, чем выше суммарная молекулярная масса M_c (суммарная контурная длина L_k) отрезков цепей, связывающих соседние кристаллические

узлы геля. С ростом M_c и L_k , происходящим вследствие увеличения M_v/M_s , значение G' уменьшается. Такой же вывод следует из уравнения (1).

Проведенный анализ показывает, что рост числа зацеплений макромолекул в растворе (M_v/M_s), который ассоциируется с увеличением густоты пространственной сетки геля и повышением равновесного значения G' , приводит в действительности к увеличению M_c и снижению G' . При этом повышение M_v/M_s в растворе сопровождается ростом числа «пойманных» зацеплений в аморфной фазе геля, что отражается на предельной кратности вытягивания сформованной гель-нити. Управляя числом флуктуационных зацеплений каждой макромолекулы с соседними посредством регулирования концентрации СВМПЭ в растворе и применения полимеров различной молекулярной массы, становится возможным направленно изменять кратность вытягивания гель-нити и упругопрочностные показатели готового волокна.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Де Женн П. Идеи скейлинга в физике полимеров. М., 1982.
2. Keller A. // *Faraday discussions: Chem. Soc.* 1995. V.101. P. 1 – 49.
3. Хижняк С.Д., Nierling W., Nordmeier E., Lechner M.D., Галицын В.П., Пахомов П.М. // *Физико-химия полимеров*. Тверь, 1999. С. 27.
4. Rothenburg H., Хижняк С.Д., Галицын В.П., Lechner M.D., Пахомов П.М. // *Физико-химия полимеров*. Тверь, 2000. С. 35.
5. Перепечко И.И. Введение в физику полимеров. М., 1978.
6. Сидорович Е.А. // *Высокомолек. соед.* 1995. Т. 37 А, № 12. С. 2020.
7. Вольф А.Ю. // Дис. ... канд. хим. наук. Тверь, 2006. 158 с.
8. Михлер Г.Х. // *Высокомолек. соед.* 1993. Т. 35 А–Б, № 11. С. 1850.
9. Бартенев Г.М., Френкель С.Я. *Физика полимеров*. Л., 1966. С. 87–88.
10. Рафиков С.Р., Будтов В.П., Монаков Ю.Б. *Введение в физико-химию растворов полимеров*. М., 1978.
11. Марихин В.А., Мясникова Л.П., Успенский М.Д. // V Междунар. симпоз. по хим. волокнам. Препр. Калинин, 1990. Т. 1. С. 5.
12. Grassley W.W., Edwards S.F. // *Polymer*. 1981. V. 22, № 10. P. 1329.
13. Termonia Y., Smith // *Macromolecules*. 1988. V. 21, № 7. P. 2184.
14. Termonia Y., Smith // *Macromolecules*. 1987. V. 20. P. 835.
15. Волькенштейн М.В. *Конфигурационная статистика полимерных цепей*. М.; Л., 1959.
16. Савицкий А.В., Горшкова И.А., Демичева В.П., Фролова И.Л., Шмикк Г.Н. // *Высокомолек. соед.* 1984. Т. 26 А, № 9. С. 1801.
17. Марихин В.А., Мясникова Л.П., Успенский М.Д. // *Высокомолек. соед.* 1993. Т. 35 А, № 6. С. 686.
18. Pennings A.I. // *IUPAC 32 nd Int. Symp. Macromol. Kyoto. 1–6 Aug. 1988. Prepr.-Kyoto*. P. 32.
19. Uehara H., Kanamoto T., Ohtsu O., Sano A. // *Polymer*. 2001. V. 42. P. 5893.
20. Трелоар Л. *Физика упругости каучука*. М., 1953.
21. Манделькern Л. *Кристаллизация полимеров*. М.; Л., 1966. С. 171.

УДК 541.64:539

Е. А. Рогова¹, В. П. Галицын², Ю. И. Митченко², Л. Е. Карпухин²,
С. Д. Хижняк¹, П. М. Пахомов¹

¹ Тверской государственный университет

² НИИ синтетического волокна, г. Тверь

О СТРОЕНИИ РЕАКТОРНЫХ ПОРОШКОВ СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ВЫСОКОПРОЧНЫХ ВОЛОКОН

Методами ИК спектроскопии и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) исследовано строение реакторных порошков сверхвысокомолекулярного полиэтилена, отличающихся друг от друга способностью формования из них высокопрочных волокон. Установлено повышенное содержание аморфной и моноклинной фаз на поверхности гранул полиэтилена.

При реализации задачи получения волокон из сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ), обладающих высокими механическими показателями, большое значение имеют свойства исходного реакторного (нацентного) порошка. Изучению данного вопроса посвящено большое количество исследований как в нашей стране, так и за рубежом [1]. При этом применяют различные методы физико-химического анализа: электронную микроскопию [2], ЯМР [3], дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК).

Цель настоящей работы – изучение строения исходных реакторных порошков СВМПЭ методами ИК спектроскопии и дифференциальной сканирующей калориметрии и установление связи между строением порошков и механическими свойствами готового волокна.

Объектом исследования являлись реакторные порошки СВМПЭ, отличающиеся друг от друга способностью формования из них высокопрочных волокон (табл. 1).

Таблица 1. Физико-механические свойства исследуемых реакторных порошков

№п/п	№ партии	η	Кратность вытягивания, λ	Прочность, σ , ГПа	Примечание
1	378	31	-	-	Формуется, но не тянется
2	385	8,3	-	-	Не набухает, не формуется
3	449	24,5	-	-	Формуется, но не тянется
4	550	19,4	19,5	280	Блестки
5	551	15	27	265	Блестки
6	682	20	-	-	Формуется, но не тянется

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

1. Данные ИК спектрального анализа

Интересным является сравнение структуры реакторного порошка в объеме и на поверхности гранул. Для этого реакторные порошки анализировали с помощью отражательной приставки НПВО (изучение поверхности гранул порошка) и метода получения спектра «на просвет» (изучение вещества в объеме). Исследования проводили на Фурье-ИК спектрометрах «Nicolet FT-IR 6000» (с приставкой НПВО) и «Equinox 55» фирмы «Bruker». Для анализа строения порошка в его объеме использовалась обычная техника приготовления KBr-таблеток. Спектры анализировали в области $720 - 730 \text{ см}^{-1}$. Интерпретация основных конформационно-чувствительных полос СВМПЭ представлена в табл. 2.

Таблица 2. Отнесение основных конформационно-чувствительных полос поглощения в ИК спектре полиэтилена [4]

Частота, ν , см^{-1}	Тип колебания	Конформация	Фаза
720	$\gamma_r(\text{CH}_2)$	$T_m (m = 2 - 7)$	Аморфная
730	$\gamma_r(\text{CH}_2)$	$T_m (m > 7)$	Кристаллическая
1350	$\gamma_w(\text{CH}_2)$	GG	Аморфная
1368	$\gamma_w(\text{CH}_2)$	GTG	Аморфная
1894	$\nu(\text{CC}) + \gamma_r(\text{CH}_2)$	$T_m (m > 7)$	Кристаллическая

Результаты ИК спектрального анализа порошков представлены на рис. 1 и 2 и в табл. 3. Из спектров и данных таблицы видно, что величина соотношения интенсивностей полос $720/730 \text{ см}^{-1}$ на поверхности реакторного порошка выше, чем в его объеме. Как уже предполагалось ранее [5], это может быть обусловлено повышенным содержанием аморфной и моноклинной кристаллической фаз на поверхности гранул порошка по сравнению с объемом вещества.

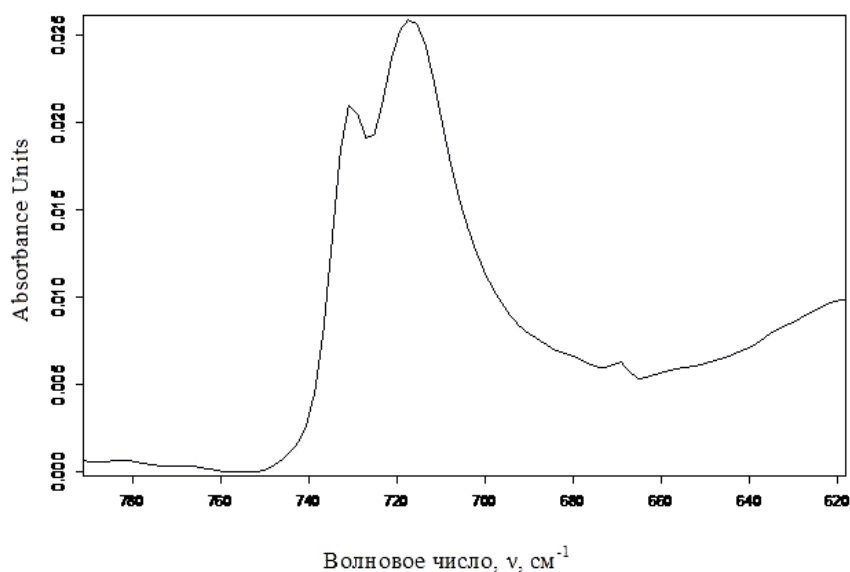


Рис. 1. ИК спектр поглощения реакторного порошка СВМПЭ партии № 385, полученный «на просвет»

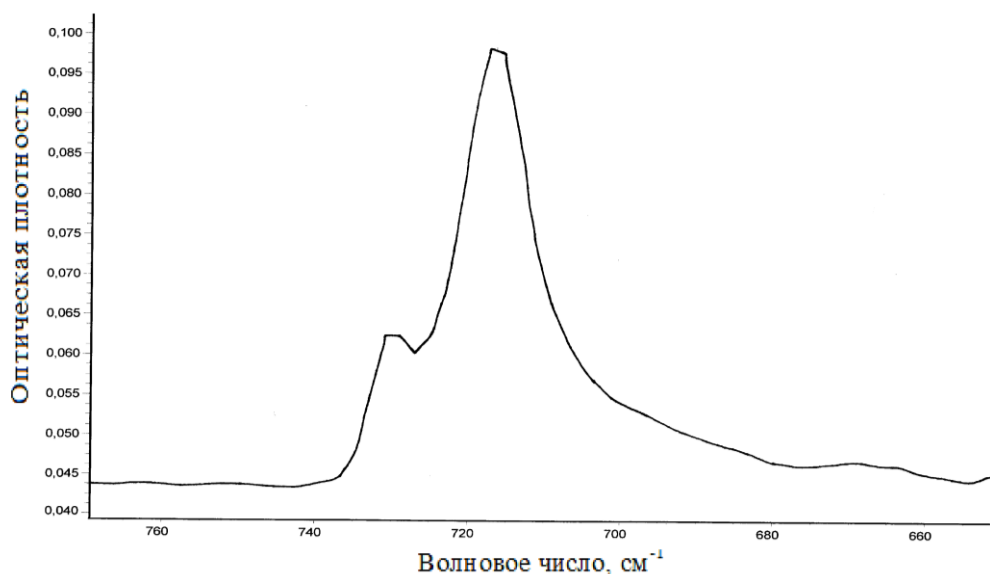


Рис. 2. НПВО спектр реакторного порошка СВМПЭ партии № 385

Таблица 3. Результаты ИК спектрального анализа реакторных порошков СВМПЭ

№ партии реакторного порошка СВМПЭ	Метод регистрации	Положение максимума полосы поглощения, ν cm^{-1}	Поглощение, D_v	D_{720}/D_{730}
378	НПВО	717,39	0,0658	3,27
		730,89	0,0201	
	«на просвет»	717,62	0,0206	1,00
		730,98	0,0207	
385	НПВО	717,39	0,0542	2,90
		730,89	0,0187	
	«на просвет»	717,51	0,0259	1,23
		730,93	0,0210	
449	НПВО	717,39	0,0297	3,09
		730,89	0,0096	
	«на просвет»	717,55	0,0959	1,58
		731,09	0,0608	
550	НПВО	717,39	0,0151	3,15
		730,89	0,0048	
	«на просвет»	717,41	0,1002	1,66
		730,92	0,0605	
551	НПВО	Таблетка не спрессовалась		
	«на просвет»	717,54	0,1210	1,66
		731,12	0,0729	
682	НПВО	717,39	0,0571	2,58
		730,89	0,0221	
	«на просвет»	717,40	0,1010	1,62
		731,00	0,0624	

2. Данные, полученные методом дифференциальной сканирующей калориметрии

Полиэтилен можно рассматривать как частично кристаллический полимер, у которого наряду с упорядоченными областями есть также области неупорядоченные, аморфные (двухфазная модель). В отличие от низкомолекулярных соединений степень кристалличности, достижимая в полимерах, оказывается значительно ниже 100% и зависит от молекулярной структуры вещества. Степень кристалличности частично кристаллических полимеров можно определить методом ДСК.

Исследования проводили на дифференциальном сканирующем калориметре «Diamond DSC» («Perkin Elmer»). Образец реакторного порошка СВМПЭ массой 1 мг подвергался нагреву со скоростью 10°C/мин. В результате получаем зависимость потока теплоты (Вт/г) от температуры (°C).

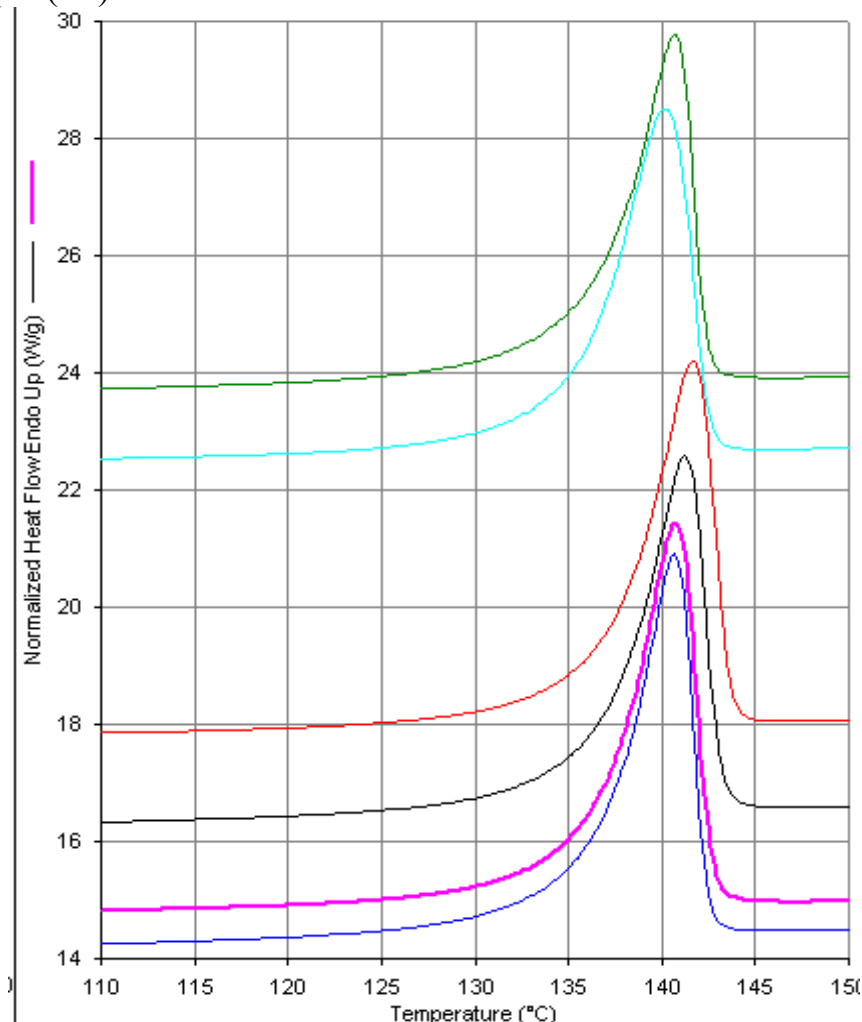


Рис. 3. Термограммы плавления различных порошков СВМПЭ. № партии реакторного порошка сверху вниз 378, 385, 449, 550, 551, 682

С помощью компьютерной программы и дополнительных расчетов находим значения энтальпии и степени кристалличности для

анализируемых порошков. Значение энтальпии соответствует максимуму на графике метода ДСК. Для определения степени кристалличности образца α необходимо измерить его энтальпию ΔH_f и сравнить с энтальпией плавления для полностью кристаллического полимера $\Delta H_{f100\%}$. Степень кристалличности затем определяется из соотношения $\alpha = \Delta H_f / \Delta H_{f100\%}$. Для полиэтилена $\Delta H_{f100\%} = 293$ Дж/г. Значения степени кристалличности для различных партий реакторного порошка СВМПЭ представлены в табл. 4. Легко видеть, что значения α для всех партий порошков лежат в диапазоне 60–65%. В то же время на заключительной стадии ориентационной вытяжки нити СВМПЭ степень кристалличности могла достигать 95 % [5].

Таким образом, методом ИК спектроскопии установлено, что на поверхности реакторного порошка СВМПЭ присутствует повышенное содержание моноклинной и аморфной фаз по сравнению с объемом вещества. Таким образом, подтверждены результаты, полученные в работе [6]. Влияние степени кристалличности и конформационного строения исходных реакторных порошков на конечные механические свойства волокон не обнаружено. Требуется дополнительные развернутые исследования.

Таблица 4. Результаты анализа реакторных порошков СВМПЭ методом ДСК

№ партии реакторного порошка СВМПЭ	T_m (температура плавления), °C	ΔH_f (энтальпия), Дж/г	$\alpha =$ $(\Delta H_f / \Delta H_{f100\%}) \cdot 100\%$ (степень кристалличности), %
378	140.6	175	59,7
385	140.1	188	64,2
449	141.6	185	63,1
550	141.2	180	61,4
551	140.8	190	64,9
682	140.6	182	62,1

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пахомов П.М. Высокопрочные полимерные волокна. Тверь, 1993.
2. Лебедев Д.В., Иванькова Е.М., Марихин В.А., Мясникова Л.П., Seydewitz V. // Физика твердого тела. 2009. Т. 51, вып. 8. С. 1645.
3. Мясникова Л.П., Егоров Е.А., Жиженков В.В., Квачадзе Н.Г., Бойко Ю.М. и др. // Высокомолек. соед. 2008. Т. 50А, № 6. С. 989.
4. Пахомов П.М., Хижняк С.Д. Спектроскопия полимеров. Тверь, 2010.
5. Пахомов П.М., Галицын В.П., Яковлев И.В. и др. // Физико-химия полимеров. Тверь, 2007. Вып. 13. С. 17.
6. Пахомов П.М., Хижняк С.Д., Ситникова В.Е., Рогова Е.А., Галицын В.П., Иенихен Д. // Физико-химия полимеров. Тверь, 2009. Вып. 16. С. 62.

О. А. Москалюк¹, А. С. Баланев¹, Е. С. Цобкалло¹, В. Е. Юдин²

¹Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна

²Институт высокомолекулярных соединений РАН

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИПРОПИЛЕНА, НАПОЛНЕННОГО ТЕХНИЧЕСКИМ УГЛЕРОДОМ И МНОГОСТЕННЫМИ НАНОТРУБКАМИ

Получены композиционные материалы на основе полипропилена с двумя типами электропроводящих наполнителей. Исследовано изменение физико-механических свойств композиционных материалов в зависимости от типа наполнителя.

В последнее время полимерные материалы с электропроводящими свойствами очень популярны в промышленности. Но большинство полимеров – диэлектрики, поэтому для уменьшения электрического сопротивления в них вводят электропроводящие наполнители: технический углерод, углеродные нановолокна и нанотрубки. Свойства таких композиционных материалов определяются как индивидуальными характеристиками полимера и наполнителя, так и взаимодействием этих составляющих. Электрическая проводимость данных материалов обуславливается свойствами наполнителя, его концентрацией в материале и характером диспергирования в матрице [1–4]. В данной работе в качестве электропроводящих наполнителей использовались технический углерод (ТУ) и многостенные нанотрубки (МСНТ). Полимер в композиционном материале (КМ) играет роль связующего, определяя его физико-механические свойства. Полипропилен (ПП) является одним из наиболее предпочтительных волокнообразующих полимеров за счёт достаточно высоких механических свойств, а также простоты и экологичности его переработки [5].

Для улучшения физико-механических свойств и получения волокнистых структур полимерные материалы подвергают ориентационной вытяжке [6]. Однако ориентационная вытяжка наполненных материалов может вызвать удаление частиц наполнителя друг от друга и разрыв проводящих цепочек, что в итоге приводит к снижению электропроводности композиционных материалов. В то же время введение наполнителя может приводить к изменению механических свойств полимерных материалов [7–11]. Поэтому определение влияния типа и концентрации наполнителя и ориентационной вытяжки на электропроводящие и механические свойства композиционных материалов является актуальной задачей.

Цель данной работы состояла в получении и исследовании влияния типа, концентрации углеродного наполнителя и степени ориентационной

вытяжки на физико-механические свойства композиционного материала на основе полипропилена.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для выполнения поставленной задачи была изготовлена серия пленочных образцов КМ на основе полипропилена с различными концентрациями электропроводящих наполнителей. В качестве полимерной матрицы для всех образцов использовался изотактический полипропилен «Бален» марки 01270. Наполнителями служили ТУ марки П-805Э и МСНТ марки С_{Tube}-100. Степень наполнения ТУ ($K_{ТУ}$) составляла 0, 10, 20, 30 и 40 %. Степень наполнения МСНТ ($K_{МСНТ}$) составляла 0, 3, 6, 10%. В работе исследовались как неориентированные, так и подвергнутые ориентационной вытяжке образцы ($\lambda=8$).

Приготовление образцов осуществлялось следующим образом. Вначале проводилось диспергирование наполнителя в полимере с помощью лабораторного экструдера, затем – формование пленки композиционного материала. Полученные неориентированные пленки разрезались вдоль на ленты шириной 2 и 5 мм. Для изготовления ориентированных образцов полученные пленочные нити подвергались вытяжке в 8 раз на специальном вытяжном устройстве. Для получения микрофотографий поверхности сколов исследуемых образцов использовался сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) JSM-6390.

Удельное объемное электрическое сопротивление (ρ_v) измерялось с использованием двух методик в зависимости от уровня электропроводности образца. Для образцов с $\rho_v \geq 10^6$ Ом·м применялся двухконтактный метод. В случае материалов с $\rho_v \leq 10^6$ Ом·м применялась четырехконтактная методика, позволяющая исключить влияние контактных сопротивлений между электродами и поверхностью материала на величину измеряемого сопротивления.

На основе диаграмм растяжения, полученных на универсальной установке «Instron-1122», были определены основные механические характеристики исследуемых композиционных материалов: разрывное напряжение (σ_p), деформация (ε_p) и получаемый дифференцированием начального участка диаграмм растяжения начальный модуль жесткости (E_0).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для определения степени диспергирования наполнителя в полимерной матрице были сделаны микрофотографии сколов срезов, полученных в жидком азоте, и пленочных материалов с различными концентрациями наполнителей (рис. 1).

На рис. 1а представлены фотографии КМ, наполненного ТУ. Видно, что частицы технического углерода выступают над поверхностью раскола. Стоит отметить, что большинство частиц ТУ объединены в агрегаты с

характерным размером около микрона и более. Количество таких агрегатов увеличивается с повышением $K_{ТУ}$, что, в свою очередь, должно оказывать значительное влияние на свойства КМ.

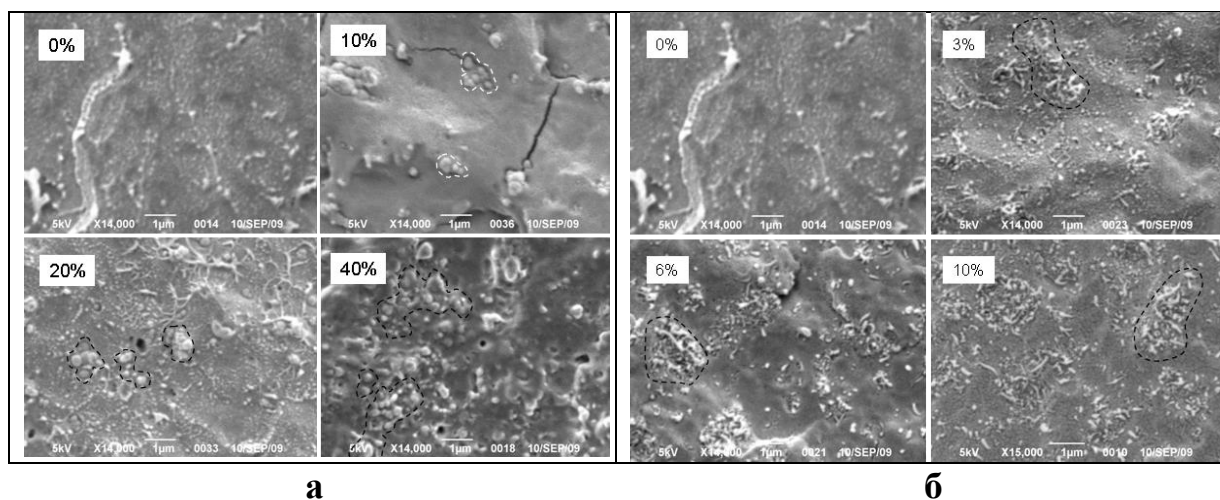


Рис. 1. СЭМ микрофотографии сколов невытянутых пленок на основе полипропилена с различным содержанием технического углерода (а) и с различным содержанием многостенных нанотрубок (б). Концентрация наполнителя указана на вставках. Пунктирными линиями выделены некоторые агрегаты технического углерода, видимые на поверхности композиционного материала

На рис. 1б приведены микрофотографии сколов невытянутых пленочных нитей, наполненных МСНТ. На представленных снимках хорошо отображено распределение нанотрубок в полимерной матрице. Как и следовало ожидать, диспергирование МСНТ оказалось не очень хорошим. На поверхности скола видны достаточно крупные клубки нанотрубок, образованные в результате действия сил Ван-дер-Ваальса. Данные образования имеют средние размеры около 1,5–3 мкм и состоят из плотно переплетенных нанотрубок, что сильно осложняет проникновение полимера в глубь клубков. Тем не менее на поверхности скола присутствует заметное количество участков отдельно расположенных нанотрубок. По мере роста концентрации наполнителя происходит увеличение количества как видимых клубков МСНТ, так и отдельных нанотрубок.

На свойства композиционного материала существенное влияние оказывает степень адгезии наполнителя и матрицы. Для улучшения соединения углеродных нанонаполнителей с матрицей их поверхность подвергают химической модификации. Однако существующие методы химической модификации не являются универсальными и применяются лишь к определенным классам соединений. Применение поверхностно активных веществ приводит к появлению примесей в композите. Функциолизованные концы ограничивают дальнейшее изменение вида химической связи с матрицей, а изменение боковых поверхностей нанотрубок может повлиять на механические свойства их самих [11–13].

Поэтому актуальны определение наилучшего способа обработки поверхности электропроводящего наполнителя и выявление наиболее рентабельного в условиях промышленного производства. Работа по исследованию методов химической обработки МСНТ продолжается.

Рассмотрим влияние типа наполнителя и его концентрации на физико-механические свойства полученных полимерных композиционных материалов. На рис. 2а показано изменение удельного объемного электрического сопротивления в зависимости от степени наполнения техническим углеродом.

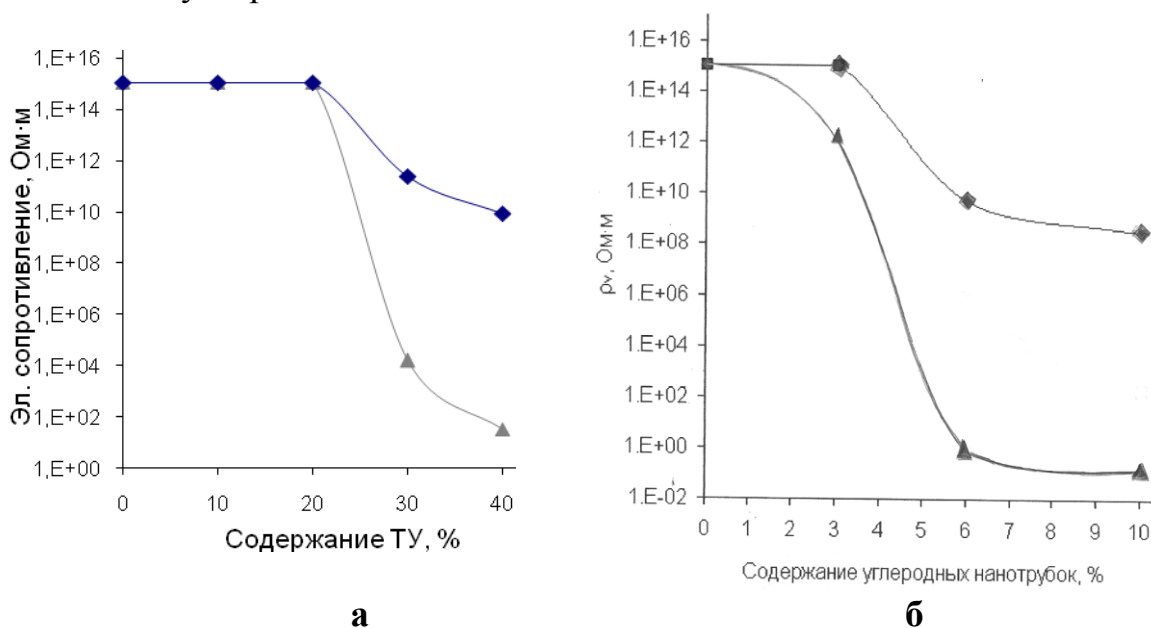


Рис. 2. Изменение удельного объемного электрического сопротивления композиционного материала на основе полипропилена в зависимости от содержания технического углерода (а) и в зависимости от содержания многостенных нанотрубок (б); ▲ – неориентированные композиционные материалы; ◆ – пленочные нити, имеющие степень ориентационной вытяжки $\lambda = 8$

Как видно из рис. 2а, проводимость неориентированного и подвергнутого ориентации ($\lambda = 8$) материала остается на уровне, характерном для ненаполненного полипропилена, вплоть до $K_{ТУ}=20\%$. При дальнейшем повышении $K_{ТУ}$ происходит резкое снижение электрического сопротивления для неориентированного КМ до $\rho_v=1,6 \cdot 10^4$ Ом·м при $K_{ТУ}=30\%$. При $K_{ТУ}=40\%$ сопротивление материала с $\lambda=1$ понижается до 34 Ом·м. Ориентационная вытяжка приводит к заметному росту электрического сопротивления примерно на 7–8 порядков при $K_{ТУ}>20\%$ по сравнению с неориентированным состоянием. Таким образом, порог протекания для КМ ПП-ТУ лежит в интервале $K_{ТУ} 20 - 30\%$.

Другим электропроводящим наполнителем, использованным в настоящей работе, являются многостенные углеродные нанотрубки. На рис. 2б представлена зависимость электрического сопротивления КМ на основе ПП от содержания МСНТ. Как и в вышеописанном случае

наибольшей электропроводностью обладают исходные, неориентированные образцы. Но в данном случае уже при небольших $K_{МСНТ}=3-6\%$ наблюдается порог протекания. Это можно объяснить большим осевым отношением МСНТ, которое может достигать значения 1000 [9]. Однако ориентационная вытяжка также приводит к повышению сопротивления на 8 порядков при $K_{МСНТ}=10\%$. При восьмикратной ориентационной вытяжке удалось сохранить электропроводность на более высоком уровне, чем в предыдущем случае. Так, электрическое сопротивление составило $6 \cdot 10^9$ Ом·м для $K_{МСНТ}=6\%$ и $3,5 \cdot 10^8$ Ом·м для $K_{МСНТ}=10\%$. Однако, известно, что при использовании данного наполнителя можно добиться лучших показателей [14–16]. Для этого в основном приходится решать задачу диспергирования нанотрубок, путем различных методик физической и химической обработки их поверхности.

Далее рассмотрим влияние типа и концентрации наполнителя на механические свойства неориентированного и подвергнутого ориентационной вытяжке КМ на основе ПП. Ниже на рисунках представлены изменения механических характеристик КП, наполненного ТУ и МСНТ.

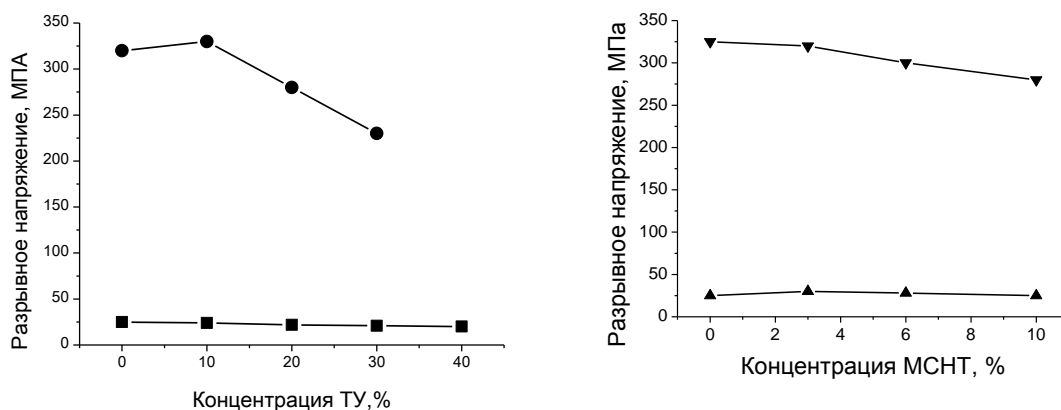


Рис. 3. Изменение разрывного напряжения композиционного материала в зависимости от концентрации наполнителя: а – материалы, наполненные техническим углеродом: ■ – неориентированный материал, ● – материал, ориентированный в 8 раз; б – материал, наполненный многостенными нанотрубками: ▲ – неориентированный материал, ▼ – материал, ориентированный в 8 раз

Для невытянутых образцов композиционного материала ПП-ТУ максимальное напряжение достигалось в области предела текучести, а не при разрыве. Зависимость величины этого напряжения от степени наполнения ТУ представлена на рис. 3а. Полученные данные свидетельствуют о плавном снижении прочности пленочных нитей с ростом концентрации дисперсного наполнителя (ТУ) от $\sigma_p=25$ до $\sigma_p=20$ МПа. В то же время (рис. 4а) при $K_{ТУ}=10-20\%$ разрывное удлинение увеличивается в 3–4 раза по сравнению с ненаполненным полипропиленом. При степенях наполнения ТУ 30 и 40% происходит резкое снижение удлинения образцов до величин около 17 и 2%

соответственно. При этом данный резкий переход совпадает с порогом протекания электрического тока для этих образцов. Скорее всего такие пороговые изменения характеристик связаны с некоторыми качественными переменами в структуре исследуемого материала.

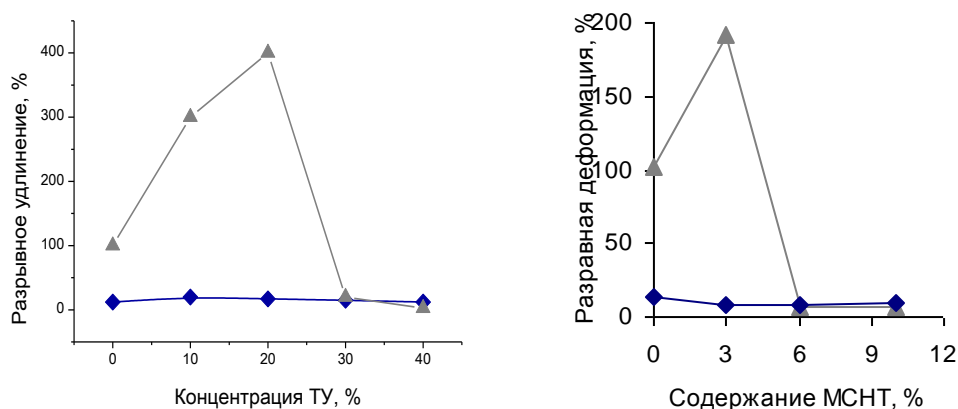


Рис. 4. Изменение разрывного удлинения композиционного материала в зависимости от концентрации наполнителя: а – материал, наполненный техническим углеродом; б – материал, наполненный многостенными нанотрубками: ▲ – неориентированный материал; ◆ – материал, ориентированный в 8 раз

На основе представленных диаграмм растяжения были определены величины начальных модулей жесткости невытянутых и ориентированных в 8 раз образцов (рис. 5). При введении технического углерода жесткость неориентированного КМ постепенно растет до значений модуля 1,5 ГПа, что в 1,3–1,5 раз больше, чем у исходной полипропиленовой пленочной нити (рис.5а). При больших $K_{ТУ}=40\%$ наблюдается резкое уменьшение начального модуля.

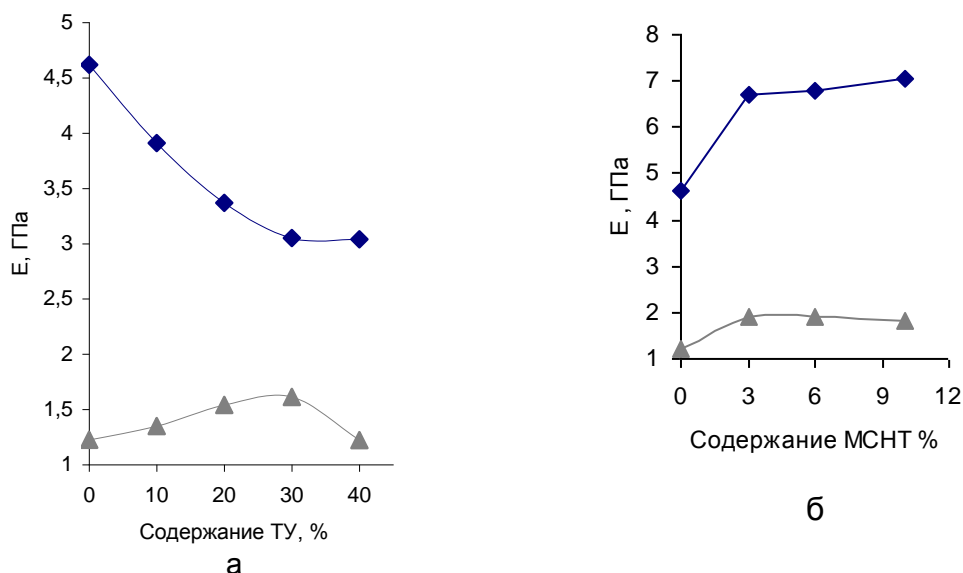


Рис. 5. Изменение начального модуля жесткости композиционного материала в зависимости от концентрации наполнителя: а – материал, наполненный техническим углеродом; б – материал, наполненный многостенными нанотрубками: ▲ – неориентированный материал; ◆ – материал, ориентированный в 8 раз

Пожалуй, наибольший интерес представляет влияние ТУ на механические характеристики пленочных нитей, вытянутых в восемь раз. Такая степень вытяжки должна способствовать получению образцов с прочностными свойствами близкими к типичным для полипропиленовых пленочных и волокнистых материалов, применяемых в промышленности. При $\lambda=8$ прочность композиционных пленочных нитей значительно увеличивается до 320 МПа при $K_{ТУ}=10\%$ (рис. 3а). При повышении $K_{ТУ}$ до 40% σ_p снижается и достигает величины около 190 МПа, что примерно в 1,7 раза ниже исходного значения для полипропилена. Введение ТУ приводит к уменьшению эластичности образцов от 40 до 15% по сравнению с неориентированными (рис. 4а). Рост степени наполнения ТУ приводит и к уменьшению начального модуля жесткости примерно в 1,5 раза для $K_{ТУ}=40\%$ относительно $K_{ТУ}=0\%$ (рис. 5а).

Таким образом, рассмотренные результаты свидетельствуют о значительном влиянии ТУ на прочностные характеристики композиционных пленочных нитей. При этом было показано, что дисперсный наполнитель в зависимости от его концентрации и степени вытяжки нити может как повышать, так и снижать уровень прочностных свойств. Важным результатом является то, что даже при наибольшей степени наполнения техническим углеродом, приводящих к значительному снижению сопротивления КМ, сохраняется приемлемый уровень механических характеристик пленочных нитей.

Далее проанализируем механические характеристики композиционных нитей, наполненных нанотрубками (рис. 3–5). Хотя в данном случае МСНТ вводились в количествах меньших, чем ТУ, заметно их существенное влияние на прочностные характеристики пленочных нитей.

Вначале рассмотрим влияние МСНТ на свойства невытянутых композиционных нитей. Введение 3% нанотрубок вызывает упрочнение нитей более чем на 40% и составляет $\sigma_p=45$ МПа (рис. 3б). Дальнейшее добавление наполнителя приводит к последовательному снижению прочности до уровня ненаполненного полимера. На рисунке 4б виден двукратный рост разрывного ϵ_p при $K_{МСНТ}=3\%$ и составляет около $\epsilon_p=200\%$. После этого, аналогично КМ с ТУ, происходит резкий спад разрывного удлинения до низких значений в районе $\epsilon_p=6-7\%$.

Приведенные результаты показывают, что многостенные нанотрубки заметно влияют и на модуль жесткости невытянутых нитей (рис. 5б). Начальный модуль этих образцов увеличивается более чем в 1,5 раза при $K_{МСНТ}=3\%$. При дальнейшем росте концентрации наполнителя его величина удерживается примерно на том же уровне.

Перейдем к результатам, полученным при испытании композиционных нитей вытянутых в восемь раз. Присутствие многостенных нанотрубок, независимо от их концентрации, практически

не повлияло на прочность данных образцов $\sigma_p=320$ МПа (рис. 3б). За исключением незначительного уменьшения, прочность композиционных пленочных нитей осталась на уровне ненаполненного полипропилена даже при введении 10% многостенных нанотрубок. Как видно из рисунка 4 б даже минимальная добавка МСНТ в количестве 3% приводит к снижению максимального удлинения нитей более чем на треть. Однако при дальнейшем увеличении $K_{МСНТ}$ величина ϵ_p не изменяется. Противоположную тенденцию демонстрирует E_0 изучаемых образцов (рис. 5б). Так при $K_{МСНТ}=3\%$ E_0 увеличивается почти в 1,5 раза. Далее по мере добавления большего количества наполнителя жесткость нитей еще немного подрастает.

Подводя итог, можно сделать заключение об общем положительном влиянии МСНТ на прочностные свойства КМ. Использование данного наполнителя позволяет заметно повысить жесткость как исходных, так и вытянутых нитей. Также все испытанные образцы сохраняли уровень прочности характерный для ненаполненного полипропилена. Разрывное удлинение, конечно, снизилось при добавлении нанотрубок в полимер, однако удалось избежать повышенной хрупкости образцов.

Проведенные исследования выявили значительное влияние наполнителей не только на электропроводящие, но и на механические характеристики композиционных полимерных материалов. При этом были обнаружены основные тенденции изменения механических свойств по мере роста концентраций углеродных наполнителей. Также было показано, что ориентационная вытяжка способна существенно изменить характер влияния наполнителя на деформационно-прочностные свойства композиционных нитей. Важным результатом является то, что подвергнутые ориентационной вытяжке пленочные нити с концентрациями наполнителя, превышающими соответствующий порог протекания, сохраняют приемлемый уровень деформационно-прочностных свойств. Более того, при использовании МСНТ выявлено сохранение прочности и значительное повышение жесткости пленочных нитей, вытянутых в восемь раз. Отметим, что именно вытянутые в восемь раз полипропиленовые нити обладают подходящим набором механических свойств для создания текстильных материалов на их основе.

Таким образом, можно сделать следующие выводы:

Получены композиционные материалы на основе полипропилена, наполненного техническим углеродом и многостенными нанотрубками.

Изучено влияние типа и концентрации наполнителя и ориентационной вытяжки на электропроводящие и механические свойства композиционного материала.

Показано, что на снижение объемного электрического сопротивления существенно влияет тип наполнителя, так порог протекания электрического тока для технического углерода располагается в

интервалах концентраций 20–30%, а для многостенных нанотрубок – в интервалах 3–6%.

Для невытянутых пленочных нитей удалось достичь достаточно низких показателей удельного сопротивления: ~30 Ом·м при 40% технического углерода, 0,1–1 Ом·м при 6–10% многостенных нанотрубок.

Обнаружено, что наполнение полипропилена техническим углеродом приводит к снижению прочности и эластичности материала с ростом концентрации наполнителя. Жесткость ориентированных образцов ($\lambda=8$) так же понижается с повышением степени наполнения техническим углеродом. Но для неориентированного композиционного материала наблюдается возрастание модуля жесткости при наполнении техническим углеродом до 30%.

Определено, что введение многостенных нанотрубок в полипропилен приводит к снижению его прочности и эластичности. Однако жесткость образцов возрастает независимо от степени вытяжки композиционного материала.

Выявлено, что для двух исследуемых типов образцов вне зависимости от их типа ориентационная вытяжка приводит к значительному снижению электропроводности пленочных нитей (на 7–10 порядков).

При наибольших использованных концентрациях двух наполнителей удельное сопротивление вытянутых пленочных нитей сохранилось на уровне достаточном ($<10^{10}$ Ом·м) для использования их в антистатических целях. При этом ориентированные композиционные материала обладают так же хорошими механическими характеристиками.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Перепёлкин К.Е. // Химические волокна. 2001. № 3. С. 3–5.
2. Гуль В.Е., Шенфиль Л.З. Электропроводящие полимерные композиции. М., 1984.
3. Weber M.E., Kamal M.R. // Polym.Comp. 1997. V. 18, N 6. P. 711.
4. Лысенко, А.А. Углеродные нанотрубки – свойства и применение: учеб. пособие к самостоятельной работе студентов специальности №280200 ФПХЭ СПбГУТД. СПб., 2005.
5. Кренцель Б., Сидорова Л. Полипропилен. Киев, 1964.
6. Кукин Г.Н., Соловьев А.Н., Кобляков А.И. Текстильное материаловедение (волокна и нити) / под ред. Г.Н. Кукина М., 1989.
7. Zhen Zhou, Shifeng Wang, Yong Zhang, Yinxi Zhang // J. of Applied Polymer Science. 2006. V. 102. P. 4823–4830.
8. Deng H., Zhang R., Bilotti E., Loos J., Peijs T. // J. of Applied Polymer Science. 2009. V. 113. P. 742–751.
9. Баланёв А.С., Цобкалло Е.С. // Дизайн. Материалы. Технология. 2009. №2 (9). С. 25–27.

10. Ebbesen T.W. // *Ann. Rev. Mater. Sci.* 1994. N 24. P. 235.
11. Ebbesen T.W. in *Carbon nanotubes: preparation and properties*, ed. T. W. Ebbesen, CRC Press, Boca Raton, 1997. P. 139.
12. Khabashesku V.N., Billups W. E., Margrave J.L. // *Acc. Chem. Res.* 2002. V. 35. P. 1087.
13. Tasis D., Tagmatarchis N., Bianco A. et al. // *Chem. Rev.* 2006. V. 106. P. 1105.
14. Qin Y., Liu L., Shi J. et al // *Chem. Mater.* 2003. V. 15. P. 3256–3260.
15. Nanocomposite fibers and films containing polyolefin and surface-modified carbon nanotubes // Pat. WO 2005/084167 A2; заявл. 03.09.04; опубл. 15.09.05.
16. Guerret-Piecourt C., Datsyuk V. // *Carbon nanotube (CNT). Polymer composites. Intern. conference. Germany. 2005.*
17. Enomoto K., Yasuhara Y. // *Carbon nanotube (CNT). Polymer composites. Intern. conference. Germany. 2005.*

В. В. Терешатов, М. А. Макарова, А. И. Слободинюк

Институт технической химии Уральского отделения РАН, г. Пермь

СВОЙСТВА ПОЛИУРЕТАНМОЧЕВИНЫ С РАЗНОРОДНЫМИ ЖЕСТКИМИ БЛОКАМИ НА ОСНОВЕ АРОМАТИЧЕСКОГО И АЛИФАТИЧЕСКОГО ДИИЗОЦИАНАТА И АРОМАТИЧЕСКОГО ДИАМИНА

Приведены результаты исследования термических, термомеханических и физико-механических свойств полиуретанмочевины на основе смесей олигодиизоцианатов, полученных взаимодействием олиготетраметиленоксиддиола с гексаметилендиизоцианатом и с 2,4-толуилендиизоцианатом. Показано, что свойства нового типа материалов нелинейно, а в ряде случаев экстремально изменяются в зависимости от соотношения разнородных гибких блоков.

Среди полиуретановых материалов наибольшее применение нашли полиуретаны блочного строения, так называемые сегментированные полиуретаны (СПУ), состоящие из чередующихся гибких и жестких блоков (сегментов). Химическое строение гибких блоков задано строением олигомеров, используемых для синтеза полиуретанов. Жесткие блоки образуются в результате реакции диизоцианата с низкомолекулярным диолом (уретановые жесткие блоки) или диамином (уретанмочевинные блоки). Для синтеза СПУ, как правило, используют индивидуальные олигодиизоцианаты (форполимеры) [1–3].

В последнее время показано, что применение смесей форполимеров переменного состава может привести к существенному расширению диапазона регулирования свойств полиуретановых эластомеров [4–5]. Сильное различие в полярности гибких и жестких блоков в СПУ приводит к их микрофазовому разделению с образованием нанодисперсных доменов жестких блоков, играющих роль специфических узлов физической сетки и усиливающего наполнителя.

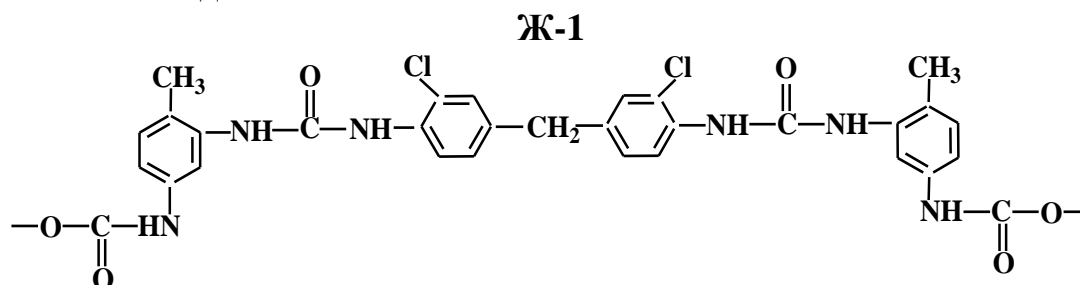
Возможно и другое построение полиуретановых материалов с разнородными жесткими, а не гибкими блоками. Исследования в этом направлении представляют существенный интерес с позиций регулирования и управления свойствами эластомеров блочного строения.

В данной работе представлены результаты исследования поведения сегментированных полиэфируретанмочевин СПУМ на основе смесей олигодиизоцианатов, полученных с использованием 2,4-толуилендиизоцианата и гексаметилендиизоцианата. Цель работы – выявление закономерностей изменения свойств СПУМ с изменением состава жестких блоков.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследовали влияние состава жестких блоков на поведение СПУМ с политетраметиленоксидными гибкими сегментами с молекулярной массой $M \approx 1000$. Для синтеза СПУМ использовали смесь форполимеров с концевыми NCO-группами: форполимера ФП-1 ($M \approx 1400$), полученного взаимодействием олиготетраметиленоксиддиола ($M \approx 1000$) с 2,4-толуиленидиизоцианата, и форполимера ФП-2 ($M \approx 1400$), полученного взаимодействием этого олигодиола с гексаметилендиизоцианатом. Диизоцианаты были взяты в двойном избытке по отношению к олигодиолу. Форполимеры и их смеси отверждали расплавом метилен-бис-*o*-хлоранилина (МОСА). Мольное отношение NCO:ОН=0.98 во всех опытах.

Компоненты реакционной массы перемешивали в течение 3 мин при 50°C и остаточном давлении в смесителе 2–4 кПа. Предварительно в тех же условиях вакуумировали смесь форполимеров в течение 40 мин. Отвержденные в течение трех суток при 90°C образцы перед испытаниями выдерживали не менее 15 суток при комнатной температуре. Полноту реакции форполимера и диамина контролировали методом ИК спектроскопии (по исчезновению полосы поглощения при волновом числе $\nu = 2265\text{см}^{-1}$). Таким образом были получены образцы СПУМ с уретан-мочевинными жесткими блоками **Ж-1**, образующимися в результате реакции форполимера ФП-1 с МОСА и жесткими блоками **Ж-2**, образующимися при взаимодействии форполимера ФП-2 с этим ароматическим диамином:



Механические характеристики: условную прочность при растяжении σ_k (максимальное напряжение, рассчитанное на начальное сечение образца), относительную критическую деформацию ε_k (деформацию при максимальном напряжении), условный модуль упругости E_{100} (напряжение при относительной деформации образца $\varepsilon = 100\%$), разрушающее напряжение (истинную прочность $f_p = \sigma_k(\varepsilon_k + 100)/100$) определяли при двух скоростях растяжения $\nu = 0.28$ и 0.06 с^{-1} и температуре $25 \pm 1^\circ\text{C}$.

Температуру стеклования T_g^s гибкой фазы СПУМ определяли на дифференциальном сканирующем калориметре фирмы «Mettler-Toledo» при скорости сканирования $0.02 \text{ град}\cdot\text{с}^{-1}$. Температуру размягчения доменов жестких блоков T_h определяли методом термомеханического анализа на установке ВИП-70 при скорости сканирования $0.05 \text{ град}\cdot\text{с}^{-1}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Свойства СПУМ исследовали при различных соотношениях разнородных уретанмочевинных жестких блоков. Значения мольной доли x_2 жестких блоков **Ж-1** в составе разнородных уретанмочевинных блоков, прочности σ_k , условного модуля E_{100} , относительной критической деформации ε_k , при двух скоростях растяжения образцов, температуры стеклования их гибкой фазы T_g^s и температуры размягчения жесткой фазы T_h приведены в таблице.

Характеристики полиуретанмочевин с индивидуальными и разнородными жесткими блоками

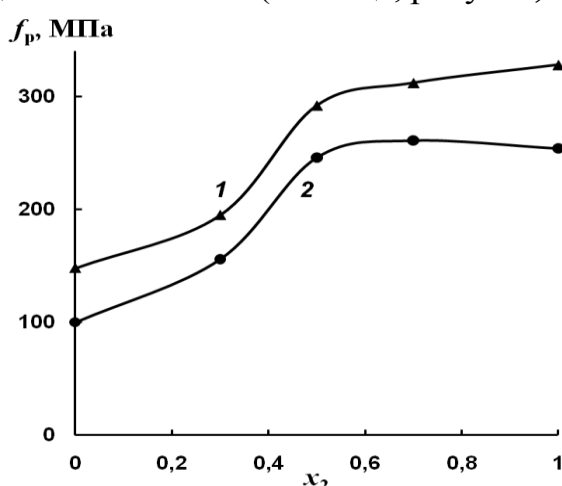
СПУМ	x_2	$\nu=0.28 \text{ с}^{-1}$			$\nu=0.06 \text{ с}^{-1}$			$T_g^s, \text{ } ^\circ\text{C}$	$T_h, \text{ } ^\circ\text{C}$
		$\sigma_k, \text{ МПа}$	$E_{100}, \text{ МПа}$	$\varepsilon, \text{ \%}$	$\sigma_k, \text{ МПа}$	$E_{100}, \text{ МПа}$	$\varepsilon, \text{ \%}$		
СПУМ-1	0	20.3	3.5	393	29.4	3.0	403	-56	197
СПУМ-2	0.3	31.2	4.2	400	37.5	3.7	420	-51	194
СПУМ-3	0.5	45.6	5.2	439	53.9	4.3	442	-48	186
СПУМ-4	0.7	47.0	7.9	456	56.8	6.7	450	-46	191
СПУМ-5	1.0	43.9	14.9	478	58.0	10.3	465	-52	199

Анализ полученных данных показывает, что компоненты смешанных жестких блоков неаддитивно влияют на свойства исследуемых СПУМ. Причем зависимость ряда характеристик от состава гибких блоков не только нелинейная, но и имеет экстремальный характер. Это, например, относится к изменению температуры стеклования гибкой фазы СПУМ T_g^s и температуры размягчения жесткой фазы T_h с изменением состава уретанмочевинных жестких блоков. Зависимости величины T_g^s и T_h имеют четко выраженный минимум при x_2 , равном 0.7 и 0.5 соответственно.

Снижение температуры стеклования гибкой фазы при переходе от СПУМ с индивидуальными жесткими сегментами **Ж-1** и **Ж-2** к материалу со смешанными жесткими блоками при одинаковых гибких сегментах не может быть ничем иным, как результатом повышения смешиваемости гибких и жестких блоков (снижением степени их микрофазового разделения). Увеличение содержания жестких блоков с высокой температурой стеклования в гибкой фазе должно приводить к повышению ее температуры стеклования T_g^s , что и наблюдается в эксперименте.

Меньшая величина температуры размягчения жесткой фазы T_h СПУМ с разнородными жесткими блоками свидетельствует о рыхлой

дефектной структуре этой фазы. Обращает на себя внимание тот факт, что высокие прочностные характеристики эластомера при заданной скорости его растяжения наблюдаются при $x_2 \geq 0.5$. Причем слабо выраженная экстремальная зависимость от мольной доли x_2 уретанмочевинных блоков **Ж-1** наблюдается как для условной σ_k , так и для истинной f_p прочности СПУМ при скорости растяжения $\nu = 0.28 \text{ с}^{-1}$ (таблица, рисунок, кривая 2). При меньшей скорости деформирования ($\nu = 0.06 \text{ с}^{-1}$) значения σ_k и f_p СПУМ ($x_2 = 0.7$) мало отличаются от прочностных характеристик эластомера с одинаковыми жесткими блоками **Ж-1** при образующимися при реакции ароматического диизоцианата с МОСА (таблица, рисунок, кривая 1).



Зависимость истинной прочности СПУМ от мольной доли x_2 уретанмочевинных сегментов **Ж-1** в составе жестких блоков при скорости растяжения $0,06$ (1) и $0,28 \text{ с}^{-1}$ (2)

Сложная зависимость прочностных характеристик СПУМ от состава жестких блоков, включая их интенсивное изменение в интервале x_2 от 0 до 0.5, может быть результатом одновременного влияния на величину прочности нескольких факторов. Согласно работам [3; 6] можно выделить следующие факторы, определяющие прочность рассматриваемых материалов: микрофазовое разделение гибких и жестких блоков, межцепное взаимодействие в гибкой фазе, ориентация полимерных цепей на последней стадии деформирования полимера.

При некотором снижении степени микрофазового разделения гибких и жестких блоков уменьшается в материале содержание жесткой нанодисперсной фазы — усиливающего наполнителя, но при этом возрастает межцепное взаимодействие в гибкой фазе за счет содержания растворенных в ней полярных жестких блоков. В процессе растяжения при больших деформациях полимера возможны пластическая деформация жестких доменов, ориентация жестких блоков по направлению растяжения, частичное разрушение доменной структуры эластомера.

Наибольшие прочностные характеристики материала реализуются при некотором оптимальном соотношении усиливающего наполнителя и межцепного взаимодействия в сегментированном эластомере. Наложение

различных факторов и приводит к сложному характеру влияния разнородных жестких блоков на прочностные свойства СПУМ. С практической точки зрения важно, что высокие прочностные характеристики новых материалов реализуются при значительном снижении модуля упругости E_{100} (более чем в 2 раза), что принципиально важно для обеспечения работоспособности изделий из этих материалов при существенных деформациях, например, в условиях циклического нагружения.

Таким образом, можно сделать следующие выводы:

1. Впервые синтезированы сегментированные полиэфируретанмочевины с разнородными жесткими блоками, образующимися при реакции алифатического и ароматического диизоцианата с метилен-бис-о-хлоранилином.

2. Изучено влияние состава жестких уретанмочевинных блоков на термические, термомеханические и физико-механические свойства полиуретанмочевины с политетраметиленоксидными гибкими сегментами. Обнаружено неаддитивное влияние разнородных жестких блоков на свойства эластомера, в том числе экстремальное изменение температуры стеклования гибкой фазы и температуры размягчения жесткой фазы полимеров с изменением состава гибких блоков.

3. Дано непротиворечивое объяснение нелинейной зависимости прочности новых материалов от соотношения разных жестких блоков. Для практического использования рекомендованы композиции, содержащие равное количество разных жестких блоков. Условный модуль упругости материала со смешанными жесткими блоками значительно меньше модуля упругости полиуретанмочевины с индивидуальными жесткими сегментами, что важно для обеспечения работоспособности изделий в условиях циклического нагружения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, администрации Пермского края (проекты 10-03-00009, 10-03-96000) и программы ОХНМ РАН (проект «Молекулярный дизайн наноструктурированных полимерных систем с гибридной дисперсной фазой на основе олигомеров и их смесей»).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Redman R.P. Developments in Polyurethane-1. London, 1978.
2. Любартович С.А., Морозов Ю.Л., Третьяков О.Б. Реакционное формование полиуретанов. М., 1990.
3. Petrovic Z.S., Ferguson J. // J. Polym. Sci. 1991. V. 16. P. 695.
4. Терешатов В.В., Терешатова Э.Н., Макарова М.А., Терешатов С.В. // Высомолек. соед. 2002. Т. 44А, №3. С.443–451.
5. Терешатов В.В., Стрельников В.Н., Макарова М.А., Сеничев В.Ю., Волкова Е.Р. // Журнал прикладной химии. 2010. Т. 83, вып. 8. С. 1274.
6. Speckhard T.A., Cooper S.L. // Rubber Chem. and Tech. 1986. V.59, N3. P. 405.

УДК 678.664:538.956:535.375:541.49:546.661

Е. В. Лобко¹, Н. В. Козак¹, С. Б. Мешкова², З. М. Топилова², В. В. Клепко¹,
Ю. П. Гомза¹, С. Д. Несин¹

¹Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины, г. Киев

²Физико-химический институт им. А. В. Богатского НАН Украины, г. Киев

ВЛИЯНИЕ ТОПОЛОГИИ ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЫ НА СВОЙСТВА СЕГМЕНТИРОВАННЫХ ЕВРОПИЙСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИУРЕТАНОВ

Люминесцентным методом показано наличие интенсивной люминесценции европийсодержащих полиуретанов в красной области спектра, которая зависит от топологии (линейные или сетчатые) полиуретанов и процентного содержания в них комплекса европия (3+). Согласно данным широкоуговой рентгенографии, как сшитые, так и линейные европийсодержащие полиуретаны являются аморфными системами, однако наблюдается различное влияние введения комплексов европия на характер ближнего упорядочения в пространственном размещении фрагментов макроцепей для систем разной топологии. Методом малоуговой рентгенографии оценена микрогетерогенность линейных и сетчатых систем и установлено наличие периодичности в чередовании гибких и жестких блоков полиуретана с Брегговским периодом от 3,1 до 3,7 нм. Величина среднего квадрата флуктуации электронной плотности для сетчатых полиуретанов на порядок превышает ее величину для линейных систем.

Иммобилизация *in situ* малых количеств координационных соединений металлов в органическом полимере может сопровождаться значительными изменениями его структуры и проявлением новых свойств [1; 2]. Органические полимерные соединения являются природными наногетерогенными системами [2; 3], введение в них наноразмерных активных центров структурирования сопровождается изменением характера ближней упорядоченности и микрогетерогенного строения полимерной матрицы, что может существенно повлиять на свойства системы даже при малом содержании ионов металла (менее 0,5 %) [4; 5].

В данной работе исследованы линейные и сетчатые полиуретаны (ЛПУ и СПУ), модифицированные хелатным комплексом 4f-металла – трет-бутил-фторпропил-2,4-дионатом европия (3+) (Eu(fod)₃).

Сегментированные европийсодержащие ЛПУ и СПУ были получены реакционным формованием при взаимодействии форполимера (на основе полиоксипропиленгликоля (ММ=1000) и толуилендиизоцианата (2,4-/2,6-изомеры = 80/20) с удлинителем диэтиленгликолем (в случае ЛПУ) или сшивателем триметилпропаном (в случае СПУ). В реакционную смесь Eu(fod)₃ вводили в виде 0,5; 1; 3 и 5% раствора в дихлорометане. Схема образования сетчатых европийсодержащих ПУ описана в [6].

Спектры люминесценции СПУ и ЛПУ регистрировали с использованием спектрометра СДЛ-1 (ЛОМО, С.-Петербург), в котором источником возбуждения служит Hg-лампа ДРШ-250. Для выделения

наиболее интенсивной линии ртути (365 нм) был использован светофильтр УФС-2.

Исследование ближней упорядоченности в пространственном размещении фрагментов макроцепей, синтезированных ЛПУ и СПУ, выполняли методом широкоугольного рассеяния рентгеновских лучей (ШУРРЛ) при помощи рентгеновского дифрактометра ДРОН-4-07, рентгенооптическая схема которого выполнена по методу Дебая–Шеррера. Расстояние между молекулярными слоями (d) рассчитывали по уравнению Брегга: $d = n\lambda / 2\sin\theta_m$ [7].

Микрогетерогенную структуру ПУ исследовали методом малоуглового рассеяния рентгеновских лучей (МУРРЛ) при помощи малоугловой рентгеновской камеры КРМ-1, щелевая коллимация которой удовлетворяла условию бесконечной высоты первичного пучка излучения [8]. Все рентгеноструктурные исследования приводили в $\text{CuK}\alpha$ излучении, монохроматизированном Ni-фильтром.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Спектры люминесценции европийсодержащих ЛПУ и СПУ представлены на рис. 1 и 2.

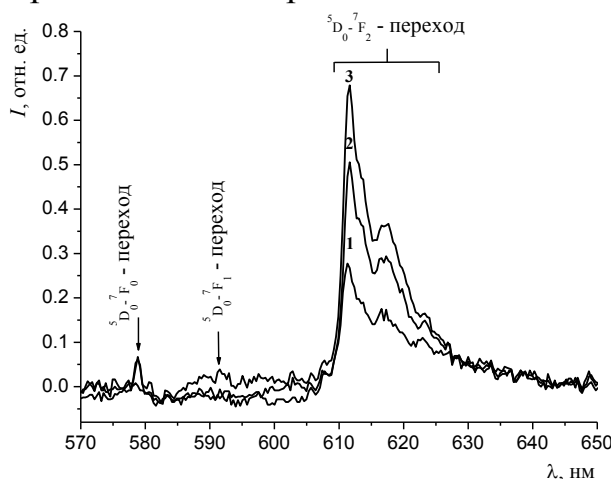


Рис. 1. Спектры люминесценции ЛПУ с 0,5 (1), 1 (2) и 5% (3) $\text{Eu}(\text{fod})_3$ ($\lambda_{\text{возб.}} = 365$ нм)

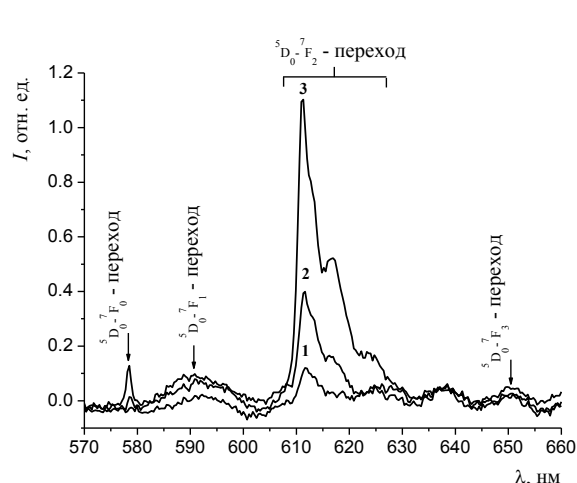


Рис. 2. Спектры люминесценции СПУ с 0,5 (1), 1 (2) и 5% (3) $\text{Eu}(\text{fod})_3$ ($\lambda_{\text{возб.}} = 365$ нм)

Как видно из рис. 1 и 2, пленки ЛПУ и СПУ, модифицированные комплексом европия с разным процентным содержанием, характеризуются интенсивной люминесценцией в красной области спектра.

Красная люминесценция пленок европийсодержащих ПУ при их экспонировании в ультрафиолетовом излучении ($\lambda_{\text{возб.}} = 365$ нм) наблюдается в области 570–660 нм. Люминесценция СПУ-Еу более интенсивна, чем ЛПУ с тем же содержанием модификатора. При этом

следует отметить, что интенсивность люминесценции изолированного комплекса (твердый порошкообразный образец) существенно ниже, чем в полимерной матрице.

В спектрах люминесценции как ЛПУ, так и СПУ наблюдаются максимумы при 580 нм (переход $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$), 590 нм (переход $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$) и 612, 617, 623 нм (переход $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$). Отличием спектров люминесценции СПУ-Eu от спектров ЛПУ-Eu является наличие максимума при 650 нм (переход $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$).

Согласно данным [9–11] спектры люминесценции $\text{Eu}(\text{fod})_3$ в растворах характеризуются наличием максимумов, которые отвечают $^5D_0 \rightarrow ^7F_j$ ($j=0,1,2,3$) - переходам, с четкой структурой, что не наблюдается на спектрах ПУ-Eu. Диффузную структуру спектров ПУ-Eu можно объяснить искажением геометрии хелата европия в ПУ вследствие формирования комплексов – металл–полимер – и стерическими ограничениями, созданными макролигандами [12].

Интенсивность люминесценции возрастает с увеличением содержания модификатора в ПУ. Самая интенсивная люминесценция наблюдается для пленок СПУ+5% Eu и ЛПУ+5% Eu. При этом, согласно полученным результатам, интенсивность люминесценции СПУ и ЛПУ, модифицированных комплексом европия (3+), по-разному зависит от содержания модификатора. Так, значения интенсивности люминесценции $\text{Eu}(3+)$ в максимуме ($\lambda = 612$ нм) полосы, соответствующей сверхчувствительному переходу $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, для ЛПУ, содержащего 0,5, 1 и 5% $\text{Eu}(\text{fod})_3$, соотносятся как 1:1,8:2,4, а в случае СПУ – как 1:3,3:9,2 (ближе к линейной зависимости). Наблюдаемый эффект можно связать со структурными изменениями в полиуретане вследствие иммобилизации в них координационных комплексов европия. Благодаря своей способности к специфическому взаимодействию с функциональными группами макромолекул такие соединения могут выступать центрами структурирования полимера на наноуровне.

На рис. 3 – 4 и 5 – 6 приведены дифрактограммы ШУРРЛ и МУРРЛ, соответственно. В табл. 1 приведены структурные параметры линейных и сетчатых полиуретанов, рассчитанные из данных ШУРРЛ. Параметры микрогетерогенной структуры ЛПУ и СПУ представлены в табл. 2.

Профили интенсивности широкоугольного рассеяния рентгеновских лучей исходных и металлосодержащих линейных (рис. 3) и сетчатых (рис. 4) ПУ характеризуются наличием диффузного максимума, что свидетельствует об аморфной структуре изученных полимерных систем. Для систем ЛПУ положение дифракционного максимума (2θ) находится при 20° , что соответствует Брегговскому периоду (d) 0,44 нм и практически не зависит от содержания комплекса металла. Для систем СПУ наблюдается смещение угла рассеяния рентгеновских лучей в

малоугловую область. Бреговский период (d) возрастает до 0,46 нм с ростом процентного содержания модификатора (табл. 1).

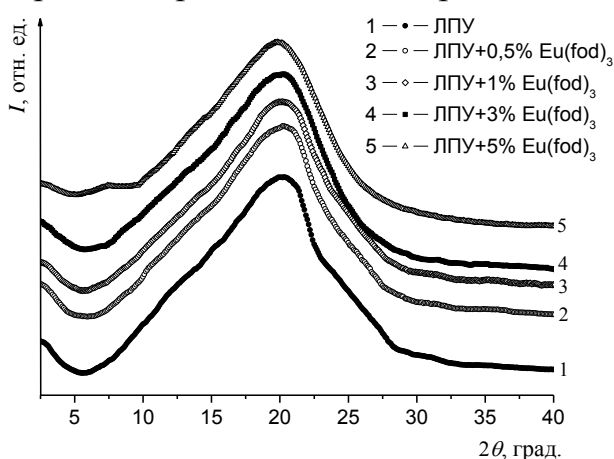


Рис. 3. Широкоугольные рентгеновские дифрактограммы исходного ЛПУ (1) и ЛПУ, модифицированных 0,5 (2), 1 (3), 3 (4) и 5% (5) $\text{Eu}(\text{fod})_3$

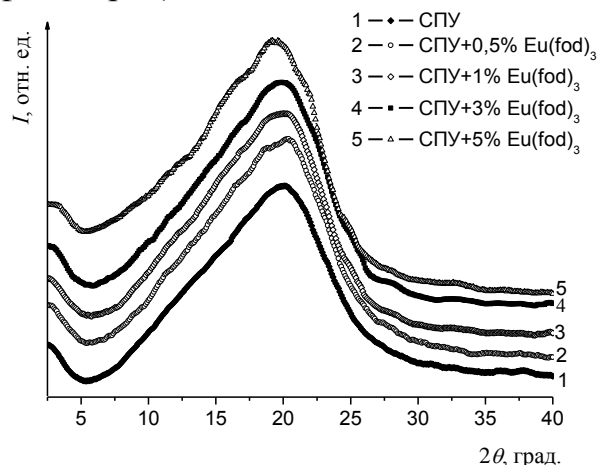


Рис. 4. Широкоугольные рентгеновские дифрактограммы исходного СПУ (1) и СПУ, модифицированных 0,5 (2), 1 (3), 3 (4) и 5% (5) $\text{Eu}(\text{fod})_3$

Таблица 1. Структурные параметры линейных и сетчатых ПУ

Система	2θ , град.	d , нм
ЛПУ, ЛПУ+0,5(1;3;5)% $\text{Eu}(\text{fod})_3$	20	0,44
СПУ	20	0,44
СПУ+0,5% $\text{Eu}(\text{fod})_3$	20	0,44
СПУ+1% $\text{Eu}(\text{fod})_3$	19,9	0,45
СПУ+3% $\text{Eu}(\text{fod})_3$	19,9	0,45
СПУ+5% $\text{Eu}(\text{fod})_3$	19,4	0,46

На малоугловых рентгеновских дифрактограммах (рис. 5 и 6) модификация ПУ β -дикетонатом $\text{Eu}(3+)$ ведет к появлению интерференционного максимума диффузного типа с положением (q_m) от 1,7 до 2,0 nm^{-1} . Это свидетельствует о наличии периодичности в пространственном размещении однотипных по электронной плотности областей микрогетерогенной структуры полимера с Бреговским периодом (D) в интервале от 3,7 до 3,1 нм.

Из табл. 2 видно, что величина среднего квадрата флуктуации электронной плотности ($\Delta\rho^2$) на порядок выше для СПУ, чем для ЛПУ. При этом для обеих систем наблюдается увеличение $\Delta\rho^2$ с возрастанием процентного содержания модификатора.

Анализируя полученные рентгеноструктурные параметры, можно связать структуру и свойства данных систем. Как было показано ранее [6], комплексообразование хелата европия с полимером сопровождается концентрированием жестких (уретансодержащих ароматических) фрагментов макроцепей вблизи металла.

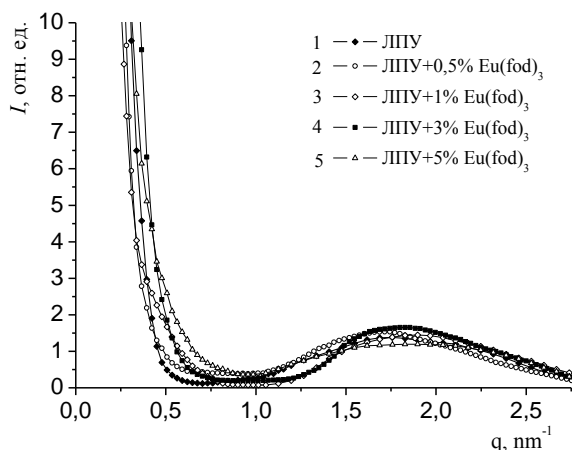


Рис. 5. МУРРЛ профили ЛПУ (1), ЛПУ–0,5% Eu (2), ЛПУ–1% Eu (3), ЛПУ–3% Eu (4) и ЛПУ–5% Eu (5)

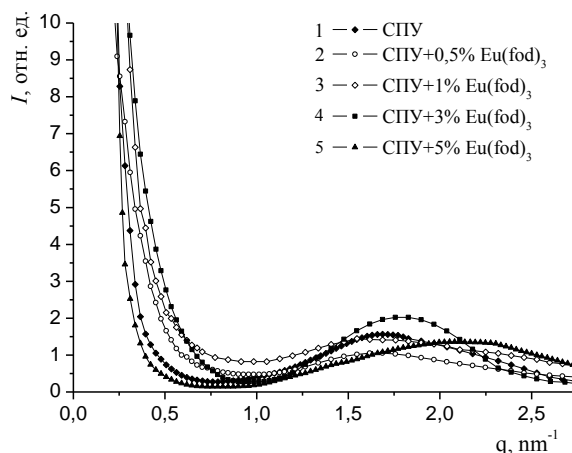


Рис. 6. МУРРЛ профили СПУ (1), СПУ–0,5% Eu (2), СПУ–1% Eu (3), СПУ–3% Eu (4) и СПУ–5% Eu (5)

Таблица 2. Параметры микрогетерогенной структуры исходных и европийсодержащих линейных и сетчатых ПУ

Система ЛПУ + % Eu(fod) ₃	q_m , нм ⁻¹	d , нм	$\Delta\rho^2 \cdot 10^{-10}$, е ² /нм ⁶	Система СПУ + % Eu(fod) ₃	q_m , нм ⁻¹	d , нм	$\Delta\rho^2 \cdot 10^{-10}$, е ² /нм ⁶
ЛПУ	1.7	3.7	1.5	СПУ	1.7	3.7	13
ЛПУ–0.5%	1.7	3.7	1.3	СПУ–0.5%	1.7	3.7	10
ЛПУ–1%	1.9	3.3	1.4	СПУ–1%	1.76	3.6	15
ЛПУ–3%	1.8	3.5	1.7	СПУ–3%	1.76	3.6	12
ЛПУ–5%	1.9	3.4	2.1	СПУ–5%	2.0	3.1	22

Вследствие квазиароматического строения хелатных колец $\text{Eu}(\text{fod})_3$ образование комплексов между ними и ароматическими фрагментами макроцепей повышает эффективность передачи возбуждения от матрицы к иону европия, что и наблюдается при введении $\text{Eu}(\text{fod})_3$ в полимер. Данные о существенно более высоком уровне гетерогенности СПУ могут указывать на возросшую концентрацию электронной плотности вблизи центров структурирования и согласуются с большей интенсивностью люминесценции европия в сшитых системах.

Таким образом, полимерные системы на основе линейных и сетчатых ПУ, модифицированных различным количеством комплекса европия (3+), имеют аморфную структуру и характеризуются микрогетерогенностью. Период чередования гибких и жестких блоков ПУ изменяется в интервале от 3,7 до 3,1 нм.

Европийсодержащие ПУ имеют интенсивную люминесценцию в красной области спектра. Люминесцентные свойства данных систем изменяются в зависимости от топологии (ЛПУ и СПУ) полимера и

содержания модификатора. Зависимость интенсивности люминесценции ПУ от содержания модификатора имеет разный характер, в случае СПУ – близкий к линейному, что дает возможность прогнозировать спектрально-люминесцентные свойства данных систем.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nizelskii Yu., Kozak N. // *Macromolecular Sci. Part B: Phys.* 2006. V. 46. P. 97–110.
2. Низельский Ю.Н., Штомпель В.И., Козак Н.В., Мних Н.В. // Док. НАН Украины. 2005. № 10. С. 142–148.
3. Малиновский В.К. // ФТТ. 1999. Т. 41, № 5. С. 805–808.
4. Huck W.T.S. // *Int. J. Nanotechnology.* 2004. V. 1, № 1-2. P. 119–129.
5. Kozak N., Nizelskii Yu., Mnikh N., Shtompel V., Grischuk O. // *Macromolecular Symposia.* 2006. V. 243. P. 243–262.
6. Лобко Е.В., Фоменко А.А., Козак Н.В., Клепко В.В // *Физико-химия полимеров.* Тверь, 2010. Вып. 16. С. 48–52.
7. Штомпель В.И., Керча Ю.Ю. Структура линейных полиуретанов. Киев, 2008.
8. Kratky O., Pilz I., Schmitz P.J. // *J. Colloid Interface Sci.* 1966. V. 21, N 1. P. 24.
9. Пунтус Л.Н., Золин В.Ф., Кудряшова В.А. и др. // *Физика тв. тела.* 2002. Т. 44, № 8. С. 1380–1384.
10. Полуэктов Н.С., Кононенко Л.И., Ефрюшина Н.П., Бельтюкова С.В. *Спектрометрические и люминесцентные методы определения лантаноидов.* Киев, 1989.
11. Kozak N.V., Lobko E.V., Meshkova S.B. // 10th International conference on chemistry and physical chemistry of oligomers. Volgograd, 2009. P. 76.
12. Basu B.B.J., Vasantharajan N. // *J. Luminesc.* 2008. V. 128. P. 1701–1708.

УДК 544.032.52

А. Ю. Данилов¹, С. Д. Хижняк¹, И. В. Платонова², С. Г. Казарян³,
П. М. Пахомов¹

¹ Тверской государственный университет

² Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

³ Imperial College, London

ИЗУЧЕНИЕ МОРФОЛОГИИ ПОЛИМЕРНОГО КОМПОЗИТА МЕТОДОМ ИК СПЕКТРОСКОПИИ

С помощью метода Фурье ИК спектроскопии исследованы матрица, полученная растворным методом из смеси полимеров поливинилиденфторида (ПВДФ) и полиамидбензимидазола (ПАБИ) в соотношении 1:1, и композит на её основе с пьезокерамикой НЦТС-1 в качестве наполнителя, обладающего высокими термическими и сегнетоэлектрическими свойствами. Показано, что ПВДФ в данной матрице кристаллизуется с образованием полярной β -фазы, что придает ей повышенные пьезоэлектрические свойства. Распределение частиц в полимерной матрице по размерам, определенное методами оптической микроскопии и ИК спектроскопии, показало хорошее соответствие.

Разработка новых композиционных материалов с необходимым комплексом свойств является актуальной задачей. Одним из таких видов материалов являются композиты на основе полимерных смесей и неорганических наполнителей. Важной характеристикой при создании полимерных композитов, от которой зависит весь комплекс свойств, является распределение частиц наполнителя по размерам в полимерной матрице.

Повышенное внимание исследователей привлекают полимерные композиты с пьезокерамикой в связи с наличием у таких материалов высокоэластичных и пьезоэлектрических свойств, а также несложный процесс их получения [1; 2]. Особый интерес при выборе матрицы композита вызывают различного рода полимерные смеси. В результате смешения полимеров мы можем получить материал с комплексом необходимых свойств (термических, механических, электрических и др.) отличающихся от свойств исходных полимеров.

Для оценки распределения частиц наполнителя в полимерной матрице по размерам, как правило, используют микроскопические методы. Однако для получения информации в объеме матрицы с помощью просвечивающей электронной микроскопии требуются тонкие образцы, а с помощью сканирующей электронной микроскопии можно исследовать только поверхность образца.

Сравнительно недавно появившийся метод ИК спектроскопии в режиме Image [3] позволяет решить указанную проблему. Объединение ИК спектроскопии с микроскопом позволило получать информацию о строении полимерных композитов (химическом составе вещества,

пространственном распределении различных компонентов, их размерах в 2D и 3D изображениях). Кроме того, распределение частиц наполнителя по размерам в полимерной матрице можно оценивать и с помощью обычного метода ИК спектроскопии, анализируя упруго рассеянный свет от частиц наполнителя [4].

Особый интерес для исследования с помощью спектроскопических методов представляют полученные нами [5] полимерные композиты на основе матрицы из смеси полимеров поливинилиденфторида (ПВДФ), полиамидбензимидазола (ПАБИ) и сегнетоэлектрика НЦТС-1 в качестве наполнителя. Данный композит обладает высокими сегнетоэлектрическими и термическими свойствами. Поэтому целью данной работы является изучение морфологии указанного полимерного композита с помощью метода ИК спектроскопии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для приготовления полимерной матрицы использовали поливинилиденфторид (ПВДФ) марки Ф-2М в виде порошка, синтезированный на Охтинском производственном объединении «Пластполимер» г. С.-Петербурга, и раствор полиамидбензимидазола (ПАБИ) в диметилацетамиде (ДМАА) с концентрацией полимера 3,75%. В качестве наполнителя в полимерную матрицу вносили порошок пьезокерамики ниобата–цирконата–титаната свинца (НЦТС-1) производства ОАО «Элпа» (г. Москва).

Для изготовления полимерных композитов применялся метод формования из раствора. Гомогенный полимерный раствор, представляющий смесь ПВДФ и ПАБИ (в соотношении 1:1) в общем растворителе ДМАА, выливали тонким слоем на стекло и помещали в сушильный шкаф, где его выдерживали в течение 1,5 – 2,0 ч при температуре 140⁰С до постоянной массы пленки. Толщина пленочных образцов составляла 30 – 70 мкм.

Анализ химического строения и пространственного распределения частиц наполнителя для полученных пленочных образцов осуществляли методом Фурье-ИК спектроскопии на спектрометре «Equinox 55» и ИК микроскопе «Hyperion-3000» фирмы «Bruker». С помощью методики, приведенной в работе [4], определяли распределение частиц наполнителя по размерам. Распределение частиц наполнителя на поверхности пленки оценивали с помощью метода оптической микроскопии, используя программу Image Pro.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как правило [6], при кристаллизации ПВДФ из раствора образуется неполярная α -фаза, которая не представляет особого интереса в связи с отсутствием у пленки сегнетоэлектрических свойств. Анализ пленочных

образцов показал (рис. 1), что у матрицы на основе смеси полимеров проявляются полосы поглощения с максимумами 1273, 840 и 510 см^{-1} , которые характерны для полярной кристаллической β -фазы [7]. В ИК спектре так же присутствуют полосы поглощения, характерные для ПАБИ: 840, 1017, 1117 и 1255 см^{-1} . Вероятно, из-за того, что макромолекулы ПАБИ обладают существенно более высокой жесткостью цепей по сравнению с ПВДФ, кристаллизация в полимерной смеси вызывает ориентацию макромолекул ПВДФ и образование кристаллической полярной β -фазы.

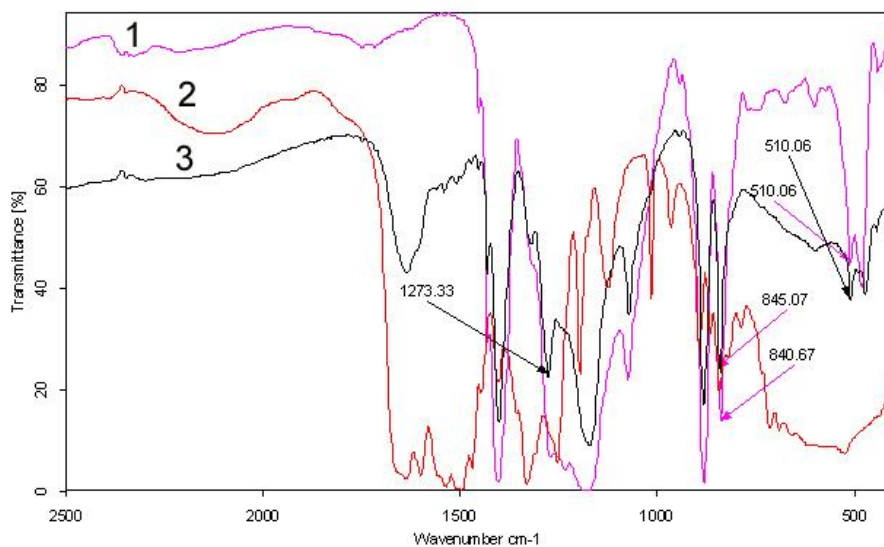


Рис.1. ИК спектры пропускания пленок: ПВДФ (1), ПАБИ (2), ПАБИ+ПВДФ (3)

Полимерные пленки проявляют различный рассеивающий эффект, который обусловлен присутствием пор в пленках, которые часто возникают при их получении из раствора. В соответствии с методикой, приведенной в [4], были рассчитаны распределения пор по размерам, представленные на рис. 2, которые демонстрируют, что их средний диаметр имеет микронный диапазон (1–3 мкм).

Image метод в ИК спектроскопии в полной мере способен охарактеризовать химический состав и морфологию полимерных смесей. Спектр, полученный в режиме Image и представленный на рис. 3а, дает визуальное представление о пространственном распределении компонентов в образце. Красный цвет соответствует ПАБИ, а голубой – ПВДФ (рис. 3б).

На основе исследованных полимерных матриц были получены пленочные композиционные материалы с 30% содержанием пьезокерамики НЦТС-1, 3D ИК спектры которых представлены на рис. 4. Цветовая шкала, расположенная в правой части рисунка, дает информацию о химическом составе образца. Числа на шкале соответствуют концентрации определенных химических групп, полученной из интегрированных спектров поглощения, т.е. они пропорциональны концентрации определенных веществ в образце.

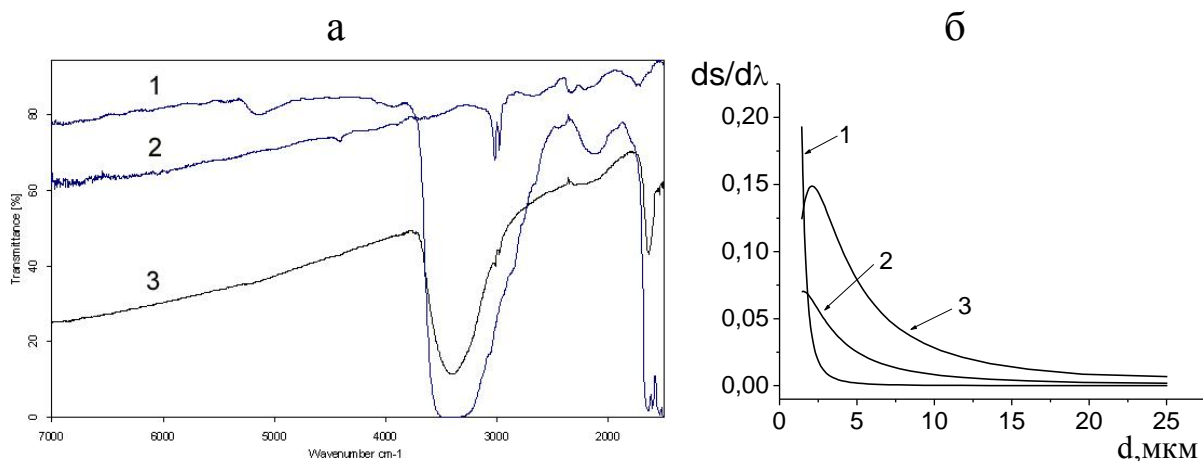


Рис. 2. а – ИК спектры пленок ПАБИ (1), ПВДФ (2), ПАБИ+ПВДФ (3); б – распределение частиц по размерам в пленках: ПАБИ (1), ПВДФ (2), ПАБИ+ПВДФ (3)

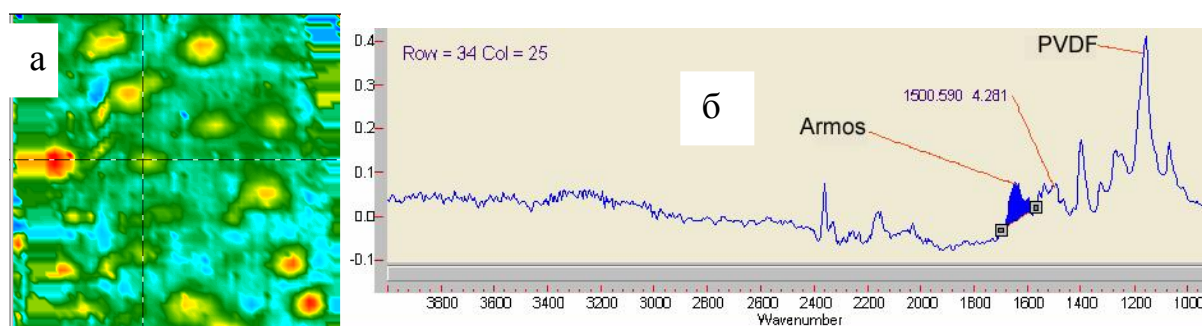


Рис. 3. а – 2D ИК спектр пленки полимерной матрицы ПВДФ+ПАБИ состава 1:1 в области $1700\text{--}1570\text{ см}^{-1}$, б – НПО спектр пленки матрицы

На рис. 4 прослеживается распределение частиц пьезокерамики в полимерной матрице, которым соответствует красный цвет. Видно, что в матрице на основе ПВДФ (рис. 4б) частицы пьезокерамики распределены равномерно по всему объему, в то же время в пленке ПАБИ (рис. 4а) такое равномерное распределение не наблюдается. Скорее всего это связано с различной агрегацией частиц внутри полимерных пленок, имеющих разную химическую природу. На рис. 4в представлен 3D ИК спектр пленки трехкомпонентного полимерного композиционного материала, из которого легко проследить за взаимным распределением компонентов и их концентрацией. На основе полученных данных можно утверждать, что анализируемые полимеры хорошо смешиваются в общем растворителе, что создает возможность для получения новых композиционных материалов на основе данной матрицы. Рис. 4 также отчетливо демонстрирует сегрегацию компонентов в смеси полимера. Исходя из этого получено визуальное представление о морфологии полимерной матрицы и композиционного материала на ее основе.

Поверхность пленки композиционного материала с 30% содержанием НЦТС-1 на основе матрицы ПВДФ+ПАБИ состава 1:1 для сравнения проанализировали методом оптической микроскопии (рис. 5).

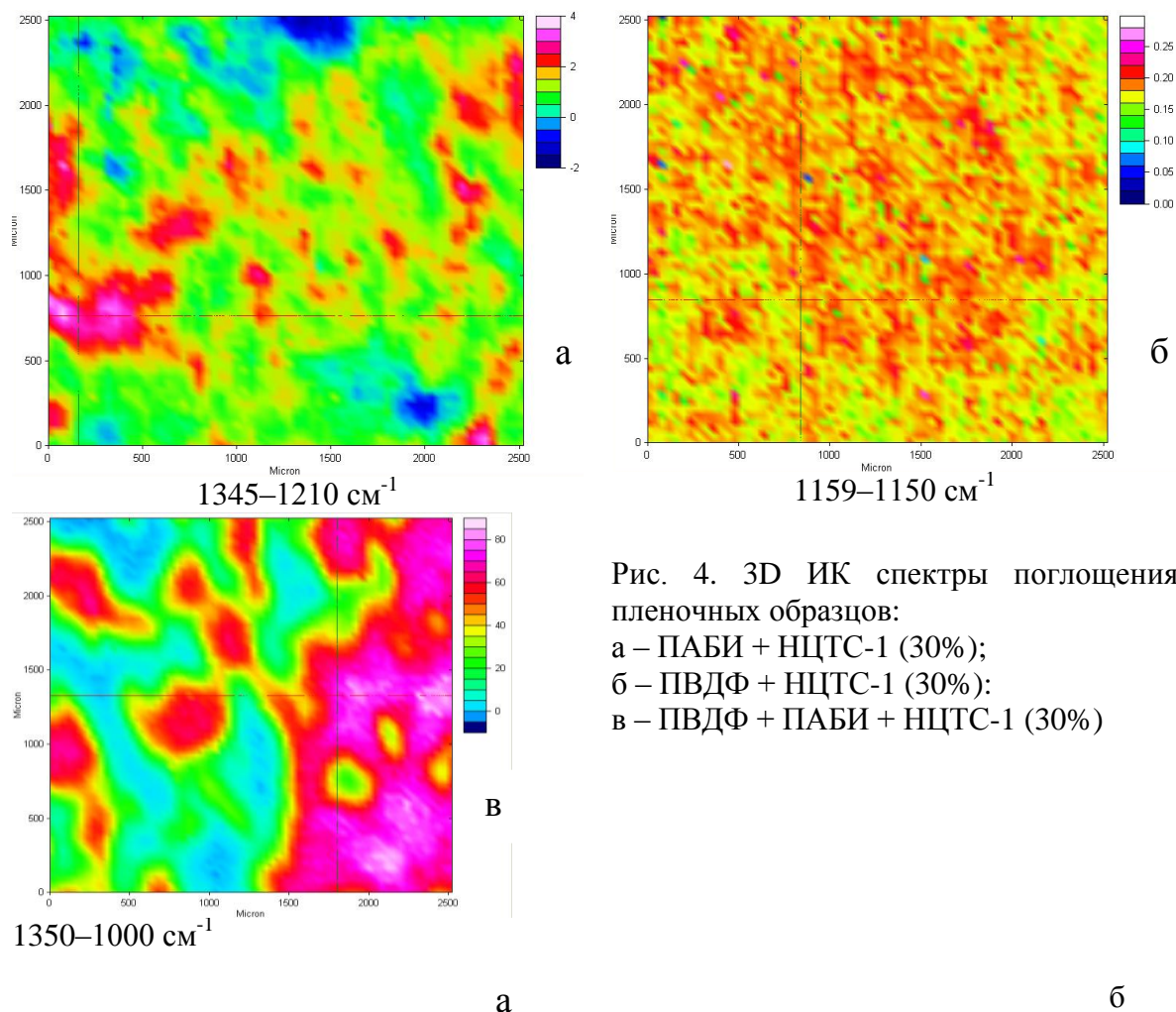


Рис. 4. 3D ИК спектры поглощения пленочных образцов:

а – ПАБИ + НЦТС-1 (30%);

б – ПВДФ + НЦТС-1 (30%);

в – ПВДФ + ПАБИ + НЦТС-1 (30%)

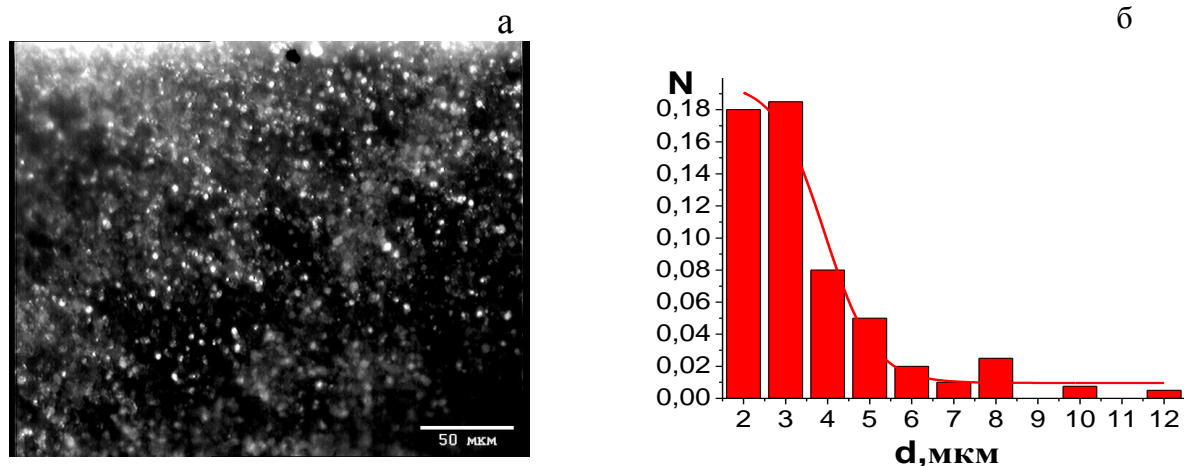


Рис. 5. а – Микрофотография пленки композиционного материала на основе матрицы ПВДФ+ПАБИ (состав – 1:1) с 30% содержанием НЦТС-1; б – распределение частиц по размерам в данном образце

Из данных рис. 5б с помощью программы Image Pro было рассчитано распределение частиц наполнителя по размерам, при этом средний размер частиц составил ~ 3 мкм. Полученные результаты о размере частиц наполнителя в композиционном материале с помощью различных методов анализа продемонстрировали неплохое совпадение.

Проведенное исследование спектральными и микроскопическими методами позволило охарактеризовать морфологию пленочных композитов, от которой существенно зависят физико-химические свойства материала. В дальнейшем предполагается подобрать соотношение полимеров в матрице, тип и концентрацию наполнителя для создания наполненных полимерных материалов с уникальными свойствами. Для анализа их морфологии удобно использовать метод ИК спектроскопии в различных режимах (например, НПВО, Image).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кочервинский В.В. // Успехи химии. 1999. Т. 68, № 10. С. 904.
2. Branciforti M.C., Sencadas V., Lanceros-Mendez S., Gregorio R. // J. Polym. Sci. Part B: Polymer Physics. 2007. V. 45. P. 2793.
3. Gupper A., Chan K.L.A, Kazarian S.G. // Macromolecules. 2004. V. 37. P. 6498.
4. Хижняк С.Д., Маланин М.Н., Eichhorn K.-J., Пахомов П.М. // Высокомолек. соед. 2008. Т. 50Б, № 6. С.1116.
5. Данилов А.Ю., Малышкина О.В., Платонова И.В., Пахомов П.М. // ЖПХ. 2010. Т. 83, Вып. 9. С. 1577.
6. Лушейкин Г.А. // Физика твердого тела. 2006. Т. 46. С. 963.
7. Купцов А.Х., Жижин Г.Н. Фурье-КР и Фурье-ИК спектры полимеров. М., 2001.

УДК 541.64:539.3

А. В. Волков^{*}, М. А. Москвина^{*}, А. А. Тунян^{**}, В. В. Полянская^{**},
А. Л. Волынский^{*}

^{*} Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

^{**} Московский педагогический государственный университет

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ С НАНОФАЗОЙ ДВУОКИСИ ТИТАНА, ПОЛУЧЕННЫХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЯВЛЕНИЯ КРЕЙЗИНГА

Разработан метод получения (впервые с использованием явления крейзинга) полимерных композиций с нанофазой двуокиси титана. Морфология неорганической нанофазы представляет собой разветвленную сетку $TiOTi$ ассоциатов, содержащую аморфные наночастицы TiO_2 размером 1–2 нм.

В последнее время пристальное внимание привлекают к себе системы, содержащие нанофазу двуокиси титана (TiO_2 – широкозонный полупроводник n-типа). Связано это с многообещающей перспективой его практического использования. Все возможные варианты практического применения таких систем обусловлены фотофизическими свойствами двуокиси титана [1–3]. Необходимо выделить два основных направления практического использования систем на основе TiO_2 : создание фотовольтаических модулей (солнечных PV-ячеек) для утилизации солнечной энергии [1] и направление, связанное с фотокатализом [3]. Фотокаталитическое разложение органических соединений протекает с образованием главным образом CO_2 , H_2O и HCl . Использование таких фотокаталитических процессов перспективно для очистки сточных и промышленных вод, газовой среды от токсичных загрязнений органического происхождения. В настоящее время ведутся интенсивные исследования по созданию пленочных полимерных композиций с нанофазой TiO_2 [1], которые имеют ряд существенных преимуществ (гибкие модули большой площади с хорошими механическими свойствами) по сравнению с жестким вариантом. Недостатком обычно используемого метода получения рабочих элементов на основе TiO_2 с применением непористых полимерных подложек (например, ПЭТФ) является слабая адгезия порошка нанофазы к такой подложке. Усиление адгезии неорганического компонента к полимерной матрице в общем случае можно ожидать при использовании пористых полимерных подложек. В настоящей работе для получения композиций с нанофазой TiO_2 используется явление крейзинга. Метод модификации полимеров с использованием крейзинга основан на их фундаментальном свойстве – способности к образованию нанопористой структуры с размером пор и фибрилл ~10 нм в процессе пластического деформирования (крейзинга) полимерного материала (пленки, волокна) в адсорбционно-активной среде (ААС).

Контроль за уровнем рассеяния композиций осуществлялся при регистрации спектров образцов в видимой области (спектрофотометр Ultrospec 110 pro Amergham). Интенсивность рассеяния определяли в единицах оптической плотности D_s при длине волны 520 нм. Электронно-микроскопические исследования проводили на электронных микроскопах «Hitachi-S520» и Leo-912, АВ Omega, Karl-Zeiss, Germany (соответственно сканирующий и просвечивающий).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Формирование полимерных композиций с нанофазой двуокиси титана осуществлялось путем проведения *in situ* реакций в пористой структуре полимерных матриц (полученных методом крейзинга) с участием тетраизопророксититана – $Ti(OC_3H_7)_4$ (ИПТi) при гидролизе этого соединения. Разработано два варианта синтеза нанофазы TiO_2 в нанопористой структуре полимерных матриц – метод противоточной диффузии и метод последовательных обработок. В качестве пористой среды (мембраны) в обоих случаях использовали ПП, деформированный по механизму делокализованного крейзинга на 150 %. Морфология полимерного материала, деформированного по механизму делокализованного крейзинга (в отличие от полимеров, деформированных по механизму классического крейзинга), характеризуется отсутствием блочных участков и представляет собой (после деформации в ААС) достаточно однородную нанопористую среду, образованную фибриллами, соединяющими стенки кристаллических ламелей [4].

При формировании неорганической нанофазы в объеме композиции и сушке образцов после введения TiO_2 в пористую структуру полимерных матриц размеры образца фиксировались (изометрические условия). Крейзинг ПП в соответствии с первым вариантом проводили в изопропиловом спирте (ИПС). Для синтеза TiO_2 методом противоточной диффузии использовали диализную ячейку, два колена которой были разделены пористой полимерной мембраной. В одно колено такой ячейки помещали $Ti(OC_3H_7)_4$, в другое – раствор смеси вода–изопропиловый спирт (содержание воды в смеси менялось от 100 до 1 об.%). Диффузия реагентов в полимерную матрицу сопровождалась реакцией гидролиза $Ti(OC_3H_7)_4$ с образованием TiO_2 . В качестве адсорбционно-активной среды при синтезе TiO_2 методом последовательных обработок использовали смеси ИПТi с ИПС с различным содержанием титан-содержащего компонента от 100 до 10 %. Согласно методу последовательных обработок на первой стадии в полимерную матрицу вводится некоторое количество ИПТi путем крейзинга образца ПП в ААС определенного состава, затем на второй стадии мокрый образец непосредственно в растягивающем устройстве переносили в воду. При этом молекулы воды, проникая в пористую структуру мембраны, взаимодействуют с ИПТi с образованием TiO_2 .

Метод получения композиций оказывает сильное влияние на характер распределения нанофазы TiO_2 в образцах: всегда крайне неоднородное распределение при использовании метода последовательных обработок и однородное (при правильном подборе состава смеси H_2O –ИПС) в методе противоточной диффузии (рис. 1). Как видно из электронно-микроскопических снимков (рис. 1а), метод последовательных обработок приводит к формированию пленочной композиции с высоким содержанием неорганической фазы ближе к ее поверхности, при этом в центральной части содержание TiO_2 должно быть резко снижено. Еще нагляднее резкая неоднородность распределения TiO_2 в образце, полученном методом последовательных обработок, проявляется при его обработке в октиловом спирте (130°C , 10 мин). После такой процедуры образец разваливается на две части, обогащенные неорганическим компонентом, за счет растворения центральной части, содержащей, по-видимому, практически чистый ИП. Обработка композиции в октиловом спирте при 180° приводит к полному вымыванию полимерной компоненты из образца, и образец приобретает белую окраску (цвет TiO_2). Механика при этом оказывается полностью утраченной (образец рассыпается при механическом воздействии). Частицы порошкообразного образца после такой обработки представляют собой фазу TiO_2 , обладающую высокопористой ажурной структурой с размером пор $\sim 0.1\text{--}0.5$ мкм (рис. 1б).

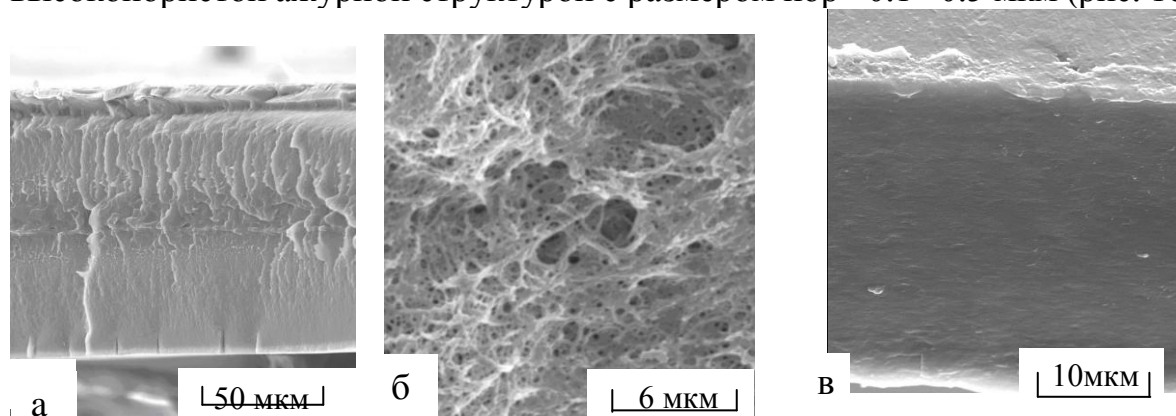


Рис. 1. Электронно-микроскопические снимки композиции ИП– TiO_2 , полученной по методу последовательных обработок до термообработки (а), а также после обработки композиции в октиловом спирте при 180°C (б), (в) – снимок композиции ИП– TiO_2 , полученной методом противоточной диффузии (сканирующий микроскоп)

На рис. 2 представлена зависимость содержания TiO_2 в композиции и уровня ее рассеяния от содержания воды в смеси с ИПС, используемой для синтеза неорганического компонента в методе противоточной диффузии. Как видно из рис. 2, с ростом содержания воды содержание TiO_2 в композиции существенно снижается (а), при этом одновременно растёт уровень рассеяния (б). Объяснить полученные зависимости можно, приняв во внимание следующее основное условие формирования нанофазы TiO_2 в объеме полимерной матрицы – равенство скоростей диффузии реагирующих компонент (ИПТ_i и H_2O) с обеих сторон образца в

его объем. Как показывает опыт, такое равенство скоростей миграции компонент в полимерной среде наблюдается при содержании молекул воды в одном из колен диализной ячейки 1.2 % (второе колено содержит чистый ИПТi). При содержании воды в растворе больше 1.2 % белый осадок TiO_2 образуется в колене со стороны ИПТi, т.е. вода мигрирует в объеме полимерной матрицы при таком соотношении концентраций реагирующих компонент быстрее ИПТi. При концентрации воды в смеси H_2O –ИПП меньше 1.2% осадок образуется в колене, содержащем воду. Рентгенофазовый анализ этого осадка подтверждает его состав – рутил с незначительной примесью анатаза (полиморфные модификации TiO_2).

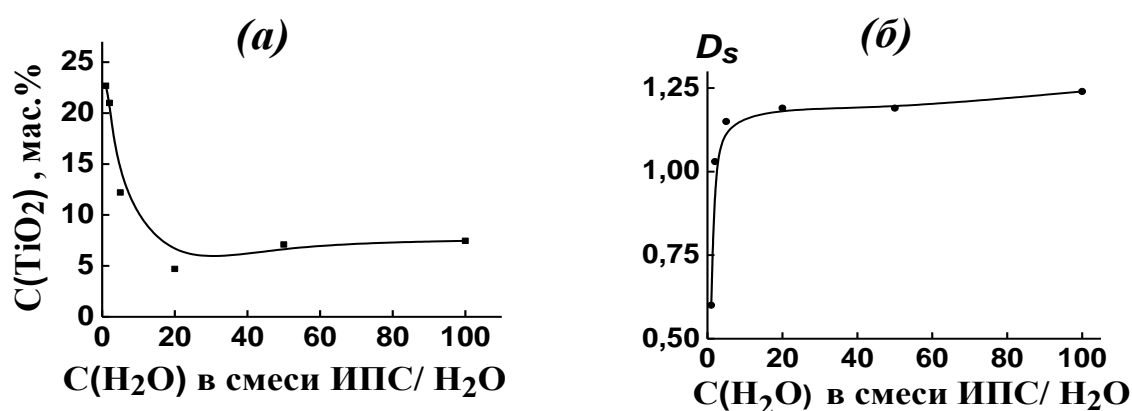


Рис. 2. Зависимость содержания TiO_2 в композиции ПП– TiO_2 , полученной методом противоточной диффузии (а) и уровня ее рассеяния (б) от содержания воды в смеси с ИПС

На рис. 3 приведена зависимость уровня рассеяния композиций от содержания в них TiO_2 . Как видно из рис. 3, уровень рассеяния долгое время остается постоянным и только при содержании TiO_2 более ~18–20% начинает резко снижаться. Объяснить такое поведение уровня рассеяния можно, если учесть, что рассеяние в данном случае в значительной степени обусловлено наличием пор, и чем ниже пористость образца, тем ниже уровень его рассеяния. Такая точка зрения подтверждается уровнем рассеяния образца ПП, не содержащего TiO_2 (рис. 3). Как видно, пористый образец ПП (получен при удалении жидкой среды в изометрических условиях) имеет уровень рассеяния, практически совпадающий с соответствующей величиной для композиций в широком начальном диапазоне содержания неорганического компонента. Можно полагать, что для композиций с содержанием TiO_2 больше ~18–20% активно протекает процесс заполнения пор, что и приводит к резкому снижению уровня рассеяния композиции. При этом нанозафа TiO_2 образуется по всему объему полимерной матрицы. При содержании TiO_2 в композиции меньше ~18–20% поры заполняются лишь частично. Термообработка образцов (в свободном состоянии) с содержанием дисперсной фазы меньше ~18–20% приводит к резкому снижению их уровня рассеяния (рис. 3), причем определяющую роль играет при этом снижение пористости (эффект залечивания структуры) за счет усадки композиции. Уровень рассеяния

композиций с максимальным содержанием TiO_2 (23 мас.%) при термообработке снижается незначительно, поскольку поры в таком образце заполнены дисперсным компонентом.

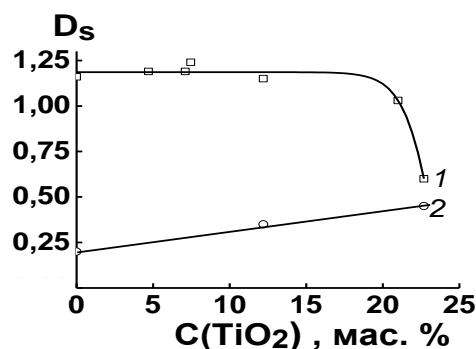


Рис. 3. Зависимость уровня рассеяния композиции ПП– TiO_2 от содержания TiO_2 до (1) и после термообработки 130°C 1ч (2). Композиции получены методом противоточной диффузии

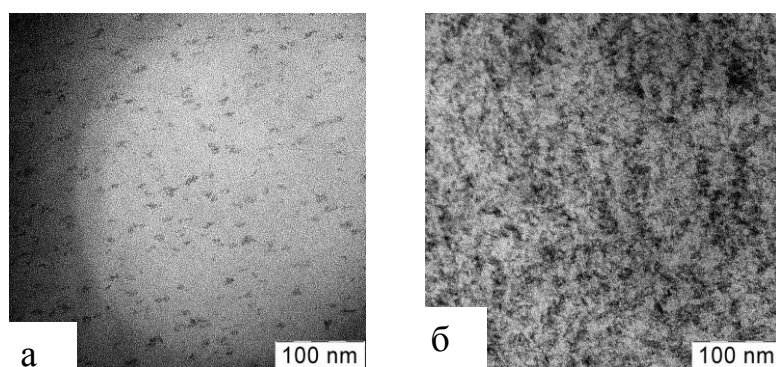


Рис. 4. Микрофотографии ультратонких срезов ПП с содержанием TiO_2 7 мас.% (а) и 23 мас.% (б) (просвечивающий микроскоп)

На рис. 4 приведены электронно-микроскопические снимки композиций с содержанием дисперсной фазы 7 и 23 мас.%. Хорошо видно, что в первом случае мы имеем дело с отдельными агрегатами наночастиц, во втором – агрегаты наночастиц образуют практически непрерывную сетку. Размер частиц в таких агрегатах очень мал и составляет не более 1, максимум 2 нм. Максимальное содержание TiO_2 в композиции не превышает ~ 25 мас.%. Возможным объяснением этого факта является образование непрерывной сетки TiOTi ассоциатов, которая содержит аморфные наночастицы TiO_2 . Заполняя поры, такая сетка резко замедляет скорость проникновения реагирующего компонента в полимерную матрицу и препятствует образованию нанофазы TiO_2 . Вполне вероятно, что влияние полимерной матрицы проявляется в стабилизации таких ассоциатов. Таким образом, используя явление крейзинга, удастся получить полимерные материалы, содержащие нанофазу двуокиси титана, с достаточно низким уровнем рассеяния света (удовлетворительной прозрачностью).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Toivola M., Halme J., Miettunen K., Aitola K., Lund P.D. // *Int. J. Energy Res.* 2009. V. 33. P. 1145.
2. Kamat P.V. // *Chem. Rev.* 1993. V. 93. P. 267.
3. Pelizzetti E., Minero C., Maurino V. // *Advances in Colloid and Interface Science.* 1990. V. 32. P. 271.
4. Вольнский А.Л., Бакеев Н.Ф. Структурная самоорганизация аморфных полимеров. М., 2005.

О. В. Аржакова, А. А. Долгова, Д. В. Прищепа, Л. М. Ярышева,
А. Л. Волынский, Н. Ф. Бакеев

Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ СРЕДЫ НА ОСОБЕННОСТИ ПРОТЕКАНИЯ ДЕЛОКАЛИЗОВАННОГО КРЕЙЗИНГА ПРИ ДЕФОРМИРОВАНИИ ПЛЕНОК ПОЛУКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ НА ПРИМЕРЕ ПОЛИЭТИЛЕНА ВЫСОКОЙ ПЛОТНОСТИ¹

Проанализировано влияние природы жидкой среды (нормальных углеводородов, алифатических спиртов и водных растворов алифатических спиртов) на физико-механические свойства (степень набухания, механический отклик образцов) полукристаллических полимеров (на примере полиэтилена высокой плотности ПЭВП), а также на протекающие при деформировании структурные изменения морфологии полимера. Показано, что в присутствии физически активных сред, вызывающих объемное набухание аморфной компоненты полукристаллического полимера, деформирование протекает по механизму делокализованного крейзинга и сопровождается развитием пористости в полимере. Охарактеризованы параметры возникающей пористой структуры (объемная пористость, проницаемость, размеры пор).

Крейзинг представляет собой особый вид пластической деформации твердых аморфных стеклообразных и полукристаллических полимеров и сопровождается развитием в полимере уникальной нанопористой структуры за счет протекания значительных морфологических перестроек [1]. Данный вид пластической деформации характерен для деформирования полимеров в присутствии физически активных жидких сред (ФАЖС), т.е. жидких сред, воздействующих на межмолекулярные связи полимера и снижающих его поверхностную энергию без разрушения ковалентных связей. Влияние природы ФАЖС на поведение аморфных стеклообразных полимеров при классическом крейзинге подробно описано в [1; 3], в то время как для делокализованного крейзинга этот вопрос остается во многом открытым. В данной работе исследовано влияние широкого круга активных жидких сред на деформационное поведение и структурные превращения полукристаллического полиолефина при одноосной вытяжке по механизму крейзинга.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объекта исследования были выбраны экструдированные пленки полиэтилена высокой плотности (ПЭВП) толщиной 25 мкм (торговая марка «Stamylan», DSM). В качестве ФАЖС использованы

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке грантов НШ-4371.2010.3 и ГК № 02.740.11.0143

нормальные алифатические углеводороды (н-декан, н-гептан), гомологический ряд алифатических спиртов (бутанол, пропанол, этанол) и водные растворы спиртов. Деформирование пленок проводили в режиме одноосного растяжения вытяжки до фиксированных степеней вытяжки при постоянной скорости вытяжки 5 мм/мин. Механические характеристики пленок ПЭВП изучали на универсальной разрывной машине «Instron 1122». Пористость образцов оценивали по изменению геометрических размеров образцов в процессе вытяжки. Размер пор возникающей при крейзинге пористой структуры рассчитывали в соответствии с гидродинамической моделью Пуазейля из данных по проницаемости жидкостей через пористые образцы под действием градиента давления на стандартной ячейке ФМ02 согласно методике [2]. Калориметрические исследования проводили на термоанализаторе ТА 4000 фирмы "Mettler Toledo" в ячейке ДСК 30 со скоростью нагрева 20°С/мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В ранних работах по исследованию делокализованного крейзинга полукристаллических полимеров было показано, что данный вид пластической деформации характерен для вытяжки полукристаллических полимеров в присутствии сред, вызывающих объемное набухание полимера [1]. Для полиэтилена такими средами являются алифатические спирты и углеводороды. В данной работе в качестве активных жидких сред были выбраны алифатические углеводороды, гомологический ряд алифатических спиртов и водно-спиртовые смеси.

Способность низкомолекулярных жидкостей пластифицировать неупорядоченные аморфные области ПЭВП оценивали по степени набухания образцов в этих средах. Была измерена равновесная степень набухания ПЭВП в этих средах при комнатной температуре. Данные по равновесной степени набухания низкомолекулярных жидкостей представлены в табл. 1. Установлено, что с увеличением длины углеводородного радикала в ряду гептан – декан, а также в ряду этанол – бутанол равновесная степень набухания ПЭВП увеличивается, что находится в полном соответствии с показателями параметра растворимости Гильдебранда $(15.7-17.0 \text{ Мдж/м}^3)^{1/2}$ для ПЭВП; 13.5 – декан; 15 гептан, 23.3 бутанол, 26 этанол): чем ближе показатели данного параметра для полимера и растворителя, тем выше степень набухания полимера и сильнее пластифицирующая способность жидкости. Следует отметить, что кристаллические области полукристаллических полимеров являются непроницаемыми для растворителей и не участвуют в процессе сорбции, а накопление низкомолекулярного компонента в полимере локализовано исключительно в его аморфных областях. Согласно данным ДСК степень кристалличности используемого в данной работе ПЭВП составляет 58% и, следовательно, степень набухания аморфных областей

значительно выше общей степени набухания всего образца. Набухание аморфных областей ненапряженного полимера означает их пластификацию, интенсивность которой закономерно увеличивается по мере роста углеводородного радикала молекул углеводородов и спиртов.

Таблица 1. Равновесное набухание пленок ПЭВП толщиной 25 мкм в ряде органических растворителей (набухание аморфной фазы в круглых скобках)

Растворитель	Этанол	<i>n</i> -Пропанол	<i>n</i> -Бутанол	<i>n</i> -Гептан	<i>n</i> -Декан
Равновесная степень набухания, %	0.6 (1.6)	0.8 (2.4)	1.0 (2.7)	3.8 (9.8)	7.4 (18)

Известно, что эффективность действия жидких сред можно оценить по изменению механического поведения полимера при вытяжке в среде по сравнению с вытяжкой на воздухе. На рис. 1 представлены деформационные кривые ПЭВП при вытяжке вдоль оси экструзии на воздухе (1) и в присутствии ряда спиртов: этанола (2), *n*-пропанола (3) и *n*-бутанола (4). Образцы деформировали после достижения ими равновесной степени набухания. Хорошо видно, что по сравнению с одноосной вытяжкой на воздухе в жидких средах наблюдается снижение уровня напряжения, при котором происходит деформирование полимера, причем величина этого снижения зависит от природы жидкой среды. Отметим, что кривые для углеводородов проходят ниже соответствующих кривых для спиртов. При деформировании ПЭВП в контакте с пластифицирующими жидкостями происходит и закономерное снижение модуля упругости полимера. Таким образом, с увеличением пластифицирующей способности жидкости увеличивается и величина снижения уровня напряжения, при котором происходит деформирование полимера.

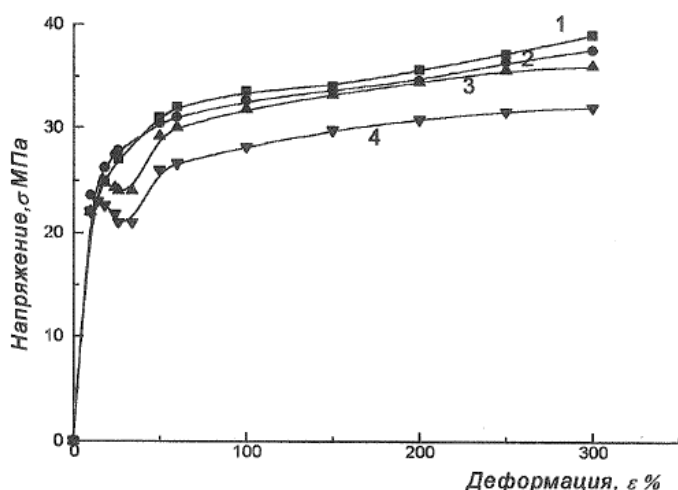


Рис. 1. Деформационные кривые образцов ПЭВП на воздухе (1), в этаноле (2), пропаноле (3) и бутаноле (4) вдоль оси экструзии

Рассмотрим влияние природы ФАЖС на структуру ПЭВП, деформированного в пластифицирующих жидкостях, в зависимости от степени вытяжки. Традиционно описание структуры полимера, возникающей при его деформировании в жидкой среде, начинают с

рассмотрения изменения пористости образцов в процессе их холодной вытяжки. На рис. 2 представлена зависимость пористости (W) образцов ПЭВП, деформируемых в среде, от величины относительной деформации ε .

Как следует из рис. 2, деформирование ПЭВП в присутствии ФАЖС протекает с закономерным для крейзинга увеличением объема образца, причем резкое нарастание пористости на начальных этапах деформирования сменяется более медленным ростом на более поздних стадиях с очевидной тенденцией к закреплению и, наконец, снижению.

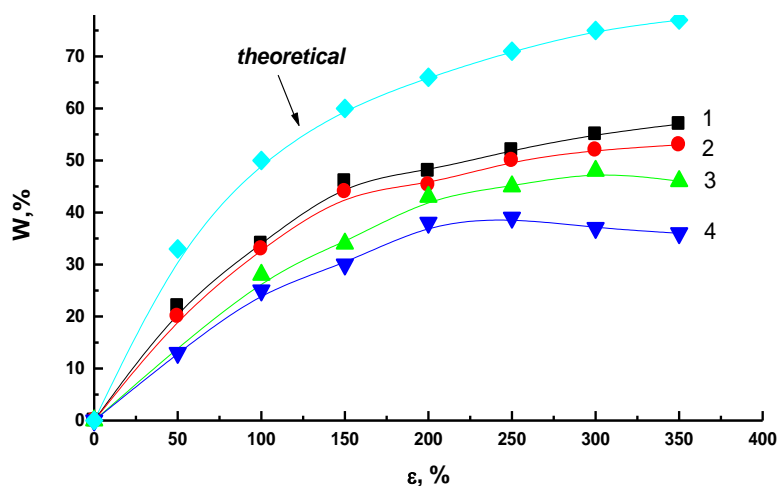


Рис. 2. Зависимость пористости W от степени вытяжки ε при растяжении образцов ПЭВП в присутствии различных ФАЖС: декан (1), гептан (2), бутанол (3), этанол (4)

При этом хорошо видно, что при переходе от декана к гептану и к спиртам общий уровень пористости крейзованных образцов снижается. Максимальная пористость в образцах достигается при проведении деформирования в присутствии наиболее активной с точки зрения пластифицирующей способности жидкости – декане. Кроме того, следует отметить, что по мере ухудшения качества жидкой среды рост пористости по мере увеличения степени вытяжки существенно замедляется и снижение пористости происходит при все более низких значениях степени вытяжки. Тенденция к закреплению значений пористости и их дальнейшему снижению свидетельствует о том, что при делокализованном крейзинге происходит процесс коллапса пористой структуры. Таким образом, развитие пористости при делокализованном крейзинге существенным образом зависит от природы ФАЖС.

Традиционным методом оценки структуры крейзованных образцов является метод проникновения жидкости под действием градиента давления, позволяющий оценить проницаемость пористых образцов, а затем рассчитать размеры пор согласно гидродинамической модели Хагена–Пуазейля [2]. Отметим, что проницаемость жидкости через исходные равномерно набухшие образцы ПЭВП и образцы с невысокой степенью вытяжки (до 50%) отсутствует. Этот факт свидетельствует о том, что в системе еще не сформирована система взаимопроникающих каналов, обеспечивающих фазовое течение жидкости.

С увеличением степени вытяжки наблюдается закономерный рост проницаемости с тенденцией к закреплению значений и даже падением проницаемости при высоких степенях вытяжки (300–400%). На рис. 3 представлены данные по зависимости диаметра пор D_p от степени вытяжки. Хорошо видно, что с увеличением степени вытяжки диаметр пор увеличивается. Первое, что следует отметить – параметры возникающей пористой структуры лежат в нанометровом диапазоне и интервал изменения достаточно узок и составляет от 3 до 7.5 нм. Анализ эволюции параметров пористой структуры полимера в процессе вытяжки позволяет предположить, что деформирование пленок ПЭВП в присутствии ФАЖС протекает по механизму типичного делокализованного крейзинга с макроскопически однородным распределением (делокализацией) пористости по всему объему образца и заполнением возникающей системы пор активной жидкостью.

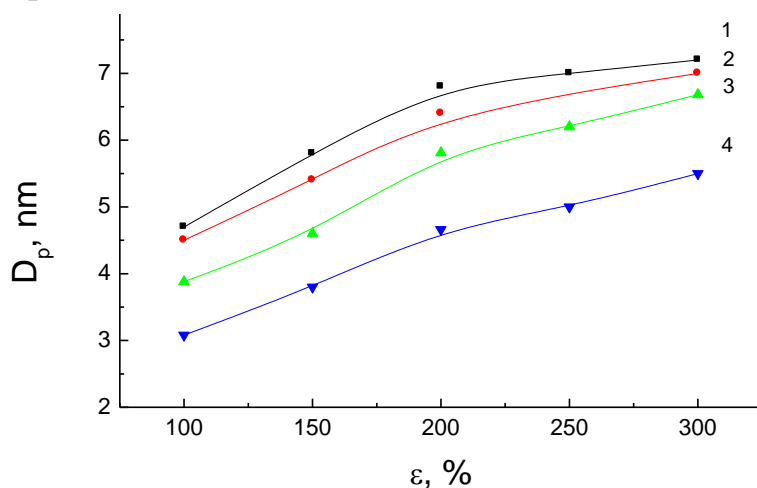


Рис. 3. Зависимость диаметра пор D_p от степени вытяжки ϵ при растяжении образцов ПЭВП в присутствии различных ФАЖС: декан (1), гептан (2), бутанол (3), этанол (4)

По аналогии с активированной напряжением пластификацией каучуков в процесс деформирования ПЭВП оказываются одновременно вовлеченными все размягченные каучукоподобные аморфные прослойки полимера, сорбционная емкость которых увеличивается в процессе вытяжки за счет активированной напряжением диффузии [3]. Увеличение пористости и потока жидкости через крейзованные образцы позволяет сделать вывод о том, что осуществление пластической деформации в образце связано с развитием пористости в аморфных областях и заполнением возникающих пустот низкомолекулярной жидкостью. При этом очевидным представляется вывод относительно делокализации пористости по всему объему образца, поскольку в полукристаллическом полимере все аморфные прослойки взаимосвязаны. С увеличением степени вытяжки рост эффективных размеров пор свидетельствует об увеличении размеров размягченных аморфных областей как за счет их непосредственного укрупнения в процессе вытяжки, так и за счет их возможного слияния, коалесценции. При этом следует отметить, что максимальный размер пор реализуется при проведении деформирования в

наиболее активной в пластифицирующей среде (декан). По мере снижения пластификационной активности среды диаметр пор уменьшается. Так, при переходе от гептана к этанолу (при фиксированной степени вытяжки 200%) диаметр пор снижается от 7 до 4.6 нм.

Еще в большей степени обнаруженный эффект снижения эффективности крейзинга наблюдается при переходе к водным растворам спиртов. При сохранении общих тенденций протекания процесса в этом случае происходит еще более значительное снижение как пористости образцов, так и диаметров пор. Например, при понижении концентрации этанола в воде со 100 до 50% коллапс пористой структуры происходит при значительно более низких значениях степени вытяжки (100–125%). Более того, обнаружено, что при существенном понижении концентрации спирта в воде (до 30% в смеси вода–этанол) крейзинг практически полностью подавляется и деформирование протекает аналогично деформированию в чистой воде или на воздухе.

Таким образом, изучены особенности деформирования ПЭВП в зависимости от природы жидкой физически активной среды. Установлено, что снижение динамометрических кривых растяжения происходит в соответствии с увеличением пластифицирующей способности жидкости. Показано, что деформирование ПЭВП в пластифицирующей жидкости протекает по механизму делокализованного крейзинга и сопровождается дополнительной индуцированной напряжением пластификацией полимера и возникновением пористости в образце. Установлено, что при деформировании ПЭВП в пластифицирующих средах образуется пористая структура и ее параметры существенно зависят от природы жидкой среды. Так, с увеличением пластифицирующей способности жидкости, растут пористость деформированных образцов и диаметр пор в крейзах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Volynskii A.L., Bakeev N.F. Solvent Crazing of Polymers. Elsevier. 1995. 410 p.
2. Ярышева Л.М., Гальперина Н.Б., Аржакова О.В., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф., Козлов П.В. // Высокомолек. соед. 1989. Т. 31Б, № 3. С. 211.
3. Ward I., Sweeney J. An introduction to the mechanical properties of solid polymers. Wiley, 2004. 400 p.

УДК 541.64:539.3

В. В. Зуев, Ю. Г. Иванова

Институт высокомолекулярных соединений РАН, С.-Петербург

ПОЛИМЕРНЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИАМИДА-6, МОДИФИЦИРОВАННОГО ФУЛЛЕРОИДНЫМИ НАПОЛНИТЕЛЯМИ

Методом полимеризации in situ синтезированы полимерные наноккомпозиты на основе полиамида с фуллероидными модификаторами и исследованы их механические и электрические свойства. При введении 0.001-0.1 мас% вес. фуллероидных модификаторов модуль Юнга и прочность термопластичных композиций увеличиваются на 15-20% практически независимо от количества наполнителя. Это обусловлено тем, что введение фуллероидных наполнителей вызывает селективную кристаллизацию полиамида-6 только в α -форме. Введение фуллероидных наполнителей значительно улучшает трибологические характеристики полимерных наноккомпозитов, приводя к снижению коэффициента трения в два раза. Исследованы электрические свойства наноккомпозитов.

В настоящее время повышенный интерес вызывают полимерные наноккомпозиты. Внимание к этим материалам связано с тем, что теоретически предсказано значительное повышение их механических свойств при очень малом содержании наполнителей [1]. Одним из наиболее перспективных нанонаполнителей является фуллерен C_{60} , к достоинствам которого относятся набор исключительных физических и химических свойств [2] и доступность в силу налаженного в России производства в количестве, превышающем сотни килограммов в год [3]. Цель настоящей работы – изучение влияния фуллероидных наполнителей на механические, трибологические и электрические свойства полимерных композиционных материалов в зависимости от типа наполнителя (фуллерен C_{60} , смесь фуллеренов C_{60} – C_{70} и фуллероидная сажа, получаемая в процессе дугового производства фуллеренов).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Полимерные наноккомпозиты получали методом полимеризации *in situ*. При этом использовалась анионная полимеризация ϵ -капролактама с применением оптимизированных количеств катализатора – натрия и сокатализатора (толлиддиизоцианат) и был оптимизирован температурный режим полимеризации (12 ч при 140–160°C). Модификатор вводился в мономер до полимеризации и равномерно распределялся в нем, что исключало затруднения в равномерном распределении наполнителя, возникающие вследствие высокой вязкости расплавов или растворов полимера. В результате был получен набор образцов модифицированного ПА-6 с широкой вариацией концентраций наполнителя. Характеристическую вязкость синтезированных ПА-6 измеряли в растворе муравьиной кислоты в вискозиметре типа Уббелодде при 25°C. Значения

составили 0.6–0.8 дл/г, т.е. были практически одинаковыми для всех полученных образцов ПА-6, следовательно, ММ термопластичных матриц для всех нанокompозитов были близки и не могли оказывать влияние на различия в их механических свойствах.

В качестве наполнителей использовали фуллерены C_{60} (чистота 99.9%), смесь фуллеренов C_{60} – C_{70} (68% фуллерена C_{60} , 30% фуллерена C_{70} по массе, сумма высших фуллеренов около 2%) и фуллероидную сажу (содержание фуллеренов 10.5%) производства ЗАО «ИЛИП» (С.-Петербург). Фуллероидная сажа представляет собой ультрадисперсный углерод – продукт сжигания графитовых электродов в дуге в атмосфере инертного газа со средним размером частиц 0.5–2.0 мкм. Фуллероидная сажа – основное сырье для получения фуллеренов. Смесь фуллеренов C_{60} – C_{70} является полупродуктом перед выделением индивидуальных фуллеренов.

Модуль Юнга находили с помощью УЗ-установки УК-10ПМ, генерирующей упругие колебания с частотой 200 кГц в образцах длиной 5 и диаметром 0.8 см. Модуль Юнга и предел прочности при разрушении σ_p определяли также на разрывной машине UTS 10 (Германия) при сжатии. Использовали образцы в виде полуцилиндра диаметром 8–9 и высотой 9–12 мм. Интервал нагрузок от 0.001 Н до 10 кН; диапазон скоростей при деформировании образцов – от 1 мкм/мин до 1 м/мин. Все измерения проводили для серий по пять и более образцов, полученных при разных синтезах нанокompозитов.

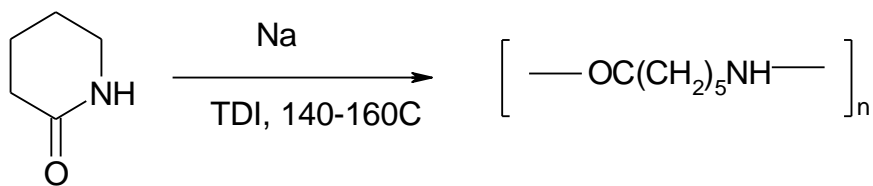
Морфология нанокompозитов была изучена для сколов блочных образцов методом сканирующей электронной микроскопии на приборе «ULTRA plus FEG-SEM» (Zeiss) с увеличением 20–4000. ДСК измерения проводили на приборе «DSC 204F1» (Netzsch) со скоростью нагрева 10 град/мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для введения наполнителей в полимерную композицию используются следующие методы:

- 1) введение наполнителей в процессе синтеза (полимеризация *in situ*),
- 2) введение наполнителей в расплав полимера,
- 3) введение наполнителей в растворе с последующим высушиванием.

К недостаткам последних двух методов относится сложность в получении равномерного распределения наполнителя в полимерном материале, что отрицательно сказывается на конечных свойствах полимерного нанокompозита. Поэтому в качестве метода синтеза модифицированного фуллереном либо фуллероидными материалами ПА-6 нами был выбран метод полимеризация *in situ*:



Визуальный анализ показывает разный характер включения наполнителей в полимерную матрицу. Если исходный ПА-6 белого цвета, то цвет композита, модифицированного фуллереном C_{60} , – салатный, цвет композита, наполненного смесью фуллеренов, – зеленовато-коричневатый, а накомполит с фуллереновой сажой – черный. Это говорит о том, что фуллерен C_{60} либо растворим, либо хорошо диспергирован в полимерной матрице. Эти наблюдения подтверждают результаты электронно-микроскопических исследований, проведенных для шлифов образцов ПА-6, модифицированных фуллереном C_{60} (увеличение – 40 000), которые показывают отсутствие каких-либо агломератов фуллеренов C_{60} . Известно, что фуллерены C_{60} легко реагируют с аминами (без нагрева и катализатора), присоединяя до 48 аминогрупп [4]. Поэтому при полимеризации, когда возникают концевые аминогруппы, фуллерены C_{60} взаимодействуют с ними, растворяясь в полимерной матрице и химически встраиваясь в ее структуру.

В таблице представлены результаты измерений механических свойств синтезированных нанокомпозитов. Обращает на себя внимание разница (в 3 раза) значений модуля Юнга, полученных при испытаниях нанокомпозитов на разрывной машине и УЗ-установке. Эти различия связаны с кинетикой релаксации модуля Юнга при УЗ-возбуждении колебательных мод. Как показал С. В. Бронников с соавторами [5], приведенные значения в области УЗ-частот и температурах от 100 К до области плавления полимера действительно должны различаться примерно в три раза. Таким образом, ультразвуковое определение модуля Юнга коррелирует с результатами испытаний образцов на сжатие и позволяет осуществлять корректные сравнения для образцов разной формы.

Приведенные данные показывают, что модуль Юнга при введении фуллерена C_{60} в количествах 0.001–0.1 % вес. возрастает примерно на 15% по сравнению с исходным ПА-6. Сходные результаты дают измерения предела прочности (рост на 15%). Этот же результат получают при сравнении с промышленным образцом (Grilon A23). Важно отметить, что в случае наполнения композита углеродными нанотрубками (многостенными) усиление возрастает на 20%, хотя степень наполнения составляет 0.5% вес. [6]. Нами были сняты ДСК термограммы нанокомпозитов (рис. 1). Как видно из термограммы, при первом нагреве наблюдается только один пик плавления с максимумом при 225°C . Известно, что ПА-6 может существовать в виде двух кристаллических модификаций – α - и γ - форм. Температура плавления для α -формы равна

225°C, а для γ -формы – 214°C. Как правило, немодифицированный ПА-6 существует в виде смеси этих двух форм. В то же время введение фуллерена C_{60} приводит к кристаллизации только в виде α -формы. Интересно, что точно такой же эффект вызывает введение углеродных нанотрубок [7]. Известно, что кристаллиты α -формы характеризуются большим модулем, чем у γ -формы [8]. Таким образом, фуллерен C_{60} приводит к кристаллизации модифицированного ПА-6 только в виде α -формы и обеспечивает эффект усиления. Интересно, что плавление нанокompозита и последующая кристаллизация приводят к тому, что эта форма полностью исчезает (хотя она наиболее термодинамически стабильна) и модифицированный ПА-6 кристаллизуется только как γ -форма (при этом степень кристалличности падает более чем в 2 раза).

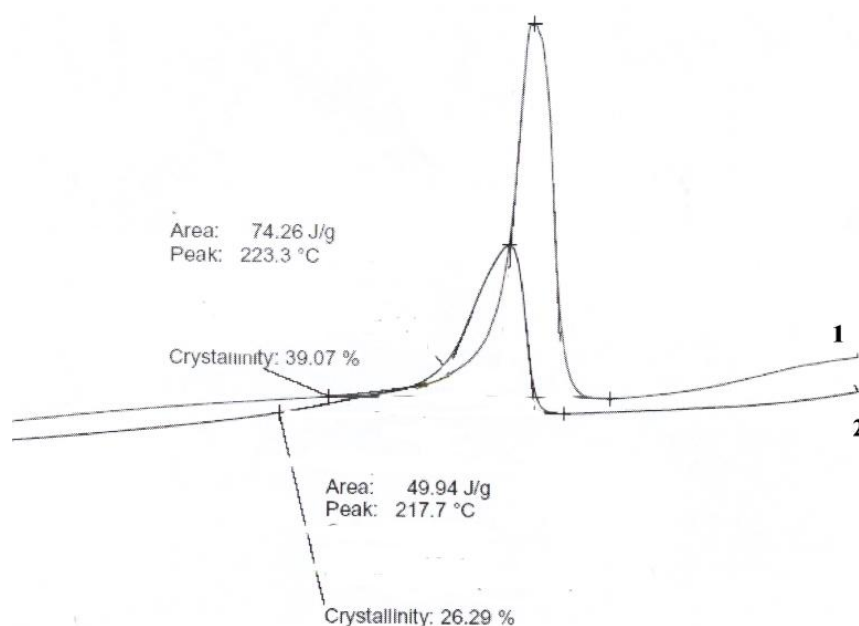


Рис. 1. ДСК термограммы модифицированного ПА-6 (содержание фуллерена C_{60} 0.002 % вес): 1 – первый нагрев; 2 – второй нагрев

Точно такой же эффект наблюдается при введении смеси фуллеренов C_{60}/C_{70} и фуллереновой сажи. В то же время механические свойства нанокompозитов, наполненных фуллереновой сажой, несколько ниже, чем при наполнении фуллеренами (таблица). Меньший эффект фуллереновой сажи может быть связан с тем, что частицы собственно сажи не растворяются в полимерной матрице. Это можно видеть на электронных фотографиях композитов с последовательным увеличением (рис. 2). При увеличении 2000 ясно видны частицы сажи, не растворенные в полимерной матрице. Частицы не образуют агломератов, они равномерно распределены в полимерной матрице, и их размер (менее 2 мкм) соответствует размеру частиц в исходной фуллереновой сажке. Это еще раз подтверждает преимущество синтеза нанокompозитов методом полимеризации *in situ*.

Механические свойства нанокompозитов на основе ПА-6, модифицированного фуллеренами C₆₀ и смесью фуллеренов C₆₀-C₇₀

Содержание модификатора, мас. %	E, ГПа (определен методом сжатия)	E, ГПа (получен на УЗ-установке)	σ _p , МПа	ε _p , %
-	2.15 ± 0.07	7.51±0.1	93± 5	53± 5
0.001	2.49 ± 0.15	Фуллерен 8.4±0.1	C₆₀ 108± 5	58.0± 0.5
0.002	2.37 ± 0.13	8.4±0.1	104± 4	58.5± 0.5
0.005	2.48 ± 0.10	8.35±0.1	108± 5	57.0± 0.5
0.010	2.39 ± 0.12	8.40±0.1	105 ± 5	58.0± 0.5
0.015	2.36 ± 0.04	8.35±0.1	107 ± 4	59.0± 0.5
0.02	2.37 ± 0.13	8.35±0.1	106 ± 3	57.0± 0.5
0.04	2.34± 0.11	8.30± 0.1	105± 3	59. ± 0.6
0.06	2.32± 0.15	8.30±0.1	100± 4	59± 0.9
0.08	2.29± 0.17	8.25± 0.14	100± 3	58± 0.8
0.001	2.41 ± 0.02	Смесь 8.4±0.1	C₆₀-C₇₀ 102 ± 2	56.0± 0.5
0.002	2.40 ± 0.11	8.35±0.1	103 ± 2	58.0± 0.5
0.005	2.39 ± 0.05	8.4±0.1	106 ± 8	58.0± 0.5
0.01	2.33 ± 0.09	8.2±0.1	112 ± 4	58.0± 0.5
0.02	2.28 ± 0.12	8.3±0.1	107 ± 5	58.0± 0.5
0.04	2.31± 0.13	8.25± 0.1	103± 3	57± 0.4
0.06	2.28± 0.12	8.15± 0.1	102± 3	59± 0.6
0.08	2.26± 0.14	8.1± 0.1	102± 4	58± 0.7
0.05	2.29± 0.14	Фуллереновая сажа 8.35± 0.1	103± 4	57± 0.8
0.1	2.31± 0.11	8.3± 0.1	102± 5	57± 0.7
0.2	2.25± 0.14	8.3± 0.1	100± 5	58± 0.8
0.5	2.17± 0.18	8.25± 0.1	101± 4	59± 0.9

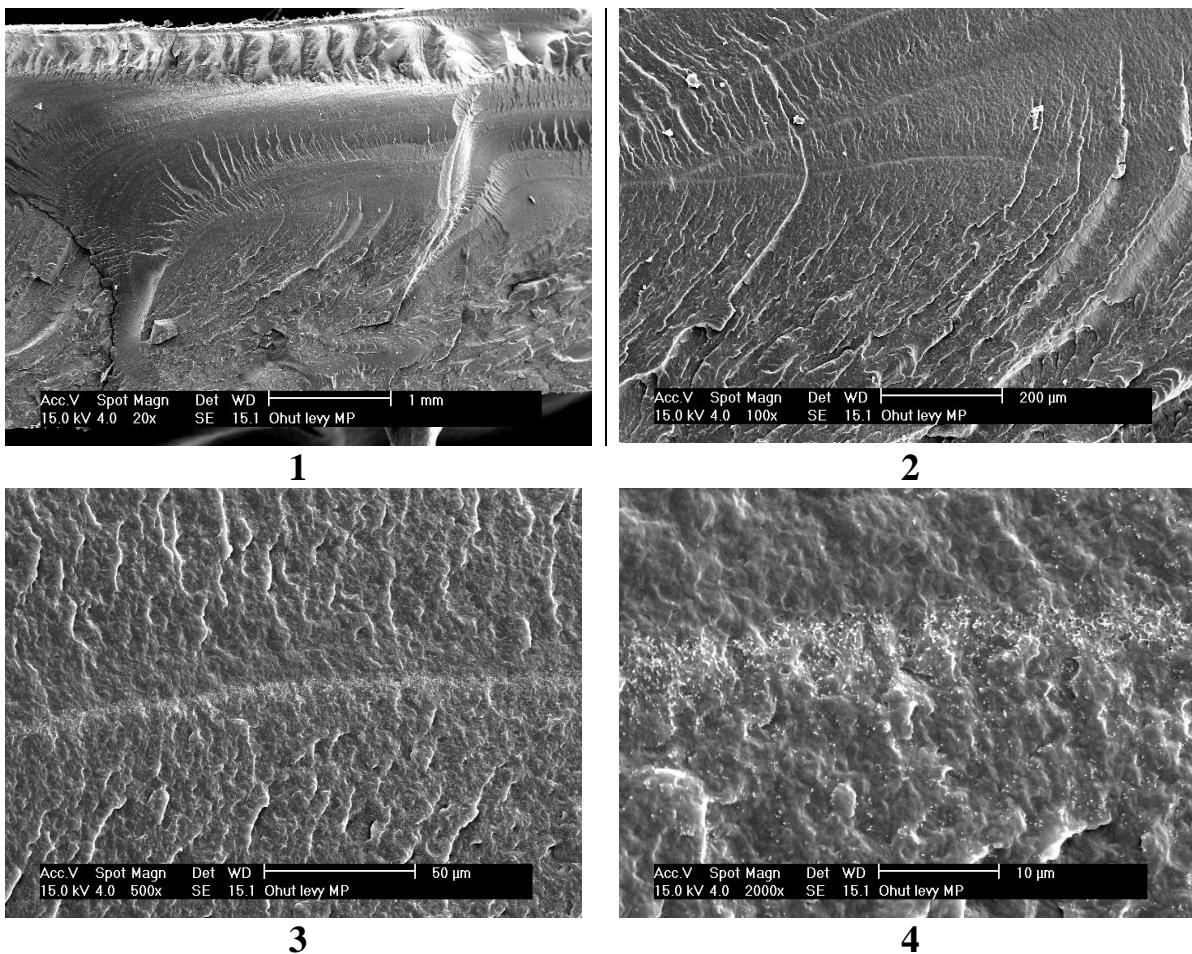


Рис. 2. Сканирующие электронные фотографии сколов ПА-6, модифицированного 0.1% вес. фуллереновой сажи. Увеличение: 20 (1), 100 (2), 500 (3) и 2000 (4)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Treacy M.M.J., Ebesen T.W., Gibson J.M. // Nature. London, 1996. V. 381. P. 678.
2. Prato M. // J. Mater. Chem. 1997. V. 7, N 4. P.1097.
3. Чарыков Н.А., Зуев В.В., Кузнецова Е.А. // Петербургский журн. электроники. 2007. Т. 53, № 4. С. 16.
4. Hirsch A. The Chemistry of Fullerenes. New York, 1994.
5. Бронников С.В., Веттегрень В.И., Френкель С.Я. // Высокомолек. соед. 1995. Т. 37 А, № 10. С. 1715.
6. Liu T., Pang I.Y., Shen L., Chow S.Y., Zhang W.D. // Macromolecules. 2004. V. 37, N 19. P. 7214.
7. Lincoln D.M., Vaia R.A., Wang Z.-G., Hsiao B.S. // Polymer. 2001. V. 42, N. 5. P. 1621.
8. Smith Jr.J.G., Delozier D.M., Conell J.M., Watson K.A. // Polymer. 2004. V. 45, N 21. P. 6133.

АУТОГЕЗИЯ И ПЕРЕХОД СТЕКЛОВАНИЕ – РАССТЕКЛОВАНИЕ В ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЯХ АМОРФНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Методом измерения прочности при сдвиге аутогезионных соединений определена температура стеклования поверхности ($T_c^{нов}$) блочных образцов ряда высокомолекулярных аморфных полимеров. Показано, что $T_c^{нов}$ существенно ниже температуры стеклования объёма ($T_c^{об}$), причём величина данного эффекта ($\Delta T_c = T_c^{нов} - T_c^{об}$) сильно зависит от химического строения цепи и слабо – от молекулярной массы. Проанализирована зависимость ΔT_c от силы межмолекулярного взаимодействия в объёме полимера и гибкости цепи. Определены температура Фогеля и энергия активации процесса альфа-релаксации для поверхности полистирола.

Установление различия между физическими свойствами свободной поверхности и объёма высокомолекулярных твёрдых тел является важной проблемой физики полимеров. Особый интерес в данном контексте вызывает выяснение существования различия между температурами стеклования (T_c) поверхности ($T_c^{нов}$) и объёма полимера ($T_c^{об}$), так как при переходе стеклование – расстекловывание происходит резкое изменение диффузионных и механических свойств [1]. По этой причине в последнее время сохраняется неослабевающий интерес к получению информации о стекловании и конформационной динамике в граничных и поверхностных слоях [2; 3], которая должна учитываться при эксплуатации полимерных материалов в условиях адгезионного и трибологического воздействия.

Ранее было показано [4], что измерение адгезионной прочности является эффективным способом анализа диффузионных процессов в зонах контакта двух блочных образцов полимеров, объём которых находится в стеклообразном состоянии. Это обусловлено ключевой ролью диффузии сегментов цепей через зону контакта в адгезии между аморфными полимерами [5; 6], так как в результате этого процесса существенно увеличивается число межмолекулярных связей ван-дер-Ваальса, приходящихся на единицу площади контакта, а также устанавливаются топологические зацепления. В свою очередь, реализация процесса диффузии макромолекул возможна лишь в том случае, когда разморожены конформационные (гош-транс) переходы в скелете цепи. А так как реализация этих переходов возможна только при температурах выше T_c , то наиболее низкая температура контактирования T_k , при которой наблюдается диффузионная адгезия, может быть рассмотрена в качестве $T_c^{нов}$. Таким образом, целью данной работы является выявление разницы между $T_c^{нов}$ и $T_c^{об}$ аморфных полимеров при использовании адгезионного

подхода и выяснение влияния на эту разницу молекулярных и термодинамических факторов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Полимеры. В качестве объектов исследования был выбран ряд линейных высокомолекулярных аморфных полимеров 4 типов архитектуры цепи: полистирол (ПС), поли-2,6-диметил-1,4-фениленоксид (ПФО), полиметилметакрилат (ПММА) и полиэтилентерефталат (ПЭТФ). Молекулярно-массовые характеристики и значения $T_c^{об}$ исследованных полимеров приведены в табл. 1.

Таблица 1. Некоторые характеристики исследованных полимеров

Полимер (обозначение)	M_w , г/моль	M_n , г/моль	$T_c^{объема}$ (ДСК)*, °С
ПС (ПС-103)	102 500	97 000	105
ПС (ПС-225)	225 000	81 000	103
ПС (ПС-230)	230 000	75 000	97
ПС (ПС-1111)	1110 500	965 600	106
ПФО	44 000	23 000	216
ПММА	87 000	43 500	109
ПЭТФ	15 000	-	81

* Точка середины скачка теплоёмкости, измеренная на калориметре Perkin–Elmer при скорости нагревания 10°С/мин.

Образцы. Образцы, полученные из вышеуказанных полимеров методами экструзии или прессования расплава, представляли собой толстые плёнки толщиной $\delta = 100$ мкм с гладкой поверхностью. Они рассматриваются в качестве блочных образцов, так как их δ более чем на 3 десятичных порядка превосходит размер клубка невозмущённой цепи.

Формирование аутогезионных соединений (АС). Для получения АС два образца одного и того же материала приводились в контакт на площади 5×5 мм² (рис. 1а) при невысоком контактном давлении (десятые доли МПа), необходимом для установления физического контакта между поверхностями образцов, но исключающем вязкое течение, при $T_k < T_c^{об}$ в диапазоне времён контактирования (t_k) от 2 мин до 24 ч.

Механические испытания. Сформированные АС внахлестку деформировались при комнатной температуре в моде сдвига при растяжении (со скоростью 5 мм/мин) (рис. 1б), что обеспечивало более высокие значения разрывной нагрузки по сравнению с другими модами нагружения. Это обстоятельство является весьма важным при измерении $T_c^{пов}$ как наиболее низкой T_k , при которой наблюдается аутогезия. Прочность при сдвиге σ определялась путём деления разрывной нагрузки на площадь контакта (усреднялись результаты 10 измерений). Более подробно методика эксперимента описана в работах [4; 7].

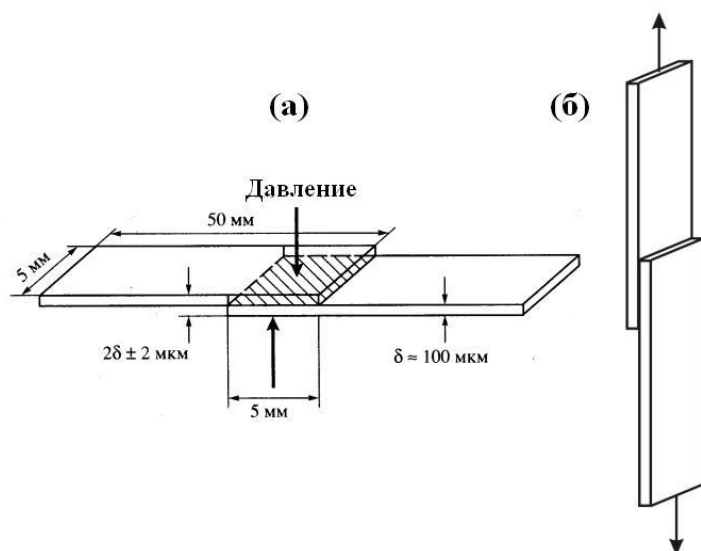


Рис. 1. Схема формирования АС с указанием размеров (а) и схема его нагружения (б)

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2а приведены зависимости σ от температуры контактирования T_k , приведённой к $T_c^{об}$, для 4 исследованных АС при $t_k = 1$ час. Видно, что значение σ монотонно уменьшается при понижении T_k для всех рассмотренных зон контакта. Наиболее низкими значениями T_k , при которых наблюдается аутогезия на границах раздела ПС–ПС, ПФО–ПФО, ПММА–ПММА и ПЭТФ–ПЭТФ, являются $T_k = (T_c^{об} - 53)^\circ\text{C}$, $(T_c^{об} - 126)^\circ\text{C}$, $(T_c^{об} - 65)^\circ\text{C}$ и $(T_c^{об} - 17)^\circ\text{C}$ соответственно. На основании вышеприведённых аргументов эти значения T_k рассматриваются нами в качестве $T_c^{пов}$. Следовательно, для всех исследованных аморфных полимеров эффект понижения $T_c^{пов}$ по отношению к $T_c^{об}$, $\Delta T_c = T_c^{пов} - T_c^{об}$ существует, причём величина этого эффекта сильно зависит от химического строения цепи и в некоторых случаях (ПФО) может даже превышать 100 градусов. Для исследования зависимости ΔT_c от молекулярной массы и молекулярно-массового распределения на рис. 2б рассмотрены зависимости σ от $(T_k - T_c^{об})$ для АС, сформированных из двух полидисперсных и двух монодисперсных ПС. Как следует из данных рис. 2б, значения $T_c^{пов}$, определённые вышеуказанным способом, для всех исследованных ПС расположены на 43–53°С ниже их $T_c^{об}$. Другими словами, влияние как молекулярной массы (в интервале $M_n = 10^5 - 10^6$ г/моль), так и молекулярно-массового распределения (в интервале $M_w/M_n = 1-3$) на величину эффекта ΔT_c является несущественным, хотя и наблюдается тенденция ослабления эффекта при увеличении длины цепи. Такое поведение представляется разумным, так как при этом уменьшается концентрация концов цепей (а следовательно, и доля свободного объёма), что может приводить к торможению молекулярной подвижности. Так как в

соответствии с данными рис. 2а величина эффекта $\Delta T_c = (T_c^{\text{пов}} - T_c^{\text{об}})$ оказалась сильно зависящей от архитектуры цепи, причём в случае ПФО эффект оказался очень ярким, более 100 К, представляется важным выяснить, каким образом этот эффект зависит от силы межмолекулярного взаимодействия (ММВ) в объёме.

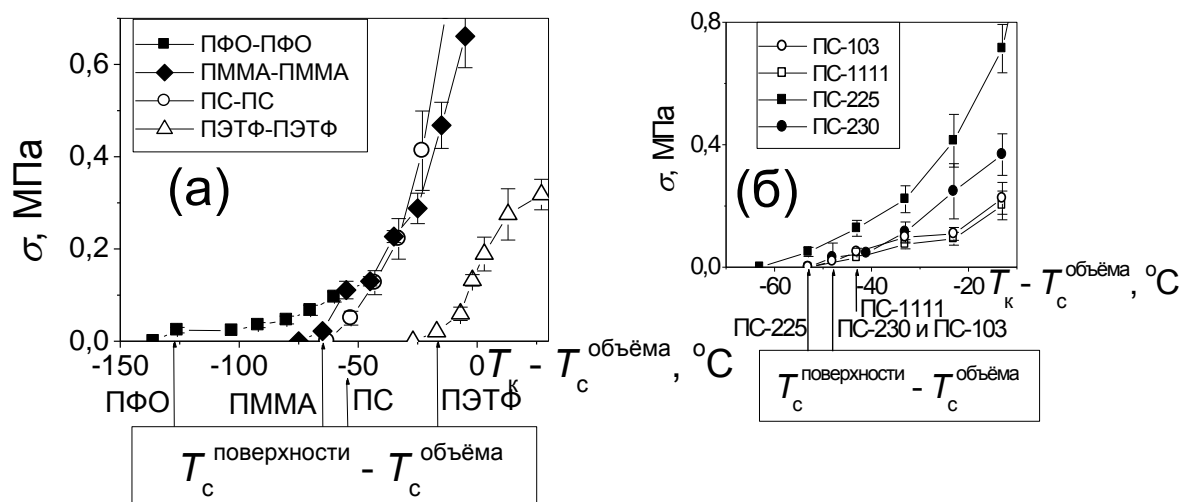


Рис. 2. Прочность при сдвиге для АС ПФО–ПФО, ПММА–ПММА, ПС-225–ПС-225 и ПЭТФ–ПЭТФ (а) и ПС-103–ПС-103, ПС-1111–ПС-1111, ПС-225–ПС-225 и ПС-230–ПС-230 (б) в зависимости от $(T_c^{\text{пов}} - T_c^{\text{об}})$. $t_k = 1$ час; значения $(T_c^{\text{пов}} - T_c^{\text{об}})$ указаны стрелками на оси абсцисс; цифры у ПС обозначают значение M_w в кг/моль

Для ответа на поставленный вопрос на рис. 3а рассмотрена зависимость ΔT_c от $T_c^{\text{об}}$, выбранной в качестве характеристики ММВ. Как следует из данных рис. 3а, при усилении ММВ в объёме (при повышении $T_c^{\text{об}}$) эффект ΔT_c становится ярче. Такое поведение может быть объяснено следующей причиной. Если допустить одну и ту же относительную степень разрыхления поверхностного слоя по сравнению с объёмом (а такое разрыхление и является одной из основных причин наблюдения эффекта $\Delta T_c < 0$ [7]) для каждого из исследованных типов архитектуры цепи, то абсолютное уменьшение силы ММВ на поверхности полимера, у которого оно больше в объёме (ПФО), должно быть также больше, чем в полимере с меньшей силой ММВ в объёме (ПЭТФ). Ещё одним фактором наблюдения более яркого эффекта $\Delta T_c < 0$ в ПФО может являться более гибкая цепь этого полимера (число мономерных звеньев в сегменте Куна $c_\infty = 3-3.6$) по сравнению с ПММА ($c_\infty = 5-7$) и ПС ($c_\infty = 8-10$) [8; 9]. Достаточно интересным является тот факт, что произведение величины эффекта ΔT_c на параметр гибкости цепи (c_∞), $\Delta T_c \times c_\infty$, для вышеперечисленных некристаллизующихся полимеров оказалось величиной, слабо зависящей от силы ММВ в объёме и составляющей $S = (400 \pm 70)^\circ\text{C}$ (рис. 3б). Полученная константа S может быть использована для прогнозирования величины эффекта понижения $T_c^{\text{пов}}$ по отношению к

$T_c^{об}$ в других некристаллизующихся аморфных полимерах при использовании достаточно простого уравнения: $\Delta T_c = C/c_\infty$.

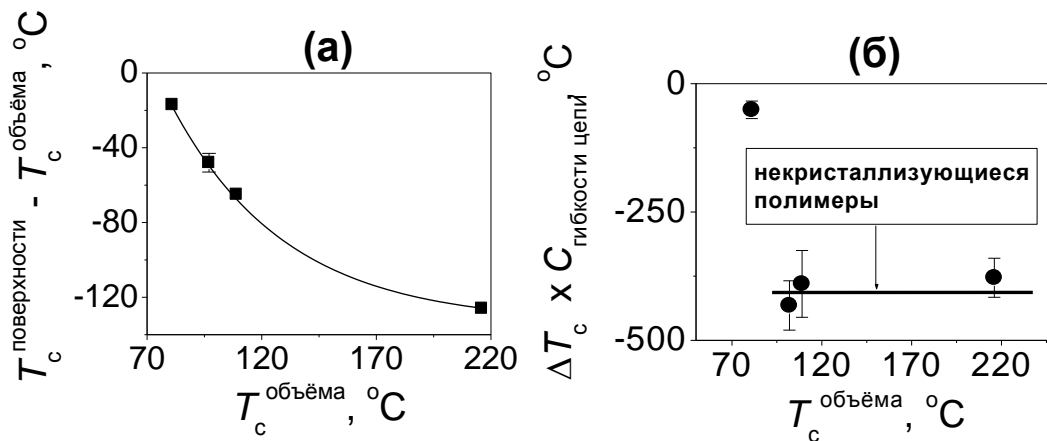


Рис. 3. Величина эффекта понижения $T_c^{пов}$ по отношению к $T_c^{об}$, $\Delta T_c = T_c^{пов} - T_c^{об}$, (а) и произведение $\Delta T_c \times c_\infty$ (б) в зависимости от $T_c^{об}$ аморфного полимера

Определённая вышеописанным образом $T_c^{пов}$ является высокотемпературным пределом $T_c^{пов}$, $T_c^{пов}$ -в, так как в этом случае развивается определённая адгезионная прочность. В качестве альтернативной характеристики $T_c^{пов}$ может быть использована наиболее высокая температура, при которой аутогезия не наблюдается ($\sigma = 0$), т.е. низкотемпературный предел $T_c^{пов}$, $T_c^{пов}$ -н. Как показал анализ зависимостей $\sigma(T_k)$, они являются нелинейными (рис. 2). Однако они спрямляются в координатах $\sigma^{1/2} - T_k$, что позволяет определить значение $T_c^{пов}$ -н путём линейной экстраполяции зависимостей $\sigma^{1/2}(T_k)$ к $\sigma^{1/2} = 0$. Пример такой процедуры приведён на рис. 4а для ПС-230 для трех значений $t_k = 2$ мин, 1 ч и 24 ч. Так как при одном и том же значении $t_k = 1$ час значения $T_c^{пов}$ -в и $T_c^{пов}$ -н составляют 55 и 44°C соответственно и такая разница представляется несущественной, то обе эти характеристики в равной степени могут быть использованы в качестве $T_c^{пов}$. Из данных рис. 4а также следует, что значение $T_c^{пов}$ -н понижается при увеличении t_k . Такое поведение является характерным для любого релаксационного процесса, в том числе и для перехода стеклование – расстекловывание. Проведём аррениусовский анализ данных рис. 4а путём рассмотрения $\lg t_k$ в зависимости от $1/T_c^{пов}$ -н (рис. 4б). Как видно, зависимость $\lg t_k$ от $1/T_k$ ($\sigma^{1/2} = 0$) носит линейный характер. Это позволяет, во-первых, впервые определить значение квазиравновесной $T_c^{пов}$, температуры Фогеля поверхности $T_\infty^{пов}$, т.е. $T_c^{пов}$ при $t \rightarrow \infty$. Линейная экстраполяция в область очень больших значений $t_k = 30-300$ лет даёт значение $T_\infty^{пов}$ (ПС) = 9–14°C. Во-вторых, по наклону этой зависимости можно определить энергию активации процесса α -релаксации поверхности $E_a(\alpha^{пов})$ при использовании уравнения $\ln t_k = \ln t_k^0 + E_a(\alpha^{пов})/RT$, где R – универсальная газовая

постоянная, которая составляет 325 кДж/моль. Полученное значение $E_a(\alpha^{\text{пов}})$ находится в хорошем соответствии с определёнными ранее [4] значениями E_a процесса взаимной диффузии ПС (250–300 кДж/моль). Это указывает на то, что в основе “элементарных актов” процессов α -релаксации и диффузии лежит перемещение одной и той же кинетической единицы движения – сегмента Куна.

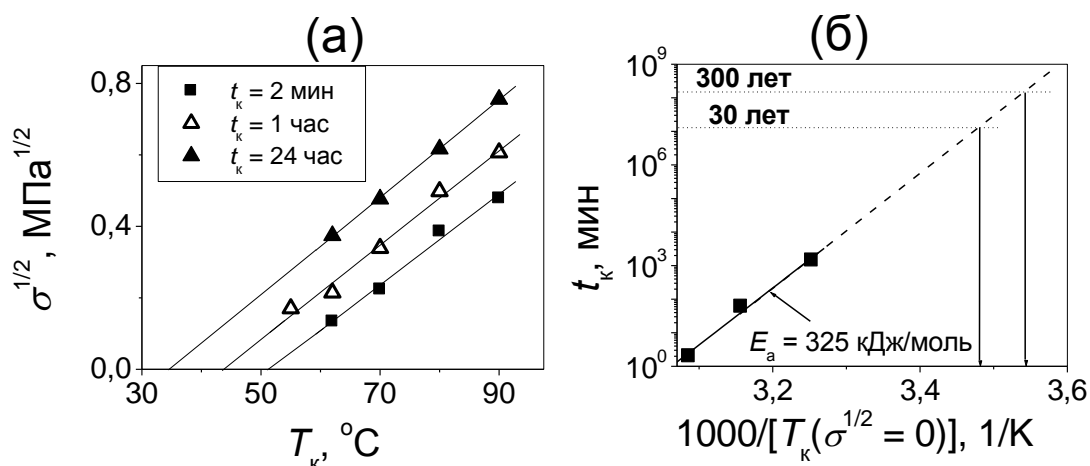


Рис. 4. Зависимости $\sigma^{1/2}$ от T_k для АС ПС-230–ПС-230 при $t_k = 2$ мин, 1 ч и 24 ч (а) и t_k от $10^3/T_c^{\text{пов}}$ -н (использованы данные рис. 4а) и её прогноз (штриховая линия, стрелками на оси абсцисс показаны прогнозируемые значения $T_\infty^{\text{пов}}$ при $t_k = 30$ и 300 лет) (б); $p_k = 0.8$ МПа

Таким образом, предложенный в работе адгезионный подход оказался весьма эффективным для выявления различия между $T_c^{\text{пов}}$ и $T_c^{\text{об}}$ полимеров. Показано, что эффект понижения $T_c^{\text{пов}}$ по отношению к $T_c^{\text{об}}$ является феноменом, характерным для аморфных полимеров, а его величина, достигающая 100К, увеличивается при усилении межмолекулярного взаимодействия в объёме и при уменьшении жёсткости цепи некристаллизующегося аморфного полимера.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ферри Дж. Вязкоупругие свойства полимеров. М., 1963.
2. Kajiyama T. // Macromol. Research. 2007. V. 15, N 2. P. 109.
3. Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соедин. 2009. Т. 51А, № 10. С. 1783.
4. Voiko Yu.M., Lyngaae-Jørgensen J. // Polymer. 2005. V. 46, N 16. P. 6016.
5. Воюцкий С.С. Аутогезия и адгезия высокополимеров. М., 1960.
6. Wool R.P. Polymer interfaces: structure and strength. Munich, 1995.
7. Voiko Yu.M. // J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys. Ed. 2010. V. 48, N 18. P. 2012.
8. Берштейн В.А., Егоров В.М. Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров. Л., 1990.
9. Aharoni S.M. // Macromolecules. 1983. V. 16, N 11. P. 1722.

Н. В. Козак, Ю. П. Гомза, Е. В. Лобко, А. В. Губина

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины, г. Киев

СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛИГЛЮКАНУРЕТАНОВ С РАЗЛИЧНЫМ СООТНОШЕНИЕМ ГИДРОФИЛЬНЫХ И ГИДРОФОБНЫХ ЦЕНТРОВ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ

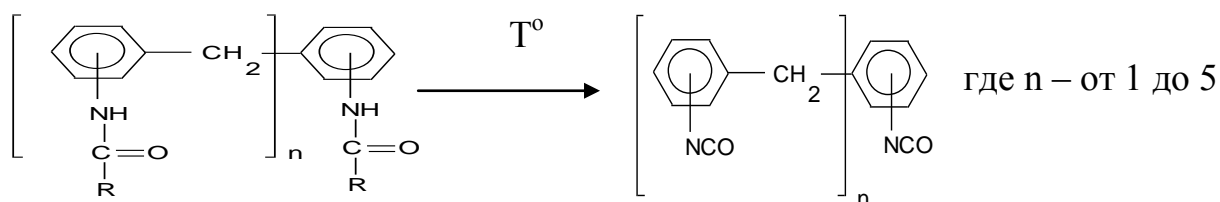
Исследовано влияние степени замещения гидроксильных групп полисахарида на характер ближнего упорядочения полиглюкануретанов – гидроксилосодержащих полиуретановых сеток на основе микробного экзополисахарида ксантана и блокированного полиизоцианата.

Ранее для новых сорбционных материалов на основе биополимера ксантана и блокированного полиизоцианата (ПИЦ) – полиглюкануретанов [1; 2] – с использованием модельных водных растворов солей переходных металлов было показано, что извлечение ионов металлов из водных растворов зависит от степени замещения ОН-групп полисахарида [3; 4]. Влияние степени замещения ОН-групп на сорбционные свойства ПГУ может быть обусловлено не только изменением соотношения центров комплексообразования различной природы (гидрофильные ОН-группы и гидрофобные уретановые), но и структурными изменениями в материале, поскольку может существенно меняться характер формирования первичных, вторичных и высших уровней структур, свойственных экзополисахариду ксантану [5; 6].

В данной работе особенности ближнего упорядочения в полиглюкануретанах (ПГУ), которые имеют разное соотношение гидрофильных и гидрофобных центров комплексообразования исследовали рентгенографическим методом.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Полиглюкануретаны с варьируемым соотношением гидроксильных и уретановых групп получали взаимодействием первичных или вторичных гидроксильных групп ксантана и заблокированных латентных изоцианатных групп ПИЦ, которые высвобождаются при повышенных температурах. Схема взаимодействия экзополисахарида с ПИЦ с образованием гидроксилсодержащей полиуретановой сетки ПГУ приведена на рис. 1.



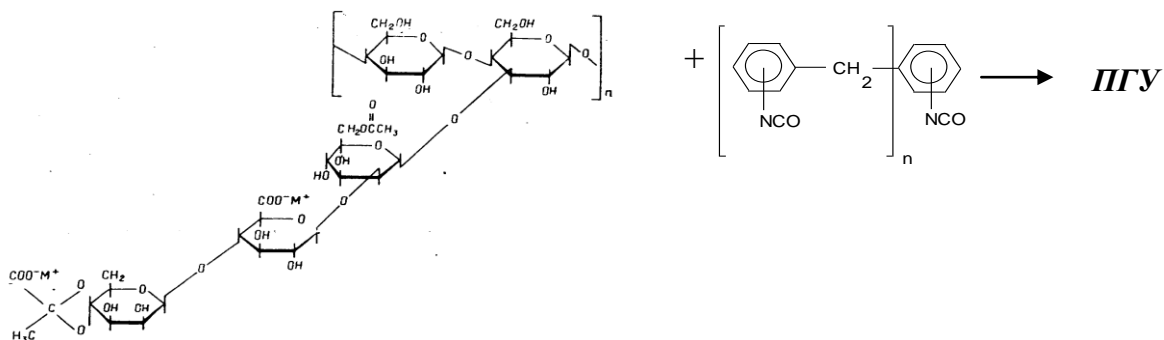


Рис. 1. Образование полигликануретановой сетки при взаимодействии блокированного полиизоцианата с микробным экзополисахаридом

Кривые широкоугольного рассеяния рентгеновских лучей получали в диапазоне углов рассеяния от 2 до 40° в режиме пошагового сканирования сцинтиляционного детектора с использованием дифрактометра ДРОН 2,0 и излучением медного анода, отфильтрованного никелем. Полученные значения рассеяния после удаления вклада фонового рассеяния камеры нормировали с учетом толщины образца и поглощения в нем рентгеновских лучей и интенсивности первичного пучка рентгеновского излучения. Подробности рентгенографических экспериментов и первичной обработки полученных данных детально описаны в [7]. Для проведения рентгенографических экспериментов исследуемые материалы размещали в кюветы толщиной 2,0 мм с окнами из лавсана толщиной 17 мкм.

На рис. 2а приведены широкоугольные дифрактограммы исходных компонентов композиции – ксантана и ПИЦ. На профиле широкоугольного рассеяния ксантана наблюдается широкий максимум интенсивности с вершиной вблизи 20° (брегговская периодичность 0,44 нм), на левом склоне которого находится слабо выраженный максимум при 8,5° (периодичность 1,04 нм). Профиль рассеяния такого вида свидетельствует об аморфном характере ближней упорядоченности данного материала, причем максимум при 20° отвечает средним расстояниям между атомами и атомными группами материала, а максимум при 8,5° – средним расстояниям между молекулярными цепями в направлениях, параллельных плоскостям их пересечения. Структура ПИЦ (кривая 2) имеет аналогичный характер, что свидетельствует о подобии общих черт ближней упорядоченности ксантана, но положения соответствующих максимумов несколько другие – 18° (периодичность 0,49 нм) и 10,5° (периодичность 0,77 нм).

На рис. 2б приведена широкоугольная дифрактограмма композита на основе ксантана с максимальным содержанием ПИЦ (ПГУ-100) в сравнении с соответствующим адитивным профилем рассеяния, рассчитанным из кривых рассеяния исходных компонентов в соответствии с их объемными частями в композите. Следует отметить, что такие аддитивные кривые отвечают гипотетическому случаю полного разделения компонентов в композите на макрофазы, которые сохраняют

все структурные особенности индивидуальных компонентов [7]. Сопоставление экспериментальной кривой с аддитивной (рис. 2б) свидетельствует о заметных изменениях в характере ближней упорядоченности композита в результате взаимодействия исходных компонентов. А именно широкий аморфный максимум с вершиной при 20° стал более интенсивным, а интенсивность максимума при меньшем угле рассеяния, который отвечает за упорядоченность полимерных цепей в поперечном направлении, несколько снизилась.

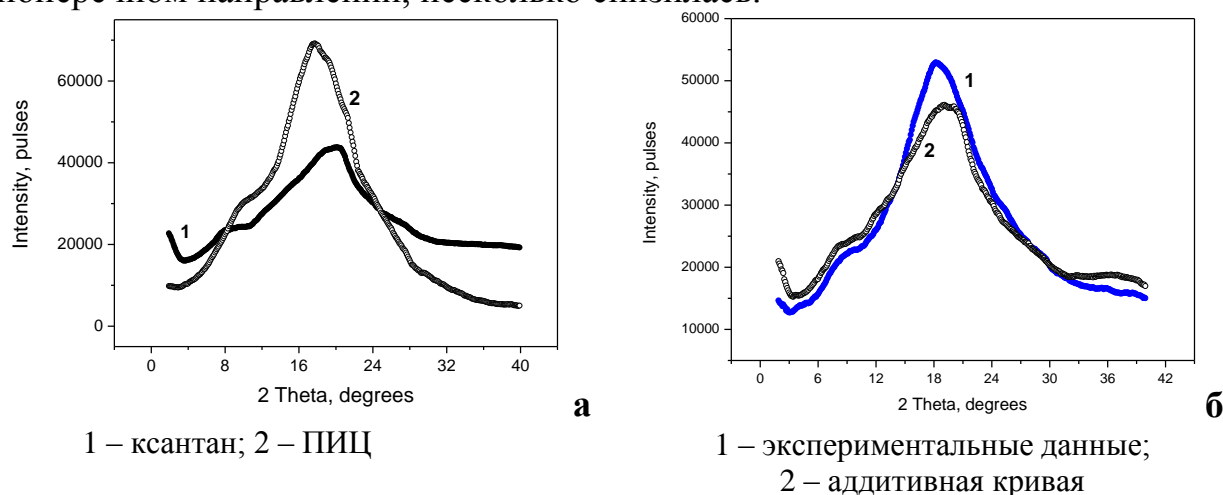


Рис. 2. Кривые широкоугольного рассеяния рентгеновских лучей исходными компонентами (а) и композитом с максимальным содержанием ПИЦ (ПГУ-100) (б)

На рис. 3а приведены экспериментальная и аддитивная кривые широкоугольного рассеяния материала с близким к эквивалентному содержанию компонентов. Из рис. 3а видно, что при таком соотношении компонентов по сравнению с предыдущим составом композита (рис. 2б) аддитивная кривая превышает экспериментальный профиль рассеяния в области углов от 8° до 22° .

Рентгенодифракционные параметры ближней упорядоченности в ПГУ

Система	Шифр образца	$2\theta_1$, град	d_1 , нм	$2\theta_2$, град	d_2 , нм
ПИЦ	PIС	10,5	0,77	18	0,49
Ксантан	Xantan	8,5	1,04	20	0,44
ПГУ-100	X100	8,9	0,99	19,1	0,46
ПГУ-60	X60	9	0,98	18,7	0,48
ПГУ-40	X40	8,5	1,04	18,6	0,48

Положение главного максимума рассеяния при этом практически полностью совпадает с аддитивным, а интенсивность первого максимума, что отвечает за поперечные расстояния между молекулярными цепями заметно снижается. Его положение сдвигается в сравнении с аддитивным профилем от $9,5^\circ$ (периодичность 0,93 нм) до 9° (периодичность 0,98 нм). На рис. 3б приведены результаты исследования композита с минимальным рассмотренным содержанием ПИЦ. Сравнение экспериментальной и

аддитивной кривых для данного композита демонстрирует заметный сдвиг положения главного максимума экспериментальной кривой в сравнении с аддитивной от $18,6^\circ$ (периодичность $0,48$ нм) до $19,2^\circ$ (периодичность $0,46$ нм). При этом первый максимум, что отвечает за расстояния между молекулярными цепями, четко выделяется при $8,5^\circ$ (периодичность $1,04$ нм), тогда как на аддитивном профиле он практически не проявляется.

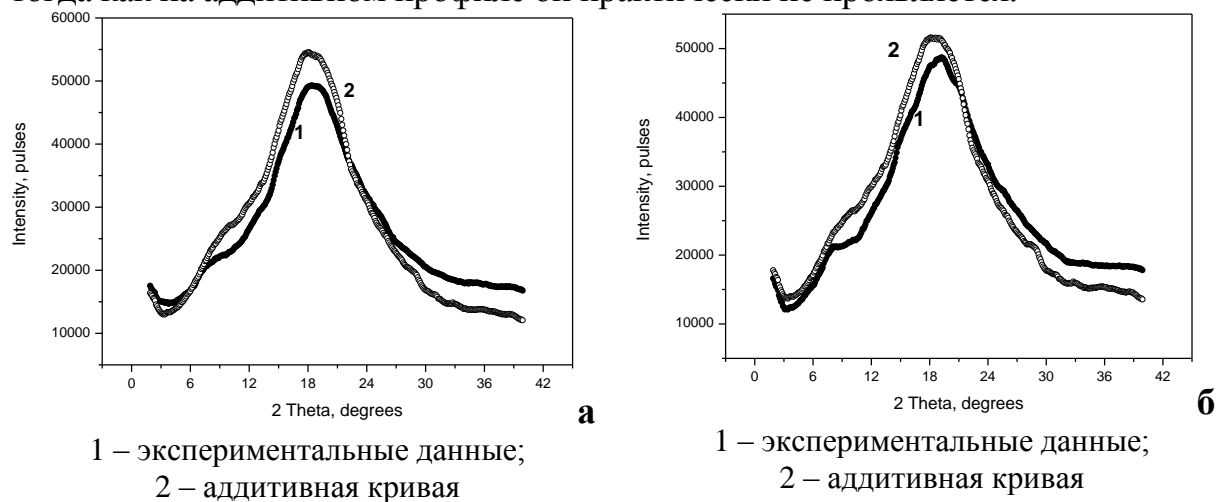


Рис. 3. Кривые широкоугольного рассеяния рентгеновских лучей ПГУ-60 (а) и ПГУ-40 (б)

Таким образом, введение ПИЦ и образование ковалентных связей между реакционно-способными группами ПИЦ и ксантана, что влияет на соотношение гидрофильных и гидрофобных центров комплексообразования ПГУ, которое зависит от степени замещения ОН-групп полисахарида, имеет следствием также систематические изменения характера ближней упорядоченности матричного полисахарида.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Crini G. // *Progr. Polym. Sci.* 2005. V. 30. P. 38–70.
2. Ciesielski W, Lii C.Y., Yen M.T., Tomasik P. // *Carbohydr. Polym.* 2003. V. 51. P. 47–56.
3. Патент № 59873 Украина. Н.В.Козак, Л.Ф.Косянчук, Ю.Н.Низельский и др.
4. Гвоздяк Р.И., Матышевская М.С., Григорьева Е.Ф., Литвинчук О.А. Микробный полисахарид ксантан. Киев, 1989.
5. Козак Н.В., Губина А.В., Клепко В.В., Василькевич О.А., Слисенко В.И. // *Физико-химия полимеров.* Тверь, 2010. Вып. 16. С. 214–219.
6. Southwick J.G., Lee H., Jameson A.M., Blackwell J. // *Carbohydrate Research.* 1980. V. 84. P. 287–295.
7. Липатов Ю.С., Шилов В.В., Гомза Ю.П., Кругляк Н.Е. Рентгено-графические методы изучения полимерных систем. Киев, 1982.
8. Семенович Г.М. Справочник по физической химии полимеров. Т. 3: ИК и ЯМР спектроскопия полимеров. Киев, 1985.
9. Дехант И., Данц Р., Киммер В., Шмольке Р. Инфракрасная спектроскопия полимеров. М., 1976.
10. Элиот А. Инфракрасные спектры и структура полимеров. М., 1972.

ВЛИЯНИЕ ИЗОМЕРИИ ПЕРФТОРАРОМАТИЧЕСКОГО ЭКСТЕНДЕРА НА ДИНАМИКУ И РЕЛАКСАЦИЮ МАКРОЦЕПИ ПОЛИУРЕТАНОМОЧЕВИН

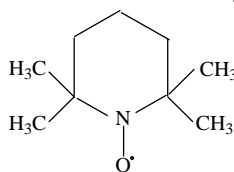
Методом ЭПР изучена вращательная диффузия нитроксильного парамагнитного зонда во фторсодержащих полиуретаномочевинах. Показано, что присутствие изомерных фторсодержащих диаминов (пара-, мета-, орто-) в составе жесткого блока полимера влияет как на динамику, так и релаксацию макроцепи системы после их тепловой обработки.

В предыдущих работах нами впервые предложено использовать в синтезе фторсодержащих полиуретаномочевин (ПУМ) медицинского назначения перфторароматические изомерные диамины [1; 2]. При этом было установлено, что различия в изомерии жестких сегментов фторсодержащих ПУМ обуславливают изменения их физико-химических свойств и биологических характеристик [3–6]. В работе исследовано влияние изомерии аминосодержащего экстендера на динамику полимерных цепей фторсодержащих ПУМ и возможность их релаксации после теплового воздействия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

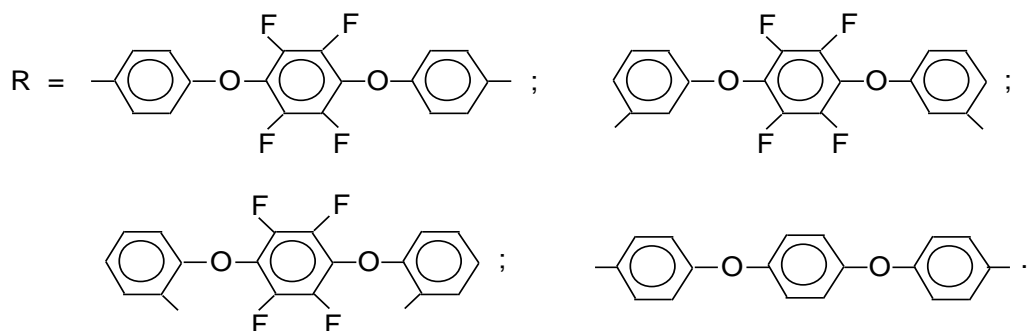
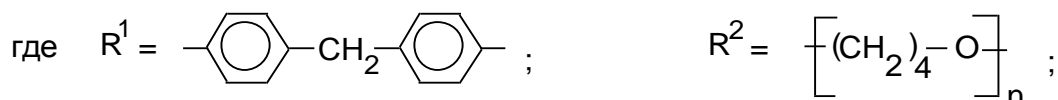
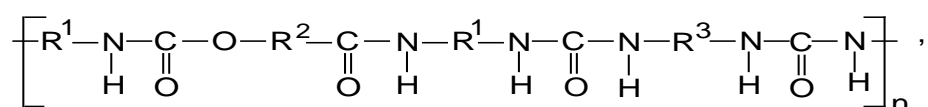
ПУМ синтезировали двустадийным способом. Изоцианатный форполимер получали на основе 4,4'-дифенилметандиизоцианата (МДИ) и олигоокситетраметиленгликоля (ОТМГ, ММ 1000). Экстендерами использовали перфторароматические изомерные диамины (ФДА): 4,4'-бис(аминофениловый)эфир тетрафторгидрохинона (*n*-ФДА), 3,3'-бис(аминофениловый)эфир тетрафторгидрохинона (*m*-ФДА), 2,2'-бис(аминофениловый)эфир тетрафторгидрохинона (*o*-ФДА). Также был синтезирован нефторированный аналог ПУМ на основе МДИ, ОТМГ и 4,4'-бис(аминофенилового)эфира гидрохинона (БАФЭГХ). Общая полимерная цепь представлена на схеме. Состав и некоторые свойства ПУМ приведены в табл. 1.

Для ЭПР анализа нитроксильный парамагнитный зонд (ПМЗ) 2,2,6,6'-



тетраметилпиперидин-1-оксил (ТЕМПО) в исследуемые пленки вводили диффузией из насыщенных паров при температуре 40°C в течение 2 ч. После этого пленки полимеров выдерживали при 20°C в течение 24 ч. Образцы сохраняли в закрытых ампулах.

Схема



Спектры ЭПР ПМЗ ТЕМПО в полимерной матрице в интервале температур от 20 до 150°С записывали с помощью 3-см радиоспектрометра РЕ-1306, оснащенного термостатируемым резонатором. Резонансную частоту измеряли с помощью частотомера ЧЗ-54 с преобразователем частоты ЯЗЧ-87. Калибровочными образцами служили дифенилпикрилгидразил ($g=2,0036$) и ионы двухвалентного марганца. Нагревание образцов проводили ступенчато, выдерживая их при заданной температуре в течение 15 мин, после чего записывали спектр. Время корреляции вращения ПМЗ ТЕМПО в области быстрых движений ($10^{-11} < \tau < 10^{-9}$ с) в полимерах при использовании стандартных значений g - и A -тензоров рассчитывали по формуле [7]

$$\tau = 6,65 \Delta H_{(+1)} \left(\sqrt{I_{(+1)} / I_{(-1)}} - 1 \right) \times 10^{-10} \text{ с}, \quad (1)$$

где $\Delta H_{(+1)}$ – ширина компоненты ЭПР спектра в слабом поле в гауссах; I_{+1} , I_{-1} – интенсивности компонент спектра в слабом и сильном полях.

Таблица 1. Химический состав и свойства ПУМ

Образец, состав	ΔC_p , кДж/ кг·град	M_n г/моль	M_w г/моль	M_w/M_n
ПУМ-1[МДИ, ОТМГ, БАФЭГХ]	0,356	28940	36520	1,26
ПУМ-2[МДИ, ОТМГ, <i>n</i> -ФДА]	0,471	31170	38410	1,23
ПУМ-3[МДИ, ОТМГ, <i>m</i> -ФДА]	0,612	28680	35640	1,24
ПУМ-4[МДИ, ОТМГ, <i>o</i> -ФДА]	0,571	25290	32740	1,30

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При исследовании полимерных материалов использование нитроксильных радикалов в качестве ПМЗ (в нашем случае ТЕМПО) основано на том, что в зависимости от молекулярной подвижности среды и области движения самого ПМЗ меняются форма спектра ЭПР и величина расщепления сверхтонкой структуры ПМЗ. Время реориентации парамагнитной частицы в магнитном поле (время корреляции τ) характеризует вращательную подвижность нитроксильного ПМЗ в исследуемом полимере [7]. На рис. 1а представлены спектры ЭПР ТЕМПО, записанные при разных температурах в матрице исследованных ПУМ. Рассчитанные значения времени корреляции τ приведены в табл. 2.

Форма спектров ЭПР ТЕМПО в изученных полимерах при н.у. отличается от характерного спектра ЭПР ТЕМПО, который находится в гомогенной среде (рис. 1а). Спектры ЭПР ПМЗ ТЕМПО в нефторированной ПУМ-1 и фторсодержащих ПУМ-2-4 имеют разное строение и асимметричную форму; в некоторых спектрах наблюдается расщепление компоненты спектра в слабом поле. Во всех спектрах наблюдается существенное увеличение центральной компоненты и заметное расщепление компоненты в сильном поле. Линии спектра ЭПР ТЕМПО в ПУМ значительно уширены в сравнении с компонентами спектра этого же зонда при 120°C (рис. 1а).

Такие спектры фиксируют сигналы от «быстрых» – «медленных» ПМЗ и являются суперпозицией спектров ЭПР ПМЗ с разной вращательной подвижностью. В пользу существования в полимерах областей с разной подвижностью, т.е. наличия спектра времени корреляции ПМЗ, свидетельствует также сужение компонента спектра ТЕМПО и его изотропность при 120°C. Эта температура выше, чем T_g жесткого блока ПУМ. При 120°C подвижность ПМЗ во всех образцах ПУМ является практически одинаковой вследствие увеличения подвижности полимерных цепей при нагревании и унификации времен корреляции зондов в разных областях матрицы. При этих условиях спектры от ПМЗ из разных областей ПУМ при наложении практически совпадают. Следовательно, полученные результаты указывают на гетерогенность ПУМ.

При этом следует отметить, что в гетерогенной матрице времена корреляции ПМЗ, находящегося в областях полимера с различной подвижностью, могут отличаться на несколько порядков вследствие существования распределения по частотам сегментальных движений. В гетерогенной системе величина времени корреляции τ , рассчитанная по формуле (1), соответствует «быстрой» ($10^{-11} < \tau < 10^{-9}$ с) фракции ПМЗ и может рассматриваться как эффективная величина, которая характеризует более подвижную часть полимера.

Из данных табл. 2 и рис. 1б видно, что введение перфторированных изомерных удлинителей в полимерную цепь во всех случаях влияет на подвижность ПМЗ в полимерах во всем исследованном температурном интервале. Причем различия величин τ для ПУМ, содержащих различные фторированные изомеры в составе макроцепи, возрастают после нагрева и последующего охлаждения образца (тепловой обработки). Температурная зависимость величины τ также зависит от изомерного положения функциональных аминогрупп в фторсодержащем экстендере.

Таблица 2. Значения времени корреляции ПМЗ в матрице ПУМ

Полимерная система	Температура образца, °С						
	20	25	50	75	100	120	20*
	$\tau \times 10^{10}$ с						
ПУМ-1	10	7	5	3	2	2	9
ПУМ-2	21	14	10	4	2	2	14
ПУМ-3	19	14	9	6	4	4	25
ПУМ-4	18	10	6	5	4	3	15

* Температура образца, охлажденного после тепловой обработки (т/о)

Наибольшие изменения наблюдаются для ПУМ-2, где в составе жесткого блока находится симметричный фторированный экстендер (*n*-ФДА). Зависимость изменения времени корреляции ПМЗ в исследованных системах после тепловой обработки (ПУМ-т/о) от изомерии удлинителя цепи и введения фтора в ПУМ приведена на рис. 1в.

Интересным является тот факт, что подвижность ТЕМПО при одной и той же температуре матрицы ПУМ до и после тепловой обработки может существенно отличаться (рис. 1в). Вместе с тем полимерная матрица «помнит» о тепловом воздействии на нее. Этот эффект является незначительным для нефторированной ПУМ и четко проявляется для всех фторсодержащих полимеров. За исключением ПУМ-3, в составе жесткого блока которой находится экстендер с *meta*-положением аминогрупп (*m*-ФДА), нагрев до температуры 120°С приводит к возрастанию подвижности ПМЗ сразу после охлаждения в сравнении с образцом до нагрева.

Изменение подвижности ПМЗ до и после тепловой обработки полимеров можно объяснить несколькими причинами:

- установлением более уравновешенных конформаций макроцепи во время охлаждения нагретой ПУМ в сравнении с непрогретым образцом. Начальная неуравновешенность конформаций необработанного полимера часто связана с влиянием подложки и технологией приготовления самой пленки [8; 9];
- замедленной релаксацией структуры исследованных ПУМ после их тепловой обработки для стерически затрудненных изомеров, использованных в качестве экстендеров ПУМ;
- влиянием вышеупомянутых обоих процессов.

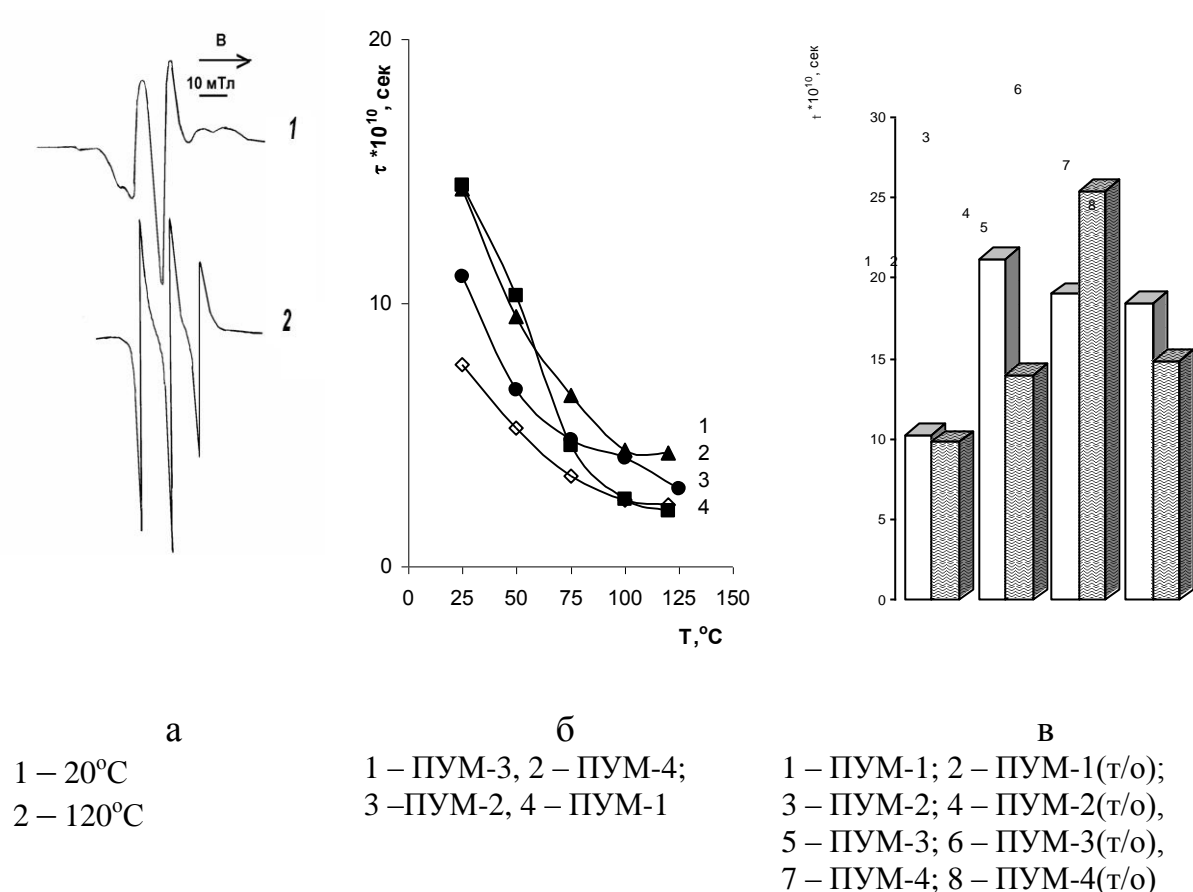


Рис. 2. Зависимость от температуры спектров ЭПР (а) и вращательной подвижности ПМЗ в ПУМ (б), влияние нагрева на время корреляции ПМЗ (в)

Для ПУМ-1, ПУМ-2 и ПУМ-4 более вероятной является другая причина (рис. 1). В отличие от ПУМ-1, ПУМ-2 и ПУМ-4 нагревание и последующее охлаждение ПУМ-3 сопровождаются снижением подвижности ПМЗ, что является более характерным для первой причины.

Таким образом, показано, что присутствие в составе исследованных полимеров перфторированных изомерных удлинителей макроцепи влияет как на динамику, так и релаксацию макроцепи ПУМ после их тепловой обработки. Использование изомерии (*пара*-, *мета*-, *орто*-) экстендера соответственно в получении фторированных ПУМ а также других поликонденсационных полимерах позволит регулировать свойства и структуру такого типа блок-сополимеров при создании полимерных материалов с необходимым комплексом свойств.

Работа выполнена в рамках проекта “Новейшие медико-биологические проблемы и окружающая среда человека» № 0104U003911.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шекера О.В., Бородин А.Е., Храновский В.А. и др. // Укр. хим. журн. 2001. Т. 67, № 4. С. 15.

2. Шекера О.В., Мужев В.В., Остапюк С.Н., Гриценко В.В. // Физико-химия полимеров. Тверь, 2007. Вып. 13. С. 166.
3. Козак Н.В., Шекера О.В., Нестеренко Г.М., Низельский Ю.Н. // Полимерный журнал. 2005. Т. XXVII, № 2. С. 106.
4. Шекера О.В., Мужев В.В., Перепелицина Л.Н. и др. // Физико-химия полимеров. Тверь, 2006. Вып. 12. С. 269.
5. Мужев В.В., Чарнецкая А.Г., Шекера О.В., Жигир О.Н. // Физико-химия полимеров. Тверь, 2008. Вып. 14. С. 237.
6. Шекера О.В., Лазаренко О.Н., Алексеева Т.А., Ошкадеров С.П. // Докл. НАН Украины. 2005. № 5. С. 149.
7. Вассерман А.М., Коварский А.Л. Спиновые метки и зонды в физико-химии полимеров. М., 1986.
8. Липатов Ю.С., Козак Н.В., Низельский Ю.Н. // Физика конденсированных высокомолекулярных систем. 1998. № 6. С. 128.
9. Липатов Ю.С., Козак Н.В., Низельский Ю.Н. // Высокомолек. соедин. 1999. Т. 41А, № 8. С.1308.

Д. В. Власов, Л. А. Апресян, Т. В. Власова, В. И. Крыштоб

Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, г. Москва

О НИЗКОВОЛЬТНЫХ АНОМАЛИЯХ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ПЛЕНОК ПЛАСТИКАТОВ ПВХ

Пластикаты ПВХ, которые являются наиболее востребованными изоляторами электро-радиотехнической промышленности, при использовании новых типов пластификаторов, придающих им антистатические характеристики, обнаруживают одновременно достаточно уникальные электрофизические свойства, в том числе дискретные спонтанные и стимулированные переходы в состояние высокой проводимости (СВП) при напряженностях поля существенно ниже порога электрического пробоя, причем абсолютная величина таких скачков на 4 и более порядков величины превосходит проводимость в исходном состоянии. В серии работ авторов на образцах пленок таких широкозонных пластикатов исследована специфика низковольтных переходов в СВП с электропроводностью на уровне антистатике. Эксперименты по исследованию переходов в СВП проводились с относительно «толстыми» пленками толщиной до 1000 мкм, в то время как в большинстве известных работ по исследованию переходов полимерных пленок в СВП экспериментально измеренная критическая толщина, ограничивающая такие переходы, не превышает единицы микрон. Такой подход позволил максимально снизить влияние структуры и параметров металлических электродов в интерпретации наблюдаемых аномалий электропроводности, а также предложить новую качественную модель наблюдаемых явлений в исследованных пластикатах.

В данной работе приводятся результаты, обобщающие выполненные в серии публикаций авторов [1–4] исследования аномалий электрофизических параметров полимерных пленок ПВХ пластикатов. При этом обнаруживается ряд интересных явлений, аналогичных наблюдаемым при переходах в СВП, найденных ранее для тонких (менее микрона) пленок для других классов полимерных пленок, сформированных, как и в [1–3], методом полива из раствора [5; 6].

Отметим, что в большинстве выполненных ранее исследований структур металл–полимерная пленка–металл (МПМ) толщина полимерных пленок принципиально лежит в нанометровом диапазоне и не может превышать некоторую экспериментально измеренную критическую толщину (обычно порядка микрона), выше которой аномальные эффекты и, в частности, переходы в СВП не наблюдаются. Напротив, исследованные в [1–3] пластикаты ПВХ с антистатическим уровнем проводимости обладают существенной спецификой, позволяющей наблюдать весь спектр аномалий электропроводности на образцах толщиной до одного миллиметра.

Принципиальное отличие, возникающее при исследовании аномалий в более толстых пленках, на наш взгляд, состоит в том, что позволяет максимально снизить влияние структуры, материала и параметров

металлических электродов, в том числе и возможных артефактов, связанных с использованием металлических электродов (окисление, прораствание «усов» и т.д.), и акцентировать внимание на исследовании аномалий электрофизических свойств самой пленки. В подтверждение изложенному можно процитировать резюме известного автора многочисленных работ, обобщенных в обзоре [5], целиком посвященном результатам исследований тонкопленочных структур широкозонных МПМ: «... до сих пор нет ответа на вопросы: возможна ли высокая проводимость в тонких пленках полимеров, каковы условия ее возникновения ...».

Это утверждение нуждается в небольшом уточнении. В частности, хорошо известно, что при увеличении напряжения на конденсаторе происходит электрический пробой (т.е. фактически переход в высокопроводящее состояние) практически любого диэлектрика (даже вакуума!), в том числе и полимерной пленки в МПМ структуре. Переход в СВП вблизи порога пробоя должен наблюдаться всегда. Другое дело, что собственно пробой МПМ может иметь обратимый характер, не нарушающий структуру полимерной пленки. Если напряжение на МПМ подается через большое балластное сопротивление, то происходит так называемый «мягкий» пробой, сопровождающийся резким падением сопротивления образца, или в соответствии с принятой терминологией происходит обратимый переход в СВП, не сопровождающийся какими-либо изменениями и повреждениями полимерной пленки и МПМ структуры. Если взять справочные данные для характерных порогов пробоя широкозонных полимеров, то они лежат в достаточно широких пределах от 10^5 до 10^7 В/см. Если же пересчитать эти данные для тонких пленок толщиной 0.1 мкм, то нормальные пробойные напряжения будут соответственно от 1 до 100 В. Таким образом, среди многочисленных исследований переходов в СВП с использованием МПМ структур с тонкими полимерными пленками значительная часть связана с «обычным» высоковольтным пробоем. Причем для тонких пленок, толщина которых сравнима с длиной пробега электрона, инжектированного в полимер, пороговые значения пробоя могут очевидным образом существенно снижаться, как и влияние специфичности используемого полимера. Для таких «обычных» пробоев диэлектриков многое известно, в частности, давно исследован механизм, связанный с образованием электронной лавины, а также нитевидная структура каналов пробоя. Таким образом, собственно специфика полимера в таких экспериментах минимальна.

Нетривиальными и, вероятно наиболее, привязанными к структуре полимера представляются низковольтные аномалии электропроводности в МПМ структурах в области напряженностей поля в десятки и сотни раз более низких, чем пороговые значения. Очевидно, что именно такие низковольтные аномалии и, в частности, переходы в СВП могут выходить

за рамки применимости известных стандартных моделей пробоя и представляются наиболее перспективными для возможных приложений в полимерной микроэлектронике и, кроме того, предполагают существование специфического физического механизма перехода в СВП в «низковольтном» режиме.

В излагаемых ниже результатах нескольких исследовательских работ показаны именно низковольтные аномалии проводимости, причем авторам удалось надежно продемонстрировать существование низковольтного спонтанного и стимулированного перехода в СВП, а также исследовать другие аномалии проводимости вдали от высоковольтного порога пробоя. Ключевым элементом описываемых исследований является использование полимерных пленок пластикатов ПВХ с антистатическим уровнем проводимости [1–3]. В структурах МПМ из таких пластикатов наблюдается целый спектр низковольтных аномалий даже при использовании относительно «толстых» пленок, в том числе проявления сильной нелинейности и наличие релаксационных процессов. Другое преимущество, связанное с выбором в качестве объекта исследования пластикатов ПВХ, вызвано их широким распространением, простотой получения заданных свойств и возможностью создания новых и перспективных нанокompозитных материалов, при этом очевидно, что понимание электрофизических свойств нанокompозитов в любом случае должно базироваться на детальном анализе и исследовании физических механизмов низковольтных аномалий проводимости самой полимерной матрицы.

Как показали исследования в [1–3] электрофизические свойства указанных пластифицированных пленок ПВХ обнаруживают ряд уникальных аномалий, существенно отличающихся по некоторым параметрам от достаточно изученных эффектов, зарегистрированных для других широкозонных полимеров [5; 6].

При измерении вольтамперных характеристик МПМ структур с пластикатами ПВХ в низковольтной области установлено, что пленка самопроизвольно [1; 2] может переключаться в состояние с высокой проводимостью (СВП) – со скачком (рис. 1) на величину в четыре и более порядков. Причем в этом случае образец – пленка пластиката – может достигать сопротивлений менее 1 кОм и фактически уже не является изолятором. Причина и механизм «запуска» процесса перехода в СВП могут быть связаны с различными типами воздействия на МПМ, в частности, зависеть от приложенного «одноосного» давления (т.е., например, от уровня прижима электродов измерительной ячейки к полимерной пленке) и вариаций этого воздействия, в частности, при изменении температуры. Отметим, что время жизни образца в СВП также определяется неизученными факторами, и в наших экспериментах могло изменяться от долей секунды до нескольких часов. Тем не менее было

обнаружено, что спонтанные низковольтные переходы в СВП происходят в основном при переключении напряжения, причем как в сторону повышения, так и в сторону понижения его величины. В частности, на рис. 1 можно отчетливо заметить корреляцию переключений в СВП и обратно с моментами переключения внешнего напряжения. В развитие этого подхода

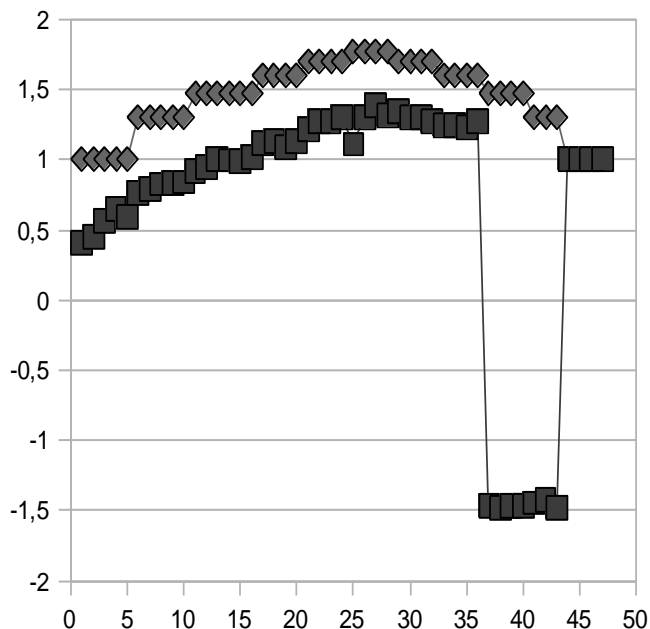


Рис. 1. Временная развертка процесса снятия ВАХ (ось ординат – минуты). По оси абсцисс в логарифмическом масштабе показаны значения : горизонтальный квадрат – точки соответствующие расчетному сопротивлению (U/I) образца, ромб – прикладываемое к МПМ структуре напряжение источника

в работе [1] были реализованы стимулированные переходы МПМ структуры на базе ПВХ пластиката в СВП путем однократного приложения кратковременных (порядка секунды) импульсов переменной полярности. Оказалось, что импульсное переключение полярности приложенного к МПМ электрического поля может в статистическом смысле вызывать стимулированные низковольтные переходы в СВП (все прикладываемые к образцу напряжения не превышали 50 В при толщине пленки 50 мкм, подробнее в [1]). В связи с особенностью поведения образца при переходе напряжения через ноль, отдельного внимания заслуживает область самых низких напряженностей поля, которая в использованных нами относительно толстых, порядка 50 мкм пленок лежит в диапазоне единиц вольт. В частности, подробные исследования указанного интервала напряжений с шагом порядка 0.1 В выявили наличие N-образной структуры, расположенной при данной концентрации пластификатора и толщине пленки в самом начале вольтамперной характеристики (для 30 мкм стандартной пластифицированной (соотношение ПВХ:пластификатор=100:80) пленки ПВХ начальный фрагмент вольтамперной характеристики приведен на рис. 2). Возможно, наличие приведенной на рис. 2 N-образной особенности в области малых напряжений и является причиной стимулированного перехода в СВП при импульсной смене полярности [1] приложенного напряжения.

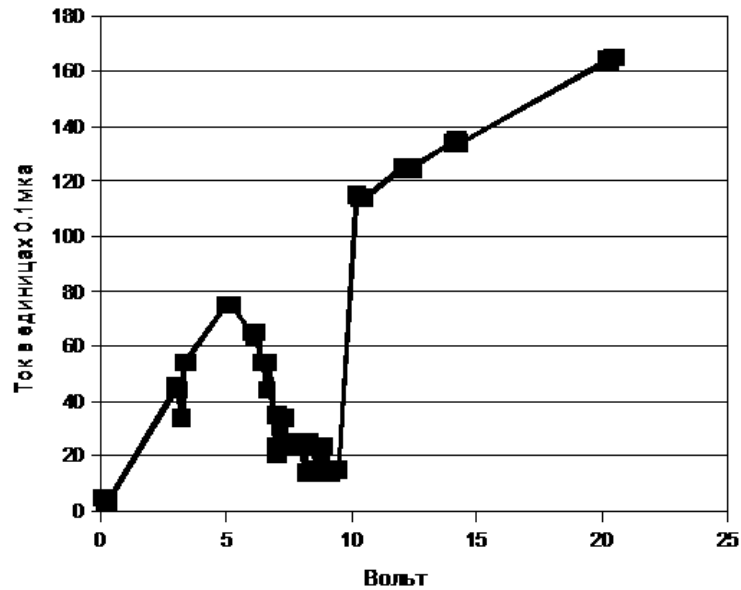


Рис. 2. Низковольтный участок ВАХ для пленки пластика (соотношение ПВХ:пластификатор А=100:80), полученной методом полива из 5% раствора в ТГФ

Действительно, на полной вольтамперной характеристике (рис. 3) наблюдается область неустойчивости, или область нетермодинамических «макро-»флуктуаций с размахом порядка и больше самой измеряемой величины. В частности, если проанализировать полную картину ВАХ пленки пластика, показанную на рис. 3 (фрагмент которой приведен на рис. 2), то можно отчетливо выделить зону «макро-»флуктуаций и существенного разброса отсчетов (от 5 до 50 В), а также зону, где флуктуации практически отсутствуют (менее 5 и более 50 В).

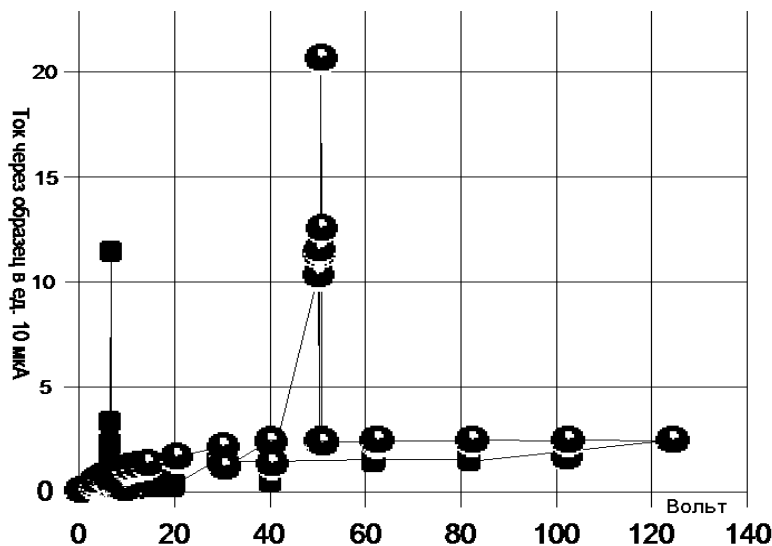


Рис. 3. ВАХ для образца пластика ПВХ. Точки кружки – повышение напряжения, квадраты – понижение напряжения

Наблюдаемые «гигантские» нетермодинамические флуктуации можно рассматривать как «попытки» образца спонтанно переключиться в СВП, а возможно, и действительные переключения, но на короткие интервалы времени, не превышающие характерную постоянную времени измерительной системы.

Таким образом, в антистатических пластифицированных ПВХ пленках достаточно уверенно и воспроизводимо регистрируются низковольтные аномалии электропроводности, включая устойчивые спонтанные и стимулированные переходы в СВП и обратно. Экспериментальный подход, описанный выше и в работах [1–3], позволил сформулировать качественную модель аномалий низковольтной проводимости [2], которая получила развитие в работе [4], где была доведена до конкретных формул, позволяющих в принципе сравнить её предсказания с экспериментом.

Дальнейшие исследования специфики низковольтных аномалий электропроводности могут способствовать лучшему пониманию причин и физических механизмов электропроводности в полимерных структурах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Власов Д.В., Апресян Л.А., Власова Т.В., Крыштоб В.И. // Письма в ЖТФ. 2010. Т. 36, вып. 19. С. 100.
2. Vlasov D.V., Apresyan L.A., Krystob V.I., Vlasova T.V. // ArXiv: 1003.5482; 1003.2331; 1004.4972; 1010.6241.
3. Власов Д.В., Апресян Л.А., Власова Т.В., Крыштоб В.И. // Высокомолек. соед. 2011 (в печати).
4. Vlasov A.D. // ArXiv:1011.5094.
5. Лачинов А.Н., Воробьева Н.В. // УФН. 2006. Т. 17, вып.12. С. 1249.
6. Долбин И.В., Козлов Г.В., Заиков Г.Е. Структурная стабилизация полимеров: фрактальные модели. М., 2007.

Е. Р. Волкова, В. В. Терешатов, М. А. Макарова, Ж. А. Внутских,
И. Л. Тутубалина, И. В. Москалев

Институт технической химии УрО РАН, г. Пермь

ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОСВЯЗИ МЕЖДУ СТРУКТУРОЙ И СВОЙСТВАМИ ВЫСОКОПРОЧНЫХ ПОЛИУРЕТАНОВ НА ОСНОВЕ СМЕСЕЙ ГИДРОКСИЛСОДЕРЖАЩИХ ОЛИГОМЕРОВ

Исследованы реологические и физико-механические свойства полиуретанов на основе смесей олигомеров с разной реакционной способностью, отвержденных полиизоцианатом при комнатной температуре. Показано влияние состава и структуры полиуретановых композитов на их эксплуатационные и технологические свойства.

К полиуретанам (ПУ) относят широкий спектр полимеров различного строения, содержащих уретановую группу $-\text{NHCOO}-$. ПУ характеризуются уникальным комплексом эксплуатационных свойств, по некоторым параметрам превосходящим другие типы полимеров. Отличительной особенностью ПУ являются высокие механические характеристики, теплостойкость, хорошая адгезия к различным материалам, устойчивость к воздействию агрессивных сред [1–3]. При формировании нового класса высокопрочных полиуретановых конструкционных материалов с использованием энергосберегающих технологий принципиальное значение имеет выбор исходных компонентов. Эффективным методом регулирования структуры и свойств отвержденных композитов является использование в качестве полимерной основы смеси олигомеров с разной реакционной способностью [4] в сочетании с оригинальной каталитической системой на основе четырехфункционального этилендиамин и железосодержащего катализатора [5].

Целью данной работы является исследование возможности в пределах одного типа ПУ получать композиции с различными эксплуатационными и технологическими свойствами посредством варьирования их структуры и соотношения исходных компонентов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования рассмотрены полиуретановые композиции на основе трехкомпонентной смеси олигомеров: олигооксиэтилендиола (Лапрол 402, $M=400$, $f=2$), олигооксипропилентриола (Лапрол 373, $M=370$, $f=3$) и N,N,N',N'-тетраakis-(2-гидроксипропил)-этилендиамина (Лапрамол 294, $M=290$, $f=4$), который благодаря наличию в его молекуле третичных атомов азота является катализатором реакции

уретанообразования. В качестве изоцианатного компонента использовали смесь полифениленполиметилениполиизоцианатов (ПИЦ) с $M = 270$, $f = 2$. В качестве дополнительного катализатора уретанообразования применяли трис-ацетилацетонат железа (III) (0,05 мас. %) [6]. Количество реагентов в системе рассчитывали исходя из эквимольного соотношения NCO и OH-групп.

Состав и соотношение компонентов полимерной основы исследуемых ПУ приведены в табл. 1.

Таблица 1. Состав и соотношение компонентов олигомерной основы

Наименование образца	Соотношение компонентов, моль		
	Лапрамол 294	Лапрол 373	Лапрол 402
ПУ-1	0,2	–	0,8
ПУ-2	0,2	0,1	0,7
ПУ-3	0,2	0,2	0,6
ПУ-4	0,2	0,3	0,5
ПУ-5	0,2	0,4	0,4
ПУ-6	0,2	0,6	0,2
ПУ-7	0,2	0,8	–

Физико-механические характеристики ПУ (прочность при растяжении σ_p , относительную критическую деформацию ε и модуль Юнга E – напряжение при растяжении 1–3%) определяли на универсальной машине «Instron 3365» (Великобритания) при температуре $24 \pm 1^\circ\text{C}$ и скорости растяжения $\nu = 0,056 \text{ c}^{-1}$. Жизнеспособность реакционной смеси t^* определяли на ротационном вискозиметре «Reotest 2.1» (Германия) при температуре $25 \pm 0,5^\circ\text{C}$ и скорости сдвига 180 c^{-1} . Температуру стеклования T_g полиуретанового композита определяли методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на приборе DSC 822° фирмы «Mettler-Toledo» (Швейцария) при скорости нагревания $0,083 \text{ град/с}$ в диапазоне температур $-50 \dots +250^\circ\text{C}$. Температура стеклования определялась по кривым ДСК как температура средней точки между экстраполированным началом и концом стеклования. Кинетику набухания образцов эластомеров определяли гравиметрическим методом [7]. Он заключается в том, что образцы полимера помещаются в воду и периодически взвешиваются. Равновесную степень набухания вычисляли по уравнению $G = (m - m_0)/m_0$ где m_0 и m – масса полимера до и после набухания соответственно.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 2 представлены расчетные значения содержания жестких уретановых фрагментов $C_{ур}$, плотность химической сетки N_x [8] и свойства полиуретановых материалов на основе смесей полифункциональных олигоэфиров, отвержденных ПИЦ при температуре $25 \pm 0,5^\circ\text{C}$.

Из табл. 2 видно, что чем больше содержание трехфункционального олигоэфира Лапрола 373 в олигомерной основе, тем выше плотность химической сетки N_x и больше концентрация уретановых групп $C_{ур}$. Жесткие уретановые сегменты способны к образованию сильных Н–связей между собой и кислородом простого полиэфира, они препятствуют продольному перемещению полимерных цепей при механической деформации, в результате чего возрастают прочность и упругость материала, снижается относительная деформация. Кроме того, увеличение степени сшивания делает ПУ более жесткими, уменьшает их набухание в воде, увеличивает $T_{ст}$.

Таблица 2. Параметры структуры и свойства полиуретановых композиций

Образец	N_x , кмоль·м ⁻³	$C_{ур}$, %	σ_p , МПа	ϵ , %	E , МПа	$T_{ст}$, °С	G , %
ПУ-1	–	46,2	28,3	84,2	490,4	37,4	13,9
ПУ-2	0,25	47,3	40,8	45,8	498,3	54,7	7,2
ПУ-3	0,44	48,5	48,4	35	509,1	62,6	5,9
ПУ-4	0,67	49,7	63,4	21,7	686	68,5	5,0
ПУ-5	0,89	50,8	76,1	18,3	731	75,2	4,1
ПУ-6	1,10	51,0	80,8	16	816,7	83,8	2,8
ПУ-7	1,68	55,0	83,3	10,8	1104,0	97,5	0,6

При разработке быстроотверждающихся многокомпонентных композиций большой интерес представляют реологические исследования, так как вязкость и жизнеспособность полимерной системы не только влияют на характер технологического процесса, но и определяют качество конечного материала [10]. В результате реологических исследований установлено, что увеличение концентрации Лапрола 373 в композиции с 0,1 до 0,6 моль позволяет уменьшить t^* в два раза. Таким образом, увеличение в реакционной массе концентрации трехфункционального полиола приводит к увеличению содержания жестких блоков, образованных изоцианатными фрагментами, и степени сшивания, что, в свою очередь, ведет к сокращению времени отверждения полиуретановой композиции, повышению прочности, модуля упругости, температуры стеклования и гидрофобности отвержденного полиуретанового материала.

В результате исследования физико-механических и реологических свойств полиуретановых композиций низкотемпературного отверждения на основе трехкомпонентной олигомерной смеси и полиизоцианата установлена связь между соотношением компонентов исходной олигомерной основы, структурой и свойствами отвержденных полиуретановых материалов. Показано, что с ростом содержания трехфункционального полиола в смесевой олигомерной основе формируется более жесткая пространственно-сшитая структура, что позволяет получать высокопрочные быстроотверждающиеся конструкционные материалы.

Работа выполнена при финансовой поддержке Отделения химии и наук о материалах РАН «Создание и изучение макромолекул и макромолекулярных структур новых поколений» (проект «Молекулярный дизайн наноструктурированных полимерных систем с гибридной дисперсной фазой на основе олигомеров и их смесей») и РФФИ (проект 09-03-00196_а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Волкова Е.Р. // Пласт. массы. 2010. №6. С. 18–20.
2. Волкова Е.Р., Терешатов В.В. // Пласт. массы. 2009. № 5. С. 39–42.
3. Волкова Е.Р., Терешатов В.В., Макарова М.А., Ламзина И.С. // Пласт. массы. 2009. № 8. С. 38–41.
4. Межиковский С.М. Физикохимия реакционноспособных олигомеров: Термодинамика, кинетика, структура. М., 1998.
5. Терешатов В.В., Волкова Е.Р., Сеничев В.Ю. и др. // Материалы IV Всероссийской научной конференции «Физикохимия процессов переработки полимеров». Иваново, 2009. С. 22.
6. Чирков Н.М., Матковский П.Е., Дьячковский Ф.С. Полимеризация на комплексных металло-органических катализаторах. М., 1976.
7. Малкин А.Я., Чалых А.Е. Диффузия и вязкость полимеров: Методы измерения. М., 1979.
8. Саундерс Дж., Фриш К. Химия полиуретанов: пер. с англ. М., 1968.
9. Липатова Т.Э. Каталитическая полимеризация олигомеров и формирование полимерных сеток. Киев, 1974.
10. Малкин А.Я., Исаев А.И. Реология: концепции, методы, приложения: пер. с англ. СПб., 2007.
11. Любартович С.А., Морозов Ю.Л., Третьяков О.Б. Реакционное формование полиуретанов. М., 1990.

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКОЙ ВЯЗКОСТИ ПММА В БИНАРНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Подробно изучено влияние температуры на величину $[\eta]$ и степень набухания макромолекулярных клубков α^3 ПММА в бинарных растворителях, используемых в качестве элюентов в адсорбционной хроматографии. Показано, что величина $[\eta]$ (и α^3) в большинстве случаев мало изменяется при вариации температуры, что позволяет предположить, что вклад $[\eta]$ в температурную зависимость характеристик удерживания минимален.

Хорошо известно, что характеристики удерживания в адсорбционной хроматографии полимеров, а также в критических условиях адсорбционной хроматографии предопределяются не только составом подвижной фазы, но и температурой проведения эксперимента [1]. Эти результаты подтверждаются и другими исследователями [2]. Ранее нами были представлены доказательства влияния термодинамического качества растворителя на хроматографическое поведение ПС и ПММА в критических условиях адсорбционной хроматографии [3; 4]. Чтобы оценить вклад вариаций величины характеристической вязкости в температурную зависимость характеристик удерживания нам представлялось целесообразным подробно изучить влияние температуры на размеры макромолекулярных клубков в растворителях, используемых в качестве элюентов в адсорбционной хроматографии ПММА. Наиболее простым и удобным методом для решения этой задачи является вискозиметрия.

Изучению влияния температуры на характеристическую вязкость $[\eta]$ посвящено большое количество экспериментальных и теоретических работ, в которых отмечено, что температурная зависимость $[\eta]$ даже в однокомпонентных растворителях может быть очень сложной и описывается соотношением [5]

$$d \ln [\eta]/dT = 1,5 d \ln (h^2_\theta)/dT + d \ln \alpha^3/dT, \quad (1)$$

где $d \ln [\eta]/dT$ – температурный коэффициент $[\eta]$, T – температура, h^2_θ – невозмущенный размер, α^3 – степень набухания макромолекулярных клубков. Из приведенного соотношения вытекает, что первое слагаемое $d \ln [\eta]/dT$ зависит от изменения h^2_θ макромолекул при вариации температуры. Это связано с изменением потенциальной энергии вращения звеньев цепи вокруг основных связей (эффект близкодействия) при монотонном изменении $[\eta]$ либо с конформационными переходами

макромолекул в растворе при резком изменении h^2_θ . Вторая часть уравнения показывает, что основной причиной изменений величины $[\eta]$ от температуры в хороших растворителях является изменение α^3 . Исследования показали, что эта зависимость может быть не только положительной или отрицательной, но и проходить через максимум [5]. Наибольшее число последних публикаций содержат результаты исследований процессов, происходящих в растворах в θ -растворителях при температурах, близких к θ , т.е. переходу клубок-глобула [6–11]. Методами вискозиметрии и динамического рассеяния света показано, что в θ -растворителях при понижении температуры ниже θ наблюдается дальнейшая постепенная компактизация макромолекулярных клубков [8–10].

Наши интересы были сосредоточены на изучении $[\eta]$ в смесях растворителей, используемых в качестве элюентов в адсорбционной хроматографии, в условиях, близких к критическим. Как правило, это хорошие растворители. Поэтому мы считали важной характеристикой α_η^3 , которая предопределяется силой взаимодействий полимер – растворитель и легко может быть рассчитана из вискозиметрических данных. Известно, что характеристическая вязкость $[\eta]$ прямо пропорциональна средне-квадратичному размеру статистически развернутого клубка [5]. В хороших растворителях клубки набухают сильнее, чем в плохих, т.е. чем лучше термодинамическое качество растворителя, тем выше $[\eta]$:

$$[\eta]_\theta = \Phi_\theta (h^2_\theta)^{3/2} / M \quad (\text{в } \theta\text{-растворителе}), \quad (2)$$

$$[\eta] = (\Phi_\theta (h^2_\theta)^{3/2} / M) \alpha_\eta^3 \quad (\text{в хорошем растворителе}), \quad (3)$$

где Φ_θ – универсальная в θ -условиях постоянная Флори, $(h^2_\theta)^{1/2}$ – линейные размеры цепной молекулы в θ -условиях, α_η^3 – степень набухания макромолекулярного клубка:

$$\alpha_\eta^3 = [\eta] / [\eta]_\theta \quad (4)$$

Цель нашей работы состояла в следующем: по изменениям величин $[\eta]$ и α_η^3 провести сравнительную оценку термодинамического качества бинарных растворителей, используемых в адсорбционной хроматографии ПММА, в зависимости от температуры проведения эксперимента.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ПММА имел средневесовую молекулярную массу $M_w = 350 \cdot 10^3$ и индекс полидисперсности $M_w/M_n < 1.2$. $[\eta]$ измерены в бинарных растворителях, имеющих в своем составе полярную составляющую: тетрагидрофуран (ТГФ), метилэтилкетон (МЭК) и θ -растворитель – ацетонитрил (АцН) и неполярную: дихлорэтан (ДХЭ), толуол, четыреххлористый углерод (CCl_4) и циклогексан ЦГ. (Используемые растворители имели марку ЧДА.) Все растворители неограниченно растворимы один в другом, кроме несовместимой пары АцН – ЦГ.

Величины $[\eta]$ ПММА во всех индивидуальных растворителях и во всех вышеперечисленных смесях измеряли в капиллярных вискозиметрах типа Уббелодде с подвесным уровнем. Время истечения растворителя ~ 100 с, погрешность измерений составляла не более 2%. Эксперименты проводились в интервале температур $15-40 \pm 0,05^\circ\text{C}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для всех перечисленных бинарных систем были экспериментально определены составы элюентов, соответствующих условиям адсорбционной хроматографии. В качестве примера приведены результаты измерений $[\eta]$ ПММА в смеси ТФГ – CCl_4 (табл. 1) во всем изученном диапазоне составов компонентов.

Таблица 1. Характеристические вязкости, константы Хаггинса и степени набухания ПММА в смесях ТФГ с CCl_4

ТФГ/ CCl_4 v/v	$[\eta]$ дл/г	K'	α^3_{η}
1 / 0	0.86	0.34	3.07
0.9 / 0.1	0.75	0.43	2.68
0.8 / 0.2	0.69	0.45	2.46
0.7 / 0.3	0.68	0.44	2.42
0.6 / 0.4	0.67	0.49	2.40
0.5 / 0.5	0.60	0.57	2.15

CCl_4 является нерастворителем для ПММА, дальнейшее увеличение его содержания в смеси приводит к выпадению полимера из раствора. Состав бинарных растворителей, использованных нами для хроматографии в критических условиях, приведен в табл. 2. В этой же таблице приведены $[\eta]$ и рассчитанные величины α^3_{η} .

Были получены температурные зависимости $[\eta]$ во всех бинарных смесях. Почти все эти зависимости не линейны. Аналогичную нелинейность наблюдали ранее и другие исследователи [4; 12]. Однако в наших экспериментах разброс величин $[\eta]$ при изменении температуры измерения составляет максимум 5%. Исключение составляют только смеси ТФГ и МЭК с ЦГ, в которых $[\eta]$ ПММА увеличивается с ростом температуры на 10 и 25% соответственно. Растворы в смесях, содержащих θ -растворитель (АцН), оказались малочувствительными к температурам измерений. Естественно, что рассчитанные величины температурных коэффициентов также очень невелики (табл. 3). По уравнению (4) были рассчитаны степени набухания макромолекул α^3_{η} .

Как видно из табл. 2, степени набухания макромолекулярных клубков при проведении хроматографических измерений изменяются от 3.9 до 1.7. Наименьшее набухание зафиксировано в смесях хороших

растворителей с осадителем ТГФ и МЕК с ЦГ. Однако и в этом случае размеры клубков очень далеки от θ ($\alpha^3_{\eta}=1$). В наших предыдущих работах [3; 13] было показано, что в смесях хороший растворитель/осадитель наиболее ярко проявляется эффект избирательной сорбции растворителя молекулами полимера, приводящей к повышению концентрации хорошего растворителя в сольватной оболочке макромолекулы по сравнению с его концентрацией в окружающем растворе.

Таблица 2. Характеристические вязкости $[\eta]$ и степени набухания α^3_{η} макромолекулярных клубков ПММА в индивидуальных растворителях и их бинарных смесях

Растворители	Состав, v/v	15 °С		25.5 °С		39.5 °С	
		$[\eta]$	α^3_{η}	$[\eta]$	α^3_{η}	$[\eta]$	α^3_{η}
$C_2H_4Cl_2$	100			1.11	3.96		
ТГФ	100			0,86	3.07		
МЭК	100			0,625	2.23		
Толуол	100			0,51	1.82		
CH_3CN	100			0,28	1.00		
CCl_4/CH_3CN	58.92/4 1.08	0.898	3.21	0.872	3.11	0.85	3.04
Толуол/ CH_3CN	49,1/ 50.9	0.853	3.05	0.88	3.14	0.854	3.05
$C_2H_4Cl_2/$ CH_3CN	46.05/53.95	0.759	2.71	0.733	2.62	0.772	2.76
ЦГ/ТГФ	25.83/74.17	0,45	1.61	0,538	1.92	0,606	2.16
$CCl_4/$ ТГФ	43.06/56.94	0.623	2.22	0.617	2.20	0.627	2.24
Толуол /ТГФ	51.97/48,03	0.807	2.88	0.769	2.75	0.754	2.683
$C_2H_4Cl_2/$ ТГФ	78.4/21.6	0,98	3.90	1.04	3.71	1.03	3.69
ЦГ/МЕК	24.57/75.43	0.497	1.77	0.518	1.85	0.554	1.99
$CCl_4/$ МЕК	40.76/59.24	0.677	2.42	0.68	2.43	0.654	2.34
Толуол /МЕК	40.38/59.62	0,777	2.77	0.768	2.74	0.786	2.81
$C_2H_4Cl_2/$ МЭК	49.41/50.59	0,875	3.12	0,891	3.18	0,828	2.96

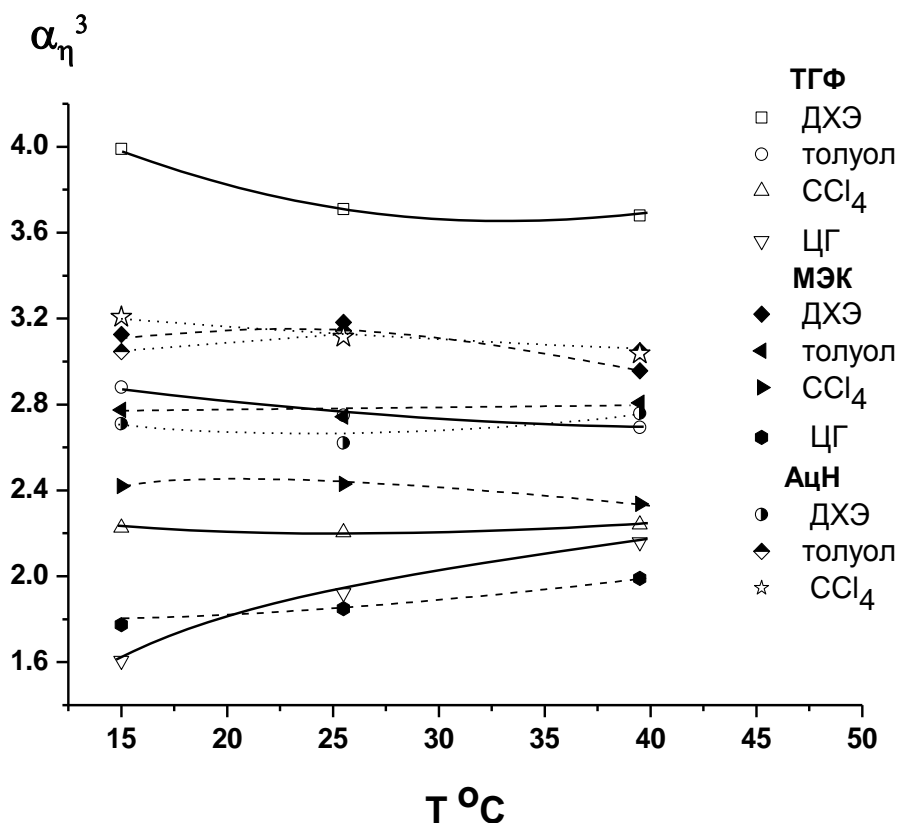
Таблица 3. Температурные коэффициенты $[\eta]$ в бинарных смесях^{*)}

	K_T		
	ТГФ	МЭК	АцН
ДХЭ	- 0.0017	- 0.0032	0.0005
толуол	- 0.0025	- 0.0006	0.0003
CCl_4	- 0.0003	- 0.0019	- 0.0024
ЦГ	0.0181	0.0062	-

^{*)}Состав бинарного растворителя указан в таблице 2.

Степень набухания макромолекул в этом случае несколько завышена по сравнению с ожидаемой величиной. Экспериментально зафиксированные

высокие значения $[\eta]$ (и соответственно α^3_η) ПММА в растворителях такого состава еще раз подтверждает это.



Зависимость степени набухания макромолекул ПММА α^3_η в бинарных растворителях от температуры измерения

В бинарных растворителях, составленных θ -растворителем и нерастворителем (ССl₄), $\alpha^3 \sim 3$, мало меняется с температурой, тогда как в чистом ацетонитриле при 19⁰С α^3_η составляет 0,63, т.е. на 37% меньше α^3 в θ -условиях [7]. Как было показано ранее, в случае тройных систем (в нашем случае это полимер в бинарном растворителе) следует обязательно принимать во внимание не только взаимодействия полимер – растворитель, но и взаимодействия между компонентами смешанного растворителя. Так, смесь двух плохих растворителей всегда лучше исходных растворителей, что находит экспериментальное подтверждение [3; 5; 13].

Однако, как видно из рис. 1, какой бы состав растворителя ни был использован, зависимость α^3_η от температуры выражена очень слабо. Даже растворители, включающие ацетонитрил (θ -растворитель), при температурах ниже θ ведут себя как хорошие растворители: α^3_η остается близкой к 3 во всем изученном диапазоне температур.

Все вышеизложенное позволяет сделать вывод, что размер макромолекулярных клубков ПММА в бинарных растворителях, используемых в адсорбционной хроматографии, в большинстве случаев

незначительно изменяется с ростом температуры в интервале от 15 до 40°C. Небольшие вариации термодинамического качества растворителя, наблюдаемые в вискозиметрических экспериментах, не могут вносить существенного вклада в температурную зависимость характеристик удерживания ПММА.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Litvinova L.S., Kever J.J. // 6th Intern. Symp. «Molecular Mobility and Order in Polymer Systems». St.-Petersburg, 2008. Book of Abstracts. P. 065.
2. Nguyen Viet C., Trathnigg B. // J. Sep. Sci. 2010. V. 33. P. 464.
3. Будтов В.П. Физическая химия растворов полимеров. СПб., 1992.
4. Utracry L., Simha B. // J. Phys. Chem. 1963. V. 67, N 5. P. 1056.
5. Colby R.H. // J. Polymer Sci. Part B: Polymer Physics. 1997. V. 35. P. 1989.
6. Kayaman N., Gürel E.E., Baysal B.M., Karasz F.E. // Polymer. 2000. V. 41. P. 1461.
7. Doğan M., Kuntman A. // Polymer Int. 2000. V.49. P. 1648.
8. Gürel E.E., Kayaman N., Frank B.M., Karasz F.E. // J. Polymer Sci. Part B: Polymer Physics. 1999. V. 37. P. 2253.
9. Baysal B.M., Kayaman N. // J. of Chemical Physics. 1998. V. 109, №19. P. 8701.
10. Kawai T. // J. of Applied polymer science. 1960. V. 3, № 8. P. 227.
11. Будтов В.П., Бельникевич Н.Г., Литвинова Л.С. // Высокомолек. соед. 2010. Т. 52 А, № 4. С. 561–566.
12. Бельникевич Н.Г., Литвинова Л.С. // Физико-химия полимеров. Тверь, 2010. Вып. 16. С. 104–109.
13. Литвинова Л.С., Бельникевич Н.Г. // Физико-химия полимеров. Тверь, 2009. Вып. 15. С. 245–149.

**БИНАРНЫЕ ПОДВИЖНЫЕ ФАЗЫ ДЛЯ АНАЛИЗА
ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТОВ МЕТОДОМ ТОНКОСЛОЙНОЙ
ХРОМАТОГРАФИИ, СОДЕРЖАЩИЕ МЕТИЛЭТИЛКЕТОН**

Изучены особенности перехода от адсорбционного режима к эксклюзионному через критические условия для полиметилметакрилатов в подвижных фазах модификатор-метилэтилкетон (МЭК) методом тонкослойной хроматографии. Определены составы подвижных фаз, отвечающие критическим условиям, результаты хроматографии сопоставлены с данными вискозиметрии. Показано, что характеристики перехода от адсорбции к эксклюзии зависят как от соотношения размеров макромолекула-пора, так и от термодинамического качества смешанного растворителя. Проведено сравнение результатов для бинарных подвижных фаз модификатор-метилэтилкетон и модификатор-тетрагидрофуран.

Ранее нами было исследовано хроматографическое поведение образцов полиметилметакрилатов (ПММА) в бинарных смесях растворителей, содержащих тетрагидрофуран (ТГФ) в качестве вытеснителя в адсорбционном и эксклюзионном режимах, а также в критических условиях [1; 2]. Бинарная подвижная фаза содержала также адсорбционно неактивный по отношению к ПММА растворитель (модификатор). Методами ТСХ и вискозиметрии были выявлены причины различного хроматографического поведения макромолекул в тройных системах ПММА–ТГФ–модификатор при изменении природы модификатора. Было показано, что в адсорбционной области вблизи критических условий зависимость $R_{st} \times 100$ от мольной доли ТГФ (N_2) в смеси можно аппроксимировать линейной зависимостью. Тангенс угла наклона этой зависимости $(dR_{st} \times 100)/dN_2$ использовали в качестве характеристики перехода от адсорбционного режима к эксклюзионному. При этом величина $(dR_{st} \times 100)/dN_2$ увеличивалась как с улучшением термодинамического качества растворителя, так и с ростом ММ. В настоящей работе аналогичные исследования проведены на тройных системах ПММА–МЭК–модификатор.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Стандарты ПММА (5 ± 0.1 мг) с $M_w \times 10^{-3}$: 11, 27, 60, 82, 107, 185, 265 и 400 фирмы “Waters Ass.” ($M_w/M_n < 1.1$, где M_w и M_n – средневесовая и среднечисленная молекулярные массы соответственно) растворяли в толуоле (1 мл). Мезо-тетрафенилпорфирин (“Aldrich” США), фенацетин (97%), а также ацетанилид (сублимированный) («Реахим», Шостка, Россия) использовали без дополнительной очистки. Растворители очищали по

известным методикам [3]. Для приготовления смешанных подвижных фаз компоненты взвешивали с точностью не менее 0.1%.

Для ТСХ использовали пластины “Сорбфил” (“Сорбполимер”, Краснодар, Россия) ПТСХ-АФ-В (10×10 см) со слоем силикагеля КСКГ (диаметр пор 100 Å) на алюминиевой подложке. Восходящую ТСХ проводили в насыщенной термостатированной камере ($t=15^{\circ}\text{C}$), как описано в работах [1; 2]. Зоны ПММА обнаруживали карбонизацией или в парах йода [2]. Величину удерживания R_{st} определяли как отношение миграционного пути хроматографической зоны полимера к миграционному пути стандартного низкомолекулярного вещества – мезотетрафенилпорфирина (ТФП) [4]. Ошибка определения R_{st} (величина относительного стандартного отклонения) не превышала 5% при числе повторов $n=3$.

Индексы полярности для смесей растворителей рассчитывали по формуле $P' = \sum P_i' \varphi_i$, где P_i' – индекс полярности Снайдера для чистых компонентов, а φ_i – их объемные доли в смеси [5; 6]. Элюирующую силу смешанных растворителей (ϵ^0) для критических условий определяли экспериментально [7], используя фенацетин и ацетаниlid. Характеристические вязкости (η) ПММА (“Aldrich”, USA) с $M_w \times 10^{-3} = 350$ и $M_w/M_n < 1.2$ измеряли в капиллярных вискозиметрах типа Уббелодде с подвесным уровнем. При времени истечения растворителя ~ 100 с, погрешность измерений составляла не более 2%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как уже указывалось, в качестве образцов в хроматографическом эксперименте использовали стандарты ПММА в широком диапазоне ММ, что обеспечивало (при неизменном размере пор адсорбента) переменное соотношение размеров макромолекула–пора.

Переход от адсорбционного режима к эксклюзионному через критические условия осуществляли, увеличивая содержание МЭК в подвижной фазе. Модификаторами служили циклогексан, четыреххлористый углерод, толуол, хлористый метилен, дихлорэтан, а также хлороформ. Для оценки качества растворителей по отношению к ПММА использовали справочные данные (величины K и a в уравнении Марка–Куна–Хаувинка) [8] и измеряли характеристическую вязкость. Справочные данные для ПММА в индивидуальных растворителях, величины $[\eta]$, а также параметры Снайдера приведены в табл. 1.

Толуол, МЭК, хлористый метилен, дихлорэтан, а также хлороформ – хорошие растворители для ПММА. В этой группе растворителей параметр Марка–Куна–Хаувинка a незначительно увеличивается при переходе от толуола к хлороформу. Измеренные значения $[\eta]$ (табл. 1) для толуола ниже, чем для МЭК, в то время как величины параметра a близки. Циклогексан и четыреххлористый углерод – нерастворители для ПММА. Кроме того, они

характеризуются низкими значениями индексов полярности и элюирующей силы растворителя.

Таблица 1. Параметры Марка–Куна–Хаувинка (α и K) при температуре T и характеристическая вязкость $[\eta]$ для ПММА, а также параметры Снайдера (ϵ' и P') для индивидуальных растворителей

Растворитель	α	$K \times 10^3$, мл/г	$T, ^\circ\text{C}$	$[\eta]^*$, дл/г	ϵ'	P'
CHCl_3	0.80	4.85	20	1.34	0.31	4.1
CH_2Cl_2	–	–	–	1.24	0.32	3.1
Дихлорэтан	0.68	17.0	25	1.11	0.34	3.5
МЭК	0,72	6,8	25	0.62	0,39	4.7
Толуол	0.71	8.12	25	0.51	0.22	2.4
CCl_4	-	-	-	–	0.14	1.6
Циклогексан	-	-	-	–	0.03	0.2

* Для ПММА с $M_w = 350 \times 10^3$ при 25°C .

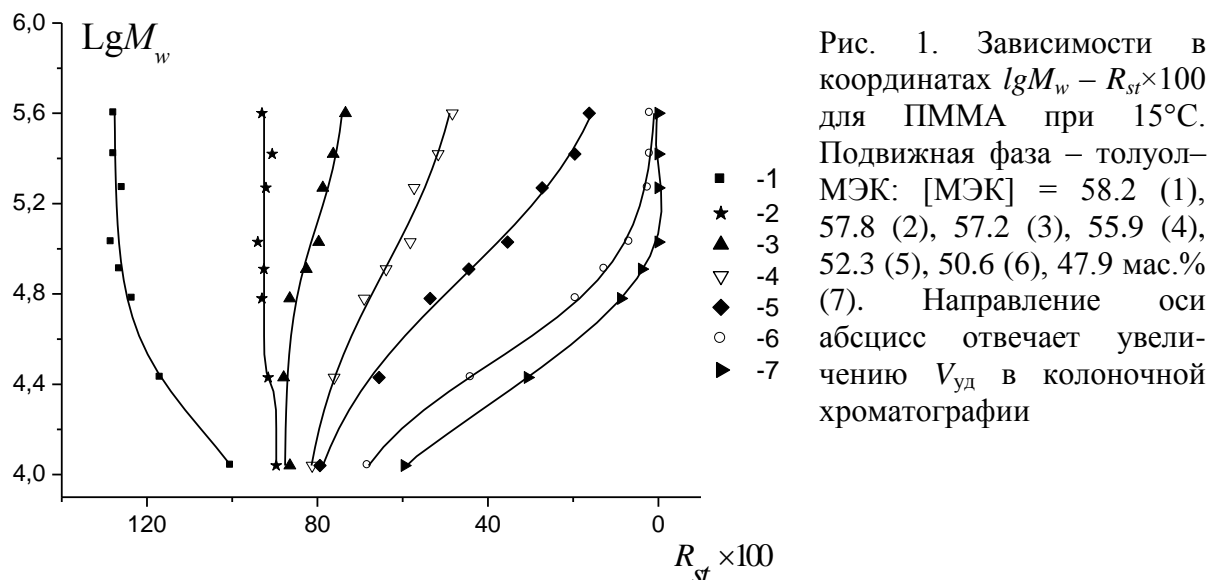
Таким образом, в работе использовали следующие бинарные смеси растворителей, различающиеся по адсорбционной активности и термодинамическому качеству: смесь двух хороших растворителей (смеси МЭК с CH_2Cl_2 , $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ или CHCl_3); смесь хорошего и уступающего ему по качеству растворителя (МЭК–толуол); смесь хорошего растворителя и неполярного нерастворителя (МЭК–циклогексан, МЭК– CCl_4).

Для каждой бинарной подвижной фазы построены зависимости, связывающие величину удерживания $R_{st} \times 100$ и $\lg M_w$, причем уменьшение R_{st} соответствует увеличению $V_{уд}$ в колоночной хроматографии. Такие (калибровочные) зависимости для ПММА в смешанной подвижной фазе толуол–МЭК приведены на рис. 1.

Критические условия, как известно, характеризуются отсутствием зависимости удерживания от ММ. В адсорбционной области значения $R_{st} \times 100$ уменьшаются с ростом ММ, а в эксклюзионной – увеличиваются.

Как следует из калибровочных зависимостей, отвечающих эксклюзионным условиям (рис. 1), образцы с $M_w \times 10^{-3} = 107, 185, 265$ и 400 исключаются из пор, так как размер статистических клубков этих макромолекул существенно больше размера пор. Поровое пространство доступно для образцов с $M_w \times 10^{-3} = 11$ и 27 . Степень доступности порового пространства для образцов с $M_w \times 10^{-3} = 60$ и 82 определяется качеством растворителя. В смеси хлороформ–МЭК эти образцы исключаются из пор, в то время как в смеси толуол–МЭК поровое пространство для них частично доступно. Достижение критических условий подтверждали графически [9] по точке пересечения зависимости $R_{st} \times 100$ от объемной

доли вытеснителя для ПММА с различными значениями M_w . Аналогично системам с ТГФ хроматографическое поведение образцов ПММА в смесях МЭК с растворителями хорошего и плохого термодинамического качества неодинаково. При ухудшении термодинамического качества подвижной фазы



хроматографические зоны образцов становятся более компактными, за счет чего удается получить лучшее разделение по ММ. В смесях хорошего термодинамического качества разделение по ММ достигается только для низкомолекулярных образцов ($M_w \times 10^{-3} = 11$ и 27). Появление «хвостов» и «треков» особенно вблизи критических условий, когда хроматографические зоны тянутся от старта к фронту, теряя четкие очертания, характерно для высокомолекулярных образцов. Область составов подвижной фазы, отвечающая переходу от адсорбционного режима к эксклюзионному, тем уже и достижение критических условий тем сложнее, чем лучше термодинамическое качество смешанного растворителя. Так, критические условия трудно достижимы для смесей CH_2Cl_2 –МЭК, $CHCl_3$ –МЭК. Для этих смесей вблизи критической точки малое изменение состава подвижной фазы приводило к изменению хроматографического режима.

Следуя выводам работ [1; 2], построим зависимости $R_{st} \times 100$ от мольной доли N_2 вытеснителя (МЭК) для ПММА с $M_w = 107 \times 10^3$, используя данные для адсорбционного режима вблизи критических условий (рис. 2). Это линейные зависимости с различным углом наклона, описываемые уравнением $R_{st} \times 100 = A + B \times N_2$. Тангенс угла наклона зависимости $R_{st} \times 100$ от состава подвижной фазы т.е. величину $B = (dR_{st} \times 100) / dN_2$ использовали в качестве характеристики перехода от адсорбционного режима к эксклюзионному. Чем меньше угол наклона зависимости, тем легче найти как состав для разделения образцов по ММ, так

и критические условия. Значения B , найденные для некоторых образцов ПММА, а также характеристические вязкости ПММА и параметры Снайдера для критических составов подвижных фаз, как и сами составы, представлены в табл. 2. Большинство из перечисленных подвижных фаз используются впервые [10].

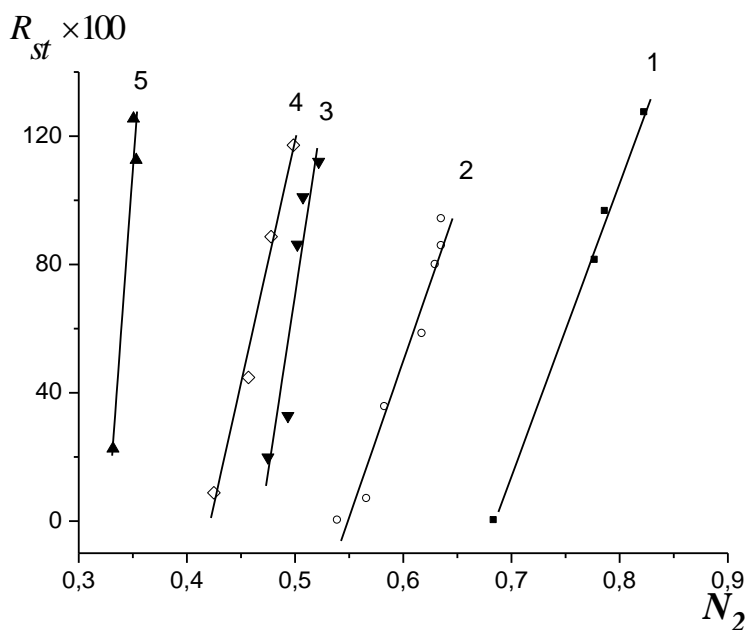


Рис. 2. Величина $R_{st} \times 100$ для ПММА с $M_w = 107 \times 10^3$ как функция мольной доли МЭК N_2 в бинарных подвижных фазах, содержащих в качестве модификатора циклогексан (1), толуол (2), CHCl_3 (3), $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ (4) и CH_2Cl_2 (5)

Таблица 2. Величины B для тройной системы ПММА–МЭК–модификатор, а также состав подвижной фазы, параметры Снайдера и характеристическая вязкость для критических условий

Модификатор	$B^*)$ при $M_w \times 10^{-3}$				Содержание МЭК, об.%	$[\eta]^{**})$	$\varepsilon^{\circ}{}^{***})$	$P'{}^{***})$
	27	63	185	400				
Циклогексан	730	860	930	930	75.4	0.50	0.36	3,58
CCl_4	650	880	1680	1660	59.2	0.68	0.35	3,47
Толуол	610	870	1360	1420	59.6	0,78	0,35	3,78
$\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$	750	1280	1670	1780	50.6	0,88	0.34	4,11
CHCl_3	620	1550	2450	2400	53.3	0,92	0.35	4,42
CH_2Cl_2	800	3280	4900	4500	41.4	0.96	0.34	3,76

*) Коэффициент корреляции при аппроксимации зависимостей R_{st} от N_2 составляет $0.99 \div 0.94$, и уменьшается с ростом B .

***) Для ПММА с $M_w = 350 \times 10^3$ при 15°C .

****) Определяли по уравнению $\lg(k_1/k_2) = \alpha' A_s (\varepsilon^{\circ}_2 - \varepsilon^{\circ}_1)$ [7], где k_1 и k_2 – коэффициенты емкости соединения-репера в растворителях 1 и 2 [4], α' – коэффициент активности адсорбента, A_s – молекулярная площадка репера, ε°_1 – элюирующая сила (известная) растворителя 1, ε°_2 – сила (искомая) растворителя 2 или смешанного растворителя.

Аналогично составам с ТГФ для смесей модификатор–МЭК, отвечающих критическим условиям, величины P' различаются менее, чем на 30% и варьируют в пределах 3,58 – 4.42. Поэтому и изменение P' с изменением термодинамического качества растворителя для ПММА очень незначительно. Отметим, что для ПС в отличие от ПММА величины P' в смесях хорошего и плохого термодинамического качества различаются более чем в 3 раза [11; 12]. Значения ε^o для изученных смесей также изменяются мало и составляют 0.34–0.36.

Значение $(dR_{st} \times 100)/dN_2$ тем больше, чем больше молекулярная масса ПММА и чем больше соотношение размеров макромолекула–пора. Более низкими значениями B характеризуются смеси МЭК с толуолом, CCl_4 и циклогексаном, более высокими – смеси с хлороформом и хлористым метиленом. При этом смеси с циклогексаном, CCl_4 и толуолом по термодинамическому качеству для ПММА хуже, чем смеси с хлороформом и хлористым метиленом (табл. 2). Таким образом, для тройной системы ПММА–МЭК–модификатор тенденция влияния термодинамического качества растворителя на характеристики перехода от адсорбционного режима к эксклюзионному сохраняется.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Литвинова Л.С, Бельникевич Н.Г. // Физико-химия полимеров. Тверь, 2010. Вып. 16. С. 104.
2. Литвинова Л.С, Бельникевич Н.Г. // Высокомолек. соед. 2010. Т.52 А, № 12. С. 2057.
3. Гордон А., Форд Р. Спутник химика М., 1976.
4. Литвинова Л. С. // Журн. прикл. химии. 2008. Т. 81, № 9. С. 1463.
5. Palamareva M.D., Palamarev H.E. // J. Chromatogr. 1989. V. 477. P. 235.
6. Snyder L.R. // J. Chromatogr. Sci. 1978. V. 16. P. 223.
7. Snyder L.R. Principles of Adsorption Chromatography. New York, Marcel Dekker, 1968.
8. Brandrup J., Immergut E. H. Polymer Handbook. New York, 1989.
9. Cools P., Herk A., German A.L., Staal W. // J. Liq. Chromatogr. 1994. V. 17, N 14–15. P. 3132.
10. Macko T., Hunkeler D. // Adv. Polym. Sci. 2003. V. 163. P. 61.
11. Litvinova L.S., Bel'nikovich N.G. // J. Chromatogr. A. 2003. V. 1005. P. 165.
12. Литвинова Л.С., Бельникевич Н.Г. // Журн. прикл. химии. 2006. Т. 79, № 8. С. 1305.

М. А. Макарова, В. В. Терешатов, В. Н. Стрельников

Институт технической химии Уральского отделения РАН, г. Пермь

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА РАЗНОРОДНЫХ ГИБКИХ БЛОКОВ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ПОЛИУРЕТАНОВ НА ОСНОВЕ СМЕСЕЙ ОЛИГОДИИЗОЦИАНАТОВ, СМЕШАННОГО ОТВЕРДИТЕЛЯ И ПЛАСТИФИКАТОРА

Представлены результаты исследования термических, термомеханических, физико-механических свойств пластифицированных полиуретановых композиций на основе смесей олигоэфирдиизоцианатов, отвержденных раствором ароматического диамина в олигоэфирдиоле. Показано, что структурная организация и свойства таких материалов существенно зависят от соотношения разнородных гибких блоков и содержания пластификатора.

Одним из направлений молекулярного дизайна сегментированных полиуретанов (СПУ), состоящих из чередующихся гибких и жестких блоков является построение эластомеров с разнородными гибкими сегментами различного химического строения и полярности [1–3]. Структурно-химическая модификация СПУ может сочетаться с их физической модификацией – пластификацией. В качестве пластификаторов, не оказывающих сильного отрицательного влияния на прочность этих полимеров, предпочтительны химически инертные жидкости, в присутствии которых повышается степень микрофазового разделения гибких и жестких блоков [4].

Для обеспечения высоких прочностных свойств на практике широко используются эластомеры с уретанмочевинными жесткими блоками, образующимися при реакции диизоцианата с ароматическим диамином. Для снижения токсичности отвердителя вместо расплава МОСА используют его растворы в олигодиоле или в пластификаторе [5]. Цель настоящей работы – выявление закономерностей влияния разнородных гибких сегментов на физико-механические, термические и реологические свойства СПУ на основе смесей олигоэфирдиизоцианатов, отверждаемых раствором МОСА в олигоэфирдиоле и пластификаторе – акцепторе протонов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования использовали СПУ на основе смесей олигопропиленоксид- и олиготетраметиленоксиддиизоцианатов (форполимеров ФП-1 и ФП-2 соответственно) с одинаковой молекулярной массой ($M \sim 1400$) переменного состава. Форполимеры были получены взаимодействием соответствующих олигоэфирдиолов с 2,4-толуилендиизоцианатом, взятым в двойном избытке. Смесь форполимеров отверждали в течение 4 суток при 80°C предварительно приготовленным раствором

МОСА в смеси олиготетра-метиленоксиддиола с пластификатором ди-2-(этилгексил)фталатом (ДЭГФ). Мольное отношение МОСА: олигодиол – 0.85:0.15. Во всех опытах соотношение NH_2 и OH групп в реакционной смеси стехиометрическое.

Молекулярную структуру СПУ изучали методом ИК спектроскопии на Фурье-спектрометре «IFS 66/S» фирмы «Bruker». Пленки эластомеров готовили без применения летучих растворителей путем отверждения реакционной смеси между стеклами, на которые помещали пленки фторопласта-4 толщиной 2×10^{-5} м. Предварительно было показано, что данный антиадгезив не влияет на исследуемую область спектра в интервале волновых чисел $\nu=1600\text{--}1760 \text{ см}^{-1}$, где проявляется поглощение валентных колебаний карбонила. Спектральные кривые нормировали по полосе при $\nu=1600 \text{ см}^{-1}$, характеристической для валентных колебаний $\text{C}=\text{C}$ арильного кольца и выбранной в качестве внутреннего стандарта.

Механические характеристики: прочность при растяжении σ_k (максимальное напряжение, рассчитанное на начальное сечение образца), относительную критическую деформацию ε_k (деформацию при максимальном напряжении), условный модуль упругости E_{100} (напряжение при относительной деформации образца $\varepsilon=100\%$) определяли при скорости растяжения 0.06 с^{-1} и температуре $25 \pm 1^\circ\text{C}$.

Температуру стеклования гибкой фазы СПУ T_g^s определяли на дифференциальном сканирующем калориметре фирмы «Mettler-Toledo» при скорости сканирования $0.02 \text{ град} \cdot \text{с}^{-1}$, температуру размягчения доменов жестких блоков T_h определяли методом ТМА в дилатометрическом режиме на установке УИП-70 при нагревании образцов со скоростью $0.08 \text{ град} \cdot \text{с}^{-1}$.

Реологические характеристики реакционной массы определяли на приборе Rheotest-2 с узлом конус–плита при температуре $50 \pm 0.2^\circ\text{C}$ и скорости сдвига 180 с^{-1} .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В таблице представлены значения температуры стеклования гибкой фазы, температуры размягчения доменов жестких блоков и физико-механических характеристик СПУ, полученных при различной мольной доле олиготетраметиленоксиддиизоцианата x_2 в смеси форполимеров. Из полученных данных видно, что с изменением состава разнородных гибких блоков температура стеклования гибкой фазы, значения модуля упругости E_{100} и прочности σ_k СПУ изменяются в широких пределах.

Возможности регулирования морозостойкости и физико-механических свойств материала дополнительно расширяются с увеличением содержания пластификатора. Однако при этом существенно снижается уровень прочности материала во всем диапазоне состава смеси

форполимеров. Наличие одной температуры стеклования гибкой фазы полимера T_g^s свидетельствует о термодинамической совместимости политетраметиленоксидных и полипропиленоксидных блоков в материале.

Характеристики СПУ на основе смеси форполимеров ФП-1 и ФП-2 при разной мольной доле олиготетраметиленоксиддиизоцианата x_2 в смеси с олигопропиленоксиддиизоцианатом

СПУ	x_2	6 % ДЭГФ					12 % ДЭГФ				
		σ_k , МПа	E_{100} , МПа	ε , %	T_g^s , °С	T_h , °С	σ_k , МПа	E_{100} , МПа	ε , %	T_g^s , °С	T_h , °С
СПУ-1	0	36.0	3.4	618	-28	175	20.8	2.9	720	-37	175
СПУ-2	0.3	39.6	4.4	627	-37	183	25.4	3.6	702	-46	181
СПУ-3	0.5	43.8	5.1	639	-44	187	29.7	4.3	680	-53	185
СПУ-4	0.7	49.7	6.5	621	-52	196	36.4	5.6	645	-58	193
СПУ-5	0.8	49.3	7.4	603	-54	197	36.4	6.1	636	-61	196
СПУ-6	1.0	47.0	8.6	562	-59	197	34.8	6.9	580	-65	196

Отсутствие заметных изменений температуры размягчения жесткой фазы T_h рассматриваемых полиуретанов с увеличением в них концентрации пластификатора дает основание полагать, что ДЭГФ практически не пластифицирует жесткую фазу. Пластифицируется только гибкая фаза полимера.

Из сравнения приведенных в таблице данных следует, что разнородные гибкие блоки неаддитивно влияют на физико-механические характеристики СПУ: σ_k , ε_k и E_{100} . Наиболее ярко это проявляется на зависимости прочности материала от состава смеси олигоэфирдиизоцианатов. Данная зависимость имеет экстремальный характер. Максимальное значение σ_k достигается при $x_2 \approx 0.7$.

Исследуемые СПУ относятся к наногетерогенным эластомерам узлами пространственной сетки, которой преимущественно являются жесткие домены, а также межцепные физические связи в гибкой фазе [6]. Возникающие при больших деформациях СПУ микротрещины локализуются на поверхности нанодисперсных доменов жестких блоков. Размер жестких доменов обычно составляет 5–50 нм. Существенный вклад в формирование прочностных свойств СПУ вносит и межцепное взаимодействие в гибкой фазе материала, обусловленное силами ван-дер-Ваальса и Н-связями между группами доноров и акцепторами протонов [4; 5].

Качественный анализ ИК спектров пластифицированных ДЭГФ СПУ с одинаковыми и разнородными гибкими сегментами показывает, что с увеличением содержания менее полярных политетраметиленоксидных гибких сегментов в полимере существенно возрастает оптическая плотность полосы поглощения карбонила при волновом числе $\nu=1639 \text{ см}^{-1}$ самоассоциатов мочевинных групп, локализованных в доменах уретанмочевинных жестких блоков (рис. 1). Повышается и интенсивность полосы при $\nu=1693\text{--}1695 \text{ см}^{-1}$, что свидетельствует об увеличении и

количества самоассоциатов уретановых групп уретанмочевинных жестких блоков в жесткой фазе полимера [4; 7]. Уменьшается количество полярных жестких блоков – доноров протонов в гибкой полимерной матрице. Ослабление межцепного взаимодействия в гибкой фазе приводит к снижению ее температуры стеклования и является фактором, способствующим снижению прочности эластомера. Увеличение при этом содержания жесткой фазы – усиливающего наполнителя – наоборот, способствует повышению прочности материала. Наложение этих противоположно направленных факторов приводит к нелинейному изменению физико-механических характеристик с изменением состава смеси форполимеров, используемой при синтезе СПУ, в том числе и к экстремальному характеру изменения прочности.

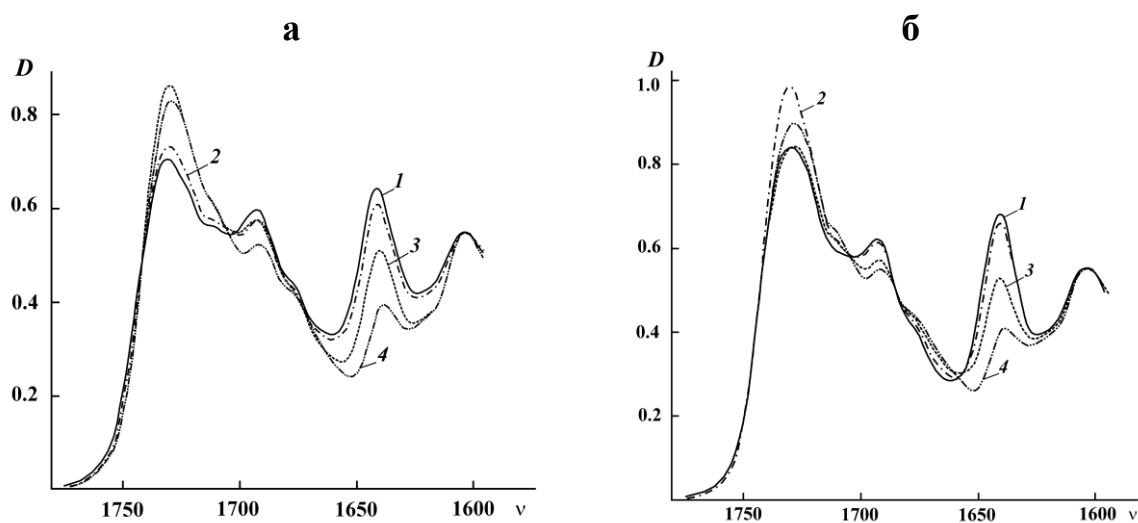


Рис. 1. ИК спектры полиуретановых композиций со смешанным отвердителем, содержащих 6% (а) и 12% (б) ДЭГФ: 1 – СПУ-6, 2 – СПУ-4, 3 – СПУ-3, 4 – СПУ-1

ДЭГФ является пластификатором – осадителем жестких блоков для СПУ с полипропиленоксидными гибкими сегментами и мало влияет на микрофазовое разделение в материале с одними политетраметилоксидными гибкими блоками [4]. С этим, вероятно, связано то, что при $x_2=0.7$ и $x_2=1.0$ интенсивности полосы поглощения карбонила само-ассоциатов мочевинных групп мало различаются, что свидетельствует о близкой степени микрофазового разделения в СПУ-4 с разнородными гибкими блоками и СПУ-6 с политетраметилоксидными гибкими сегментами.

В присутствии пластификатора заметно улучшаются реологические свойства полиуретановых композиций, что отчетливо видно из кривых нарастания динамической вязкости реакционных смесей с различным содержанием пластификатора (рис. 2).

Таким образом, изменение состава разнородных гибких блоков разной полярности обеспечивает регулирование свойств пластифицированных полиуретанов со смешанным отвердителем в широких пределах.

Неаддитивное влияние полипропиленоксидных и политетраметиле- оксидных гибких сегментов на структуру и физико-механические свойства СПУ позволяет построить пластифицированный полимер с высокими прочностными и деформационными свойствами при обеспечении его морозостойкости и улучшении реологических свойств реакционной массы.

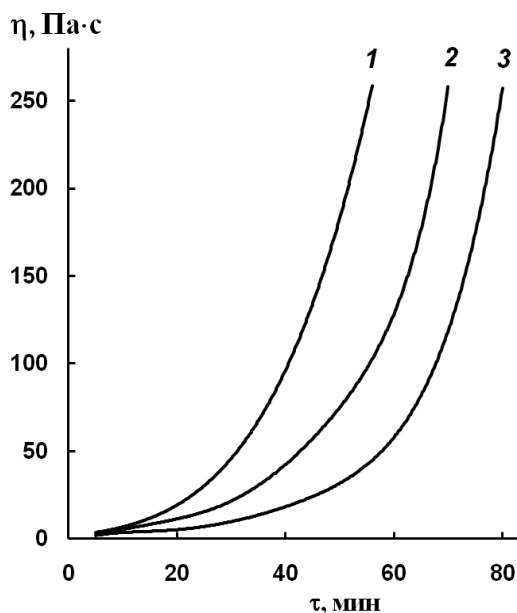


Рис. 2. Кинетика нарастания динамической вязкости при температуре 50⁰С СПУ со смешанным отвердителем с разным содержанием пластификатора: **1** – 0, **2**–6, **3** – 12% ДЭГФ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и администрации Пермского края (проекты 09-03-000147, 10-03-00009, 10-03-96000) и программы ОХНМ РАН (проект «Молекулярный дизайн наноструктурированных полимерных систем с гибридной дисперсной фазой на основе олигомеров и их смесей»).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Терешатов В.В., Терешатова Э.Н., Макарова М.А., Терешатов С.В. // Высомолек. соед. 2002. Т. 44А, № 3. С. 443.
2. Терешатов В.В., Стрельников В.Н., Макарова М.А., Сеничев В.Ю., Волкова Е.Р. // Журн. прикладной химии. 2010. Т. 83, вып. 8. С. 1274.
3. Zhao C-t., Norberta de Pinho M. // Polymer. 1999. V. 40, № 22. P. 6203.
4. Tereshatov V.V., Senichev V.Yu., Tereshatova E.N., Makarova M.A. Handbook of plasticizers / G. Wypych editor. Toronto; New York, 2004. P. 346.
5. Любартович С.А., Морозов Ю.Л., Третьяков О.Б. Реакционное формование полиуретанов. М., 1990.
6. Терешатов В.В. Терешатова Э.Н., Волкова Е.Р. // Высокомолек. соед. 1995. Т. 37А, № 11. С. 1881.
7. Жарков В.В., Стриковский А.Г., Вертелецкая Т.Е. // Высокомолек. соед. 1992. Т. 34А, № 5. С. 142.

О. П. Петрова, И. С. Ребецкая, Т. И. Самсонова, Т. И. Подольская

Научно-исследовательский институт синтетического волокна с экспериментальным заводом, г. Тверь

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГЕРМАНИЯ В ПОЛИАМИДНОЙ МЕДИЦИНСКОЙ НИТИ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Выполнено исследование по определению спектрофотометрическим методом германия, введенного в полиамидную нить с биологически активным препаратом «Астрогерм-С». Показано, что для количественного определения германия необходимо провести мокрое разложение образца нити с предварительным окислением его концентрированной азотной кислотой.

В настоящее время в медицинскую практику введен новый биологически активный препарат «Астрогерм-С», разработанный ФГУП «ГИИХТЭОС». Препарат обладает нейротропной, анальгезирующей, гипотензивной, фунгицидной, бактерицидной, противовирусной, антималярийной, антирадиационной и противоопухолевой активностью, что является причиной повышенного интереса к нему исследователей. Разрабатываются процессы нанесения этого препарата на синтетические материалы, в частности на полиамидную нить (ПА) для придания ей особых бактерицидных свойств. Для проведения исследований и оценки качества нанесения препарата необходимо иметь методику анализа.

«Астрогерм-С» представляет собой производное германия и триэтанолamina, поэтому наиболее приемлемым методом контроля содержания препарата на нити после нанесения на неё «Астрогерма-С» является определение германия.

Настоящая работа посвящена исследованиям по разработке методики определения германия в исходном сырье и в полиамидной нити с использованием фенилфлуорона, как одного из основных реагентов на германий в спектрофотометрическом методе.

В работе использовали серийную ПА нить (ТУ 6-13-00209556-167-2002); препарат «Астрогерм-С» (ТУ 2421-039-00209013-04) и реагенты для анализа квалификации х.ч. или ч.д.а. Оптическую плотность растворов регистрировали на спектрофотометре СФ 2000, обеспечивающем измерения в видимой области спектра.

Применение известной методики*, заключающейся в предварительной обработке образца вначале серной кислотой, а затем окислителем, не привело к желаемым результатам. Были получены заниженные значения германия по сравнению с расчетными. Так, при содержании германия в препарате «Астрогерм-С» 28,70%, по указанной методике при

*Меглицкая Н.Ю. // Промышленность хим. волокон. 1973. №8. С. 37–39.

параллельных определениях было найдено 9,14 и 9,70%. Анализ модельных образцов ПА нити, полученных путем обработки нити раствором «Астрогерма-С» с известным содержанием германия, также показал заниженные результаты (табл. 1).

Попытки проводить разложение при более мягких условиях (медленный нагрев, снижение температуры до 60⁰С, установка дефлегматора) оказались безрезультатными. В то же время в модельном образце нити с германием, нанесенным из государственного стандартного образца германия (ГСО) при минерализации серной кислотой с последующим окислением определяется практически добавленное количество германия (табл. 1).

Таблица 1. Сравнительные результаты анализа модельных образцов полиамидной нити с «Астрогермом-С» и ГСО германия (минерализация серной кислотой, с последующей обработкой азотной кислотой)

№ п/п	Концентрация германия в нити, %				
	Астрогерм-С			ГСО германия	
	Введено	Найдено по методике ¹	Найдено при минерализации в мягких условиях	Введено	Найдено по методике ¹
1	0,402	0,1362 0,1346	-	0,169	0,172 0,171
2	0,362	0,082 0,0804	-	-	-
3	0,388	-	0,177 0,146	-	-

По-видимому, при нагревании во время минерализации серной кислотой «Астрогерм-С» разлагается с образованием летучих соединений германия, что и приводит к получению заниженных и невоспроизводимых результатов. Поэтому основная цель дальнейших исследований заключалась в переводе германия в нелетучее соединение. Для этого были проведены эксперименты по предварительному окислению органической матрицы. В качестве окислителя использовали концентрированную азотную кислоту, которая является сильным окислителем и хорошо растворяет полиамидную нить. В процессе эксперимента вначале раствор «Астрогерма-С» обработали концентрированной азотной кислотой в течение 10–15 мин, а затем провели минерализацию серной кислотой при нагревании и определили содержание германия. В результате при теоретическом содержании германия в «Астрогерме-С» 28,70 % определили 28,76%.

Отработку условий минерализации и методики определения германия проводили с помощью модельных образцов: растворов «Астрогерма-С» и ПА нити. Для этого приготовили растворы «Астрогерма-С» с концентрацией германия 1 г/дм³, 100, 10, 1, 0,1 мг/дм³,

провели их минерализацию, как указано выше, и проанализировали на содержание германия.

Таблица 2. Экспериментальные данные параллельных определений германия в растворах «Астрогерма-С» различной концентрации

№ образца	Концентрация германия, мг/дм ³		Расхождение между результатами Отн., %
	Расчетная	Найденная	
1	100,00	100,02	0,02
2	10,00	10,58	5,8
3	1,00	1,02	2
4	0,10	0,105	5

Полученные данные (табл. 2) свидетельствуют о хорошей сходимости результатов, расхождение между найденными и расчетными значениями для концентраций германия до 0,1% находится в пределах 6 %.

Далее растворы «Астрогерма-С» нанесли на ПА нить, предварительно отмытую от замасливателя, и получили модельные образцы нити с определенным содержанием германия.

Таблица 3. Результаты анализа модельных образцов нити с препаратом «Астрогерм-С» (среднее из 3 определений)

№ образца	Концентрация германия, %		Расхождение между результатами, %
	Введено	Найдено	
1	0,448	0,463	3,3
2	0,222	0,212	4,5
3	0,093	0,095	2,1
4	0,051	0,054	5,9
5	0,0166	0,0161	3,0
6	0,0018	0,0020	11,1
7	0,00084	0,00093	10,7

Экспериментальные данные по анализу модельных образцов нитей представлены в табл. 3. В данном случае также наблюдается удовлетворительная сходимость результатов расхождения между полученными результатами и расчетными значениями для концентраций германия до 0,02 % не превышают 5%, а для концентраций 0,002% и ниже это расхождение находится на уровне 11%. Проведенные исследования легли в основу методики определения германия в полиамидном волокне, с нанесенным на него препаратом «Астрогерм-С».

Методика определения германия. Навеску испытуемого волокна массой 0,1000 – 0,5000 г помещают в колбу Кьельдаля и смачивают 2–4 см³ концентрированной азотной кислоты. Через 10–20 мин после растворения образца добавляют 2 см³ концентрированной серной кислоты и помещают на электроплитку. Нагревание ведут на среднем нагреве до исчезновения желтой окраски и выделения белых паров серной кислоты. Колбу охлаждают, добавляют 2–5 см³ дистиллированной воды и нагревают до выделения белых паров серной кислоты. Охлажденный раствор

количественно переносят с помощью дистиллированной воды в мерную колбу вместимостью 50 см³, доводят объем раствора до метки дистиллированной водой и перемешивают. Для анализа в мерную колбу вместимостью 25 см³ помещают пипеткой аликвотную часть от 5 до 10 см³ полученного раствора и дистиллированную воду до объема 15 см³. Затем в колбу добавляют 1,5 см³ концентрированной соляной кислоты, 1 см³ раствора желатины и 1,5 см³ раствора фенилфлуорона, перемешивая растворы после каждого прибавляемого реактива. Объем раствора в каждой колбе доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. Через 30 мин измеряют оптическую плотность раствора на спектрофотометре СФ 2000 при длине волны 508 нм в кюветах толщиной 10 или 50 мм (в зависимости от концентрации германия) относительно раствора, не содержащего германий. Содержание германия рассчитывают по калибровочному графику, построенному по серии стандартных образцов, приготовленных из ГСО германия.

Методика проверена при анализе опытного образца ПА нити, обработанной препаратом «Астрогерм-С», способом «введено-найденно» (табл. 4). Вначале опытный образец ПА нити проанализировали по разработанной методике. Содержание германия на нити составило в среднем 0,0196% (среднее из 6 определений). Затем от этой нити отобрали 5 образцов и нанесли на них раствор «Астрогерма-С», с таким расчетом, чтобы величина добавки германия была на уровне найденной, и вновь анализировали образцы нитей. Полученные данные показывают, что расхождение между результатами не превышает 5%.

Таблица 4. Результаты определения германия в полиамидной нити методом «введено-найденно» (концентрация германия в опытном образце нити 0,0196%)

№ образца	Добавка германия, %	Концентрация германия, %		Расхождение между результатами	
		Введено	Найдено	Абс.%	Отн.%
1	0,0214	0,0410	0,0414	+0,0004	1,0
2	0,0218	0,0414	0,0431	+0,0017	4,1
3	0,0218	0,0414	0,0432	+0,0018	4,3
4	0,0213	0,0409	0,0427	+0,0018	4,4
5	0,0223	0,0419	0,0414	-0,0005	1,2

Методика достаточно проста в выполнении и может быть рекомендована для использования в аналитическом контроле при получении ПА нити с «Астрогермом-С».

Выражаем благодарность Е.В. Монаховой за предоставленные образцы опытной ПАН нити и препарата «Астрогерм-С».

2. МОДЕЛИРОВАНИЕ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА БИОЛОГИЧЕСКИХ СИСТЕМ

УДК 544.777 + 544.137

П. В. Комаров, И. В. Михайлов, Л. В. Жеренкова, В. Г. Алексеев,
С. Д. Хижняк, П. М. Пахомов

Тверской государственной университет

РАЗРАБОТКА МЕЗОСКОПИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ФОРМИРОВАНИЯ ПРОСТРАНСТВЕННОЙ ГЕЛЬ-СЕТКИ В ЦИСТЕИН- СЕРЕБРЯНОМ РАСТВОРЕ МЕТОДОМ МОНТЕ-КАРЛО

Обсуждается мезоскопическая модель цистеин-серебряного раствора, предназначенная для изучения механизма гелеобразования. При выборе компонента модели была использована информация о строении агрегатов из частиц меркаптида серебра, которая была получена ранее с помощью метода атомистической молекулярной динамики.

Цистеин-серебряный раствор (ЦСР) является интересным примером системы, образующей тиксотропный гидрогель (ГГ) даже при относительно малых концентрациях низкомолекулярных реагентов (~3 ммоль/л) [1]. Дешевизна получения, способность связывать большое количество воды, особенности микробиологической активности (вследствие присутствия свободных ионов серебра) и хорошая сочетаемость с различными антибиотиками делает ГГ на основе ЦСР перспективным компонентом биорассасываемых лекарственных препаратов обволакивающего и противовоспалительного действия.

Относительная простота состава делает ЦСР также привлекательным и для теоретического изучения. Понимание процессов самоорганизации в ЦСР, происходящих на разных стадиях гелеобразования, может оказаться полезным для получения новых наноструктурированных материалов. Экспериментальное и теоретическое исследование гелеобразования [1–17] позволило нам сформулировать феноменологическую модель трех этапов самоорганизации ЦСР. На первом этапе при смешивании водных растворов цистеина и AgNO_3 образуется меркаптид серебра (МС). На втором этапе частицы МС ассоциируют в небольшие кластеры и линейные олигомерные цепочки в результате взаимодействия по типу «голова-хвост» (фаза созревания раствора). Это происходит поскольку частицы МС имеют несколько функциональных групп, способных образовывать межмолекулярные связи: сульфгидрильная, аминная и карбоксильная группы. На третьем этапе, при добавлении к созревшему раствору некоторых электролитов (Na_2SO_4 , Na_2WO_4 , Na_2MoO_4 , NH_4Cl и др.) комплексы из частиц МС предположительно сшиваются между собой низкомолекулярными ионами и формируют пространственную сетку.

Разработанная нами ранее атомистическая модель ЦСР позволила выявить возможный молекулярный механизм образования пространственной гель-сетки. Анализ хода эволюции модели показал, что формирование агрегатов, состоящих из нескольких частиц МС сферической и нитевидной морфологии, происходит за счет взаимодействия между атомами серы и серебра, принадлежащих соседним частицам МС. Исследование нитеобразных агрегатов (повторяющихся через периодические граничные условия – модель гель-сетки) показало, что волокна гель-сетки состоят из отдельных кластеров частиц МС. При этом соседние кластеры связаны между собой преимущественно за счет взаимодействия $-\text{NH}_3^+$ и $-\text{C}(\text{O})\text{O}^-$ групп, принадлежащих частицам МС [17]. Выявленный принцип стабилизации нитеобразных агрегатов за счет аминных и карбоксильных групп, описан и в случае других систем [18], что говорит об универсальности наблюдаемого механизма самоорганизации в ЦСР.

Данная работа является продолжением наших исследований, направленных на изучение механизмов структурообразования в цистеин-серебряном растворе методами компьютерной химии. Хотя атомистическая модель ЦСР, сформулированная в публикации [17], позволила нам разобраться в принципах, лежащих в основе формирования волокон гель-сетки на наномасштабном уровне, тем не менее многие вопросы, связанные с возникновением крупномасштабной структуры геля, остаются без ответа. На достигнутых временах моделирования нам удалось проследить только процесс формирования кластерных агрегатов из неупорядоченного состояния, отвечающего моменту образования частиц меркаптида серебра при взаимодействии L-цистеина и нитрата серебра. При этом волокна гель-сетки, которые должны быть конечным этапом эволюции в ЦСР, были исследованы в рамках так называемой обратной задачи. Конкретно нами исследован вопрос устойчивости заранее приготовленных различных молекулярных конфигураций. Использование обратной задачи продиктовано ограничением на максимальный размер системы по числу атомов и доступные интервалы времени, за которые разумно завершить процесс моделирования, при использовании атомистических моделей в силу лимитированных компьютерных ресурсов. В частности, из-за недостаточно большого размера системы, в [17] нам не удалось выявить иницирующую роль ионов Na^+ и SO_4^{2-} в формировании гель-сетки.

Для преодоления перечисленных выше ограничений необходимо использовать другие принципы моделирования ЦСР. Увеличение размера моделируемой системы при сохранении затрат компьютерного времени возможно выполнить только за счет уменьшения числа степеней свободы. Это достигается посредством выделения главных структурообразующих факторов, что позволяет сфокусироваться на изучении интересующих нас

физических процессов и понизить уровень детализации модели молекулярной системы. Такой принцип моделирования закладывается в основу так называемых крупнозернистых моделей [19].

В качестве отправной точки построения крупнозернистой модели ЦСР можно использовать главный вывод работы [17] о том, что нитеобразные агрегаты геле-сетки стабилизируются за счет взаимодействия $-\text{NH}_3^+$ и $-\text{C}(\text{O})\text{O}^-$ групп, принадлежащих частицам МС в составе соседних кластеров. Поскольку кластеры, возникающие из частиц меркаптида серебра, имеют одинаковую структуру, а их слияние приводит к возникновению сигарообразных агрегатов, мы можем предположить, что главным фактором, отвечающим за возникновение геле-сетки, является слияние небольших кластеров из частиц МС.

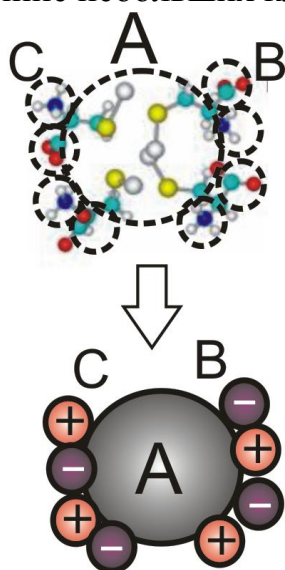


Рис. 1. Отображение кластера из частиц МС в модельное представление. Подсистема *A* образована частицами МС, подсистема *B* – $-\text{COO}^-$, *C* – $-\text{NH}_3^+$

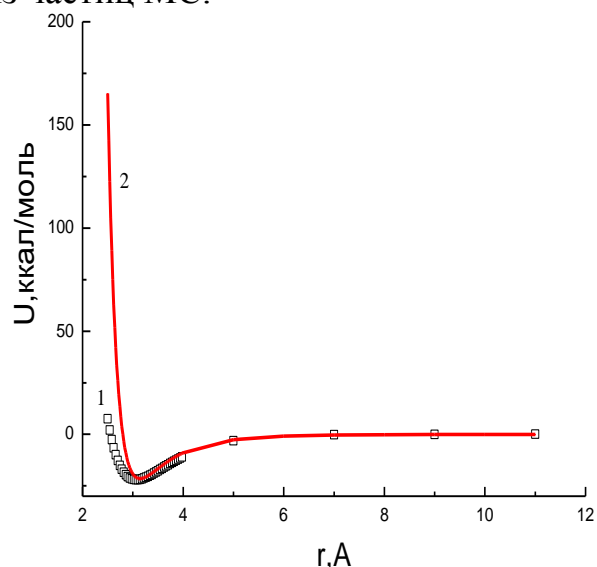


Рис. 2. 1 – профиль потенциальной энергии двух частиц меркаптида серебра за вычетом удвоенной полной энергии отдельной частицы в случае, если они взаимодействуют за счет $-\text{NH}_3^+$ и $-\text{COO}^-$ групп. Расстояние r измеряется между атомами N и C аминной и карбоксильной групп разных частиц. 2 – профиль $U_{ij}^{(H)}(r)$, $\bar{\epsilon}_{ij}^{(H)} = 350$ ккал/моль и $D = 2.8 \text{ \AA}$

Перейдем к формулировке модели. Главной целью на данном этапе исследований ЦСР является изучение процесса возникновения геле-сетки на поздней стадии созревания цистеин-серебряного раствора. Предполагается, что процесс образования кластеров из частиц меркаптида серебра уже завершился, а раствор соли, инициирующей гелеобразование, уже введен. Для понижения числа степеней свободы мы рассматриваем кластеры частиц МС как сферические частицы фиксированного диаметра $\sigma_{\text{МС}}$. Низкомолекулярные ионы, образующиеся при диссоциации AgNO_3 и Na_2SO_4 (инициатора гелеобразования), учитываются неявно посредством использования экранированного кулоновского потенциала, описывающего взаимодействие между кластерами МС. Диаметр кластеров из МС ($D_{\text{МС}}$)

рассчитывается как $2(3V_{MC}N/4\pi)^{1/3}/0,6$, где V_{MC} – вандервальсовский объем одной частицы меркаптида серебра, N – число частиц MC в составе кластера. Параметр 0,6 подобран таким образом, чтобы примерно воспроизводить объем кластеров MC с $N = 2-8$. Для $N = 4$ диаметр кластера составляет 15.2\AA , заметим, что в атомистическом моделировании средний диаметр устойчивых нитеобразных агрегатов составляет $\sim 15.5\text{\AA}$ [17]. В дальнейшем силовые центры, моделирующие кластеры из частиц MC, будем именовать подсистемой A . Для моделирования функциональных групп $-\text{COO}^-$ и $-\text{NH}_3^+$ к поверхности частицы, моделирующей кластер MC, мы присоединяем дополнительные сферические силовые центры, которые будем называть подсистемами B и C . Они несут соответственно отрицательный и положительный заряды. Для простоты мы полагаем, что силовые центры типов B и C имеют одинаковый диаметр D и случайное распределение по поверхности. Расстояние между центром частицы A и функциональной группой B или C равно $(D_{MC}+D)/2$. Поскольку частица меркаптида серебра является цвиттер-ионом, число положительных и отрицательных зарядов на поверхности равно числу частиц MC в кластере N . Растворитель рассматривается как непрерывная среда с диэлектрической проницаемостью ε . Структура всех составляющих модели ЦСР показана на рис. 1.

Общее число кластеров MC в системе равно $N_{MC} = c_0 C_{MC}/N$. Здесь C_{MC} – концентрация частиц MC в растворе, выраженная в единицах моль/л, $c_0 = N_A/(10^9 L)^3$, где N_A – постоянная Авогадро, а L – размер ребра ячейки моделирования в ангстремах. Полная потенциальная энергия системы определяется суммой трех вкладов

$$U = \sum_{i=1, i < j}^{N_{MC}(1+2N)} (U_{ij}^{(excl)} + U_{ij}^{(Q)} + U_{ij}^{(H)}). \quad (1)$$

исключенного объема, экранированного кулоновского потенциала и водородных связей, которые имеют следующий аналитический вид:

$$U_{ij}^{(excl)} = \begin{cases} \bar{\varepsilon}_{ij}^{(LJ)} \left(\left(\frac{\sigma_i + \sigma_j}{2r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_i + \sigma_j}{2r_{ij}} \right)^6 \right), & r_{ij} \leq \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2} \\ 0, & r_{ij} > \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2} \end{cases}, \quad (2)$$

$$U_{ij}^{(Q)} = \frac{Z_i Z_j e^2}{4\pi\varepsilon_0 \varepsilon r_{ij}} e^{-\kappa r_{ij}}, \quad \kappa = \sqrt{\frac{e^2}{\varepsilon_0 k_B T} \sum_{\alpha} c_{\alpha} Z_{\alpha}^2}, \quad (3)$$

$$U_{ij}^{(H)} = \begin{cases} \bar{\varepsilon}_{ij}^{(H)} \left(\left(\frac{\sigma_i + \sigma_j}{2r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_i + \sigma_j}{2r_{ij}} \right)^{10} \right), & r_{ij} < r_{cut}^{(H)} \\ 0, & r_{ij} > r_{cut}^{(H)} \end{cases} . \quad (4)$$

Штрих в сумме для полной энергии означает, что не учитываются взаимодействия между силовыми центрами, принадлежащими одному и тому же кластеру МС. Z_i – заряды силовых центров, ε_0 – электрическая постоянная, k_B – постоянная Больцмана, $T = 298$ К. Значение всех силовых констант равно $\bar{\varepsilon}_{ij}^{(LJ)} = 1k_B T$. Значение для ε выбиралось на основании данных [20;21] в зависимости от концентрации реагентов. Все силовые центры в модели имеют сквозную нумерацию, поэтому выбор $\bar{\varepsilon}_{ij}^{(LJ)}$, $\bar{\varepsilon}_{ij}^{(H)}$, σ_i и Z_i (при расчете U) производился на основании принадлежности силовых центров подсистемам A , B или C через таблицу соответствия диапазона индексов конкретным подсистемам. Для расчета κ концентрации низкомолекулярных ионов c_α (H_3O^+ , Ag^+ , NO_3^- , Na^+ , SO_4^{2-}) вычислялись с учетом следующего состава цистеин-серебряного раствора: 3.08, 3.85, и 0.2 ммоль/л соответственно для L-цистеина, нитрата серебра и сульфата натрия. Предполагается, что водородные связи возникают только между силовыми центрами типов B и C , принадлежащих соседним кластерам. Значение силовой константы $\bar{\varepsilon}_{ij}^{(H)}$ и $\sigma_{ij}^{(NH_3)} + \sigma_{ij}^{(COO)} / 2 \equiv D$ было вычислено посредством подгонки профиля потенциальной энергии $U_{ij}^{(H)}$ (4) по расчетным значениям для полной энергии системы из двух частиц МС за вычетом удвоенной энергии изолированной частицы. Частицы были ориентированы таким образом, чтобы их взаимодействие происходило посредством $-\text{NH}_3^+$ и $-\text{COO}^-$ групп. Расчёты были выполнены в приближении Хартри–Фока (базис 6-31G**) с помощью пакета HyperChem 8,0 [22]. Наилучшее согласие между расчетными значениями и аналитическим представлением для $U_{ij}^{(H)}$ было получено при $\bar{\varepsilon}_{ij}^{(H)} = 350$ ккал/моль и $D = 2.8 \text{ \AA}$ (рис. 2). Радиус обрезки $r_{cut}^{(H)}$ был установлен равным $3D$.

Для моделирования эволюции ЦСР мы используем метод Монте–Карло. Модель раствора ЦСР включает в себя $N_{\text{МС}}$ частиц меркаптида серебра. Они помещаются в кубическую ячейку с периодическими граничными условиями. Размер ребра ячейки равен $L = 500 \text{ \AA}$, что позволяет рассматривать ЦСР в случае реальных концентраций. Последовательность микросостояний системы, отвечающих заданному каноническому ансамблю, генерировалась методом существенной выборки [23]. Каждая новая конфигурация системы строится на основе предыдущей путем перемещения и вращения (с равной вероятностью) случайно выбранного кластера МС. Начальные координаты кластеров и их

ориентация выбирались случайным образом. В соответствии с методом существенной выборки вероятность возникновения новой конфигурации оценивается как $\mathcal{P}(\Delta U) = \min\{1, \exp(\Delta U / k_B T)\}$, где ΔU есть разность полной энергии системы в старом и новом состоянии. Величина смещения частиц в ходе моделирования не превышает $0,1-0,5 \text{ \AA}$, и подбирается таким образом, чтобы вероятность принятия новой конфигурации составляла $0,5$. Чтобы исключить влияние начального состояния на конечное состояние системы для каждого набора параметров, проводилась серия из 6 независимых расчетов длительностью $5,000,000$ МК шагов.

Сгенерированные системы были использованы для проверки работоспособности крупномасштабной модели ЦСР. Число частиц меркаптида серебра в кластерах было фиксировано значением $N = 4$. Одной из величин, характеризующих процесс формирования гель-сетки, является агрегационное число, N_{agg} , равное числу агрегатов, состоящих из L_{agg} кластеров МС. Скорость процесса укрупнения нитеобразных агрегатов можно характеризовать изменением агрегационного числа в зависимости от длительности процедуры моделирования. Рис. 4 показывает рост N_{agg} в зависимости от числа шагов моделирования для агрегатов различного размера. Как видно из рис. 4, эволюция ЦСР характеризуется постепенным ростом числа агрегатов в растворе и увеличением их общей длины.

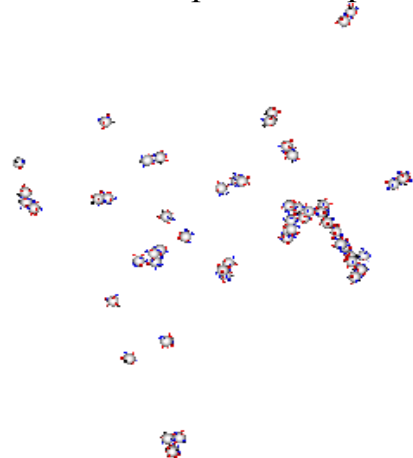


Рис. 3. Мгновенное состояние одной из подготовленных ячеек моделирования после $1 \cdot 10^6$ МК шагов вычислительной схемы. $N_{\text{MC}} = 57$, $N = 4$

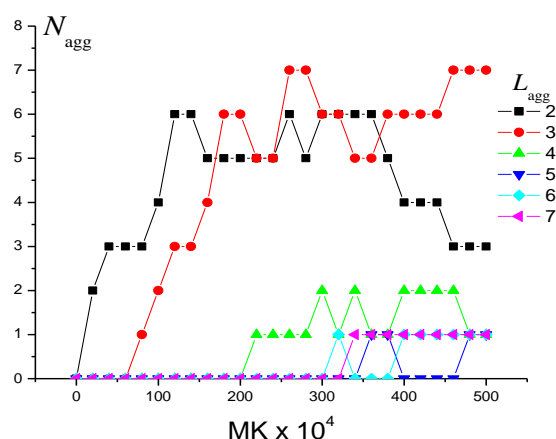


Рис. 4. Пример изменения числа агрегатов N_{agg} , состоящих из L_{agg} частиц МС в зависимости от числа МК шагов, $N_{\text{MC}} = 57$, $N = 4$

Таким образом, разработанная нами крупномасштабная модель ЦСР демонстрирует возможность формирования нитеобразных агрегатов за счет образования водородных связей между соседними кластерами частиц МС. Построенная модель будет использована для исследования процесса формирования гель-сетки в ЦСР различной топологии. Параметр N , диэлектрическая проницаемость и особенности распределения функциональных групп по поверхности кластеров МС будут основными параметрами расчетов. Также мы планируем учесть низкомолекулярные ионы, содержащиеся в реальном ЦСР.

Работа выполнена при финансовой поддержке АВЦП «Развитие научного потенциала высшей школы (2009 – 2011 годы)», проект № 2.1.1/110767.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пахомов П.М., Овчинников М.М., Хижняк С.Д., Лавриенко М.В., Nierling W., Lechner M.D. // Коллоидный журнал. 2004. Т. 66, № 1. С. 73.
2. Лавриенко М.В., Овчинников М.М., Хижняк С.Д., Пахомов П.М. // Физико-химия полимеров. Тверь, 2003. Вып. 9. С.125.
3. Хижняк С.Д., Nierling W., Овчинников М.М., Лавриенко М.В., Lechner M.D., Пахомов П.М. // Физико-химия полимеров. Тверь, 2003. Вып. 9. С.131.
4. Овчинников М.М., Малахаев И.М., Лавриенко М.В., Хижняк С.Д., Nierling W., Lechner M.D., Пахомов П.М. // Физико-химия полимеров. Тверь, 2004. Вып. 10. С.147.
5. Хижняк С.Д., Овчинников М.М., Nierling W., Лавриенко М.В., Малахаев И.М., Lechner M.D., Пахомов П.М. // Физико-химия полимеров. Тверь, 2004. Вып. 10. С.152.
6. Овчинников М.М., Малахаев И.В., Лавриенко М.В., Хижняк С.Д., Nierling W., Lechner M.D., Пахомов П.М. // Физико-химия полимеров. Тверь, 2005. Вып. 11. С.179.
7. Овчинников М.М., Хижняк С.Д., Малахаев И.М., Nierling W., Лавриенко М.В., Lechner M.D., Пахомов П.М. // Физико-химия полимеров. Тверь, 2005. Вып. 11. С.185.
8. Овчинников М.М., Хижняк С.Д., Пахомов П.М. // Физико-химия полимеров. Тверь, 2006. Вып. 12. С.215.
9. Овчинников М.М., Хижняк С.Д., Спиридонова В.М., Nierling W., Lechner M.D., Пахомов П.М. // Физико-химия полимеров. Тверь, 2006. Вып. 12. С.222.
10. Овчинников М.М., Хижняк С.Д., Егорова Е.В., Nierling W., Lechner M.D., Пахомов П.М. // Физико-химия полимеров. Тверь, 2006. Вып. 12. С.229.
11. Егорова Е.В., Спиридонова В.М., Савельева В.С. // Физико-химия полимеров. Тверь, 2008. Вып. 14. С.195.
12. Пахомов П.М., Абрамчук С.С., Овчинников М.М., Хижняк С.Д., Спиридонова В.М. // Физико-химия полимеров. Тверь, 2009. Вып. 15. С.24.
13. Спиридонова В.М., Савельева В.С., Хижняк С.Д. // Физико-химия полимеров. Тверь, 2009. Вып. 15. С.94.
14. Комаров П.В., Овчинников М.М., Хижняк С.Д., Пахомов П.М. // Физико-химия полимеров. Тверь, 2007. Вып. 13. С.89.
15. Комаров П.В., Санников И.П., Хижняк С.Д., Овчинников М.М., Пахомов П.М. // Российские нанотехнологии. 2008. Т. 3, № 11–12. С. 82.
16. Комаров П. В., Алексеев В. Г., Хижняк С. Д., Овчинников М. М., Пахомов П. М. // Российские нанотехнологии. 2010. Т. 5, № 1–2. С. 5.
17. Комаров П.В., Михайлов И.В., Алексеев В.Г., Хижняк С.Д., Пахомов П.М. // Коллоидный журнал. 2011 (принята к публикации).
18. Меньшикова А.Ю. // Российские нанотехнологии. 2010. Т. 5, № 1–2. Р. 52
19. Muller-Plathe F. // Soft Materials. 2003. V.1, No.1. P.1.
20. Lyashchenko K., Karataeva I.M. // Russian Journal of Physical Chemistry A. 2010. V.84, No.2. P.320.
21. Hess B., Holm C., van der Vegt N. // PRL 2006. V.96. P.147801.
22. Hypercube, Inc., Gainesville, FL
23. Metropolis N., Rosenbluth A.W., Rosenbluth M.N., Teller A.N., Teller E. // J. Chem. Phys. 1953. V. 21, N. 16. P. 1087.

М. М. Овчинников¹, С. Д. Хижняк², П. М. Пахомов²

¹Тверская государственная медицинская академия

²Тверской государственной университет

ВЛИЯНИЕ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ПРОЦЕСС ГЕЛЕОБРАЗОВАНИЯ В ВОДНОМ ЦИСТЕИН-СЕРЕБРЯНОМ РАСТВОРЕ

Исследован процесс структурирования супрамолекулярной системы на основе водных растворов L-цистеина и нитрата серебра при разбавлении ее жидкими водорастворимыми неэлектролитами с применением методов электронной микроскопии и динамического светорассеяния. Рассмотрен механизм гелеобразования.

L-цистеин-серебряный раствор (ЦСР) представляет собой уникальную модельную систему для изучения процессов самоорганизации в разбавленных растворах (концентрация 0,1 % и ниже). В работах, выполненных в 2007 – 2008 годах [1;2], было установлено, что процесс гелеобразования инициируется добавлением в раствор электролитов с определенными анионами, но при этом наблюдалось ухудшение прочностных характеристик гелей при добавлении в водный ЦСР водорастворимых жидких неэлектролитов. Однако в последнее время было обнаружено, что разбавление ЦСР этими неэлектролитами может способствовать, при определенном содержании неэлектролита в растворе формированию в системе гелей. Влияние растворителей на процессы гелеобразования относится к числу проблем, связанных с воздействием жидкой среды на физико-химическую систему. Это влияние растворителя обусловлено изменением термодинамических и кинетических характеристик протекающих процессов, важнейшими из которых являются изменение энергии сольватации растворенных реагентов, кулоновского взаимодействия между заряженными группами, изменение структуры раствора. Однако сведения о влиянии органических водорастворимых растворителей на гелеобразование отсутствуют. В настоящей работе процесс гелеобразования при разбавлении ЦСР неэлектролитами исследуется с привлечением методов УФ-спектроскопии и динамического светорассеяния (ДСР).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе были использованы реактивы: серебро азотнокислое (ч.д.а.), L-цистеин 99 % («Acros»), ацетонитрил (HPLC-gradient grade), изопропиловый спирт (осч, ТУ 2632-064-44493179-01), ацетон (осч, ТУ 2633-039-44493179-00), диметилсульфоксид (х.ч.), уксусная кислота (хч, лед., Гост 61-75), метанол (БИО-LA-TEST, ЛАХЕМА ДИАГНОСТИКА БРНО), пропиловый спирт(ч.д.а.) очищался перегонкой; *трет*-бутиловый спирт (ч.д.а.) очищался перегонкой в вакууме; этиловый спирт (ректификат)

подвергался перегонке; диоксан (осч) для очистки от перекисей дважды пропускаться через колонку с высушенной при 150° С в течение 4 часов окисью алюминия и затем перегонялся; наличие перекисей контролировалось с помощью 10% раствора КJ в воде. Структурированность растворов оценивалась по предложенной в [3] балльной шкале.

В данной работе исследуются L-цистеин-серебряные растворы, полученные из исходных смесей с отношением молярных концентраций нитрата серебра и L-цистеина, равным 1,25, и концентрация ЦСР выражается через исходную аналитическую концентрацию серебра, взятого для приготовления ЦСР.

Опыты по исследованию структурирования ЦСР неэлектролитами проводились по схеме: к ЦСР приливалось определенное количество неэлектролита, смесь энергично перемешивалась встряхиванием, через определенное время фиксировался наблюдаемый эффект.

УФ спектры растворов регистрировали на спектрофотометре СФ-46.

Измерение интенсивности ДСР осуществляли с помощью установки, включающей Al-Sp81 гониометр и цифровой фотонный коррелятор-структуратор ALV-5000. В качестве источника света использовали He-Ne лазер (632,8 нм) мощностью 36 мВт, угол рассеяния составлял 90°. Образцы перед измерением центрифугировали в течение 20 мин со скоростью 10 000 оборотов в мин. Все измерения выполняли при 25°С.

Распределение дзета-потенциала образцов получено на анализаторе «Zetasizer ZS» (Malvern Instruments Ltd., Великобритания), в котором используется He-Ne лазер ($\lambda=633$ нм) мощностью 4 мВт. Все измерения осуществлялись при 22°С.

Диэлектрическую проницаемость водных растворов неэлектролитов рассчитывали на основе справочных данных [4].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В основе анализа процессов гелеобразования лежит модель ЦСР. Основные положения модели таковы: молекулы меркаптида серебра (МС) ассоциируются в олигомерные цепочки, основная цепь которых строится из чередующихся атомов серебра и серы, а боковыми радикалами являются фрагменты молекулы цистеина, присоединенные к атому серы. Олигомерные цепочки координируются через дополнительные ионы серебра в полимолекулярные ассоциаты, являющиеся по структуре фрактальными кластерами. Кластеры образуют линейные структуры, а связь между кластерами осуществляется благодаря цепочкам МС, проходящим через расположенные рядом кластеры. Цепочки кластеров, пересекаясь, образуют протяженные фрагменты пространственной сетки разной степени протяженности. Заряды в цепочках МС формируются в результате участия amino- и карбоксильных групп цистеина в протолитических реакциях. Для цистеина в слабокислой среде

концентрация протонированных аминогрупп значительно превышает концентрацию карбоксильных анионов, поэтому заряд цистеиновых фрагментов является в среднем положительным. Соответственно заряд цепочек МС и кластеров будет положительным

Как было отмечено, при разбавлении ЦСР определенными неэлектролитами в системе происходит процесс гелеобразования. Оказалось, что способностью формировать гелевую структуру обладают все водорастворимые спирты, ацетонитрил, ацетон, ДМСО, диоксан, уксусная кислота. Этот ряд неэлектролитов охватывает как сильнополярные растворители (ацетонитрил, ДМСО), так и низкополярные (диоксан). Кинетика гелеобразования на примере системы с изопропиловым спиртом представлена на рис.1.

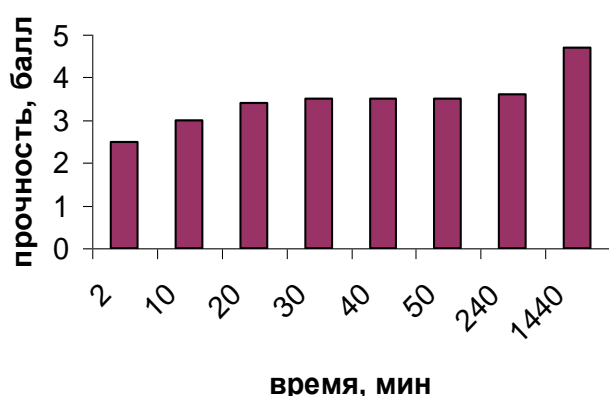


Рис. 1 Кинетика структурирования системы ЦСР – вода=изопропиловый спирт. Объёмная доля изопропанола 0,65. концентрация серебра 2,25 мМ

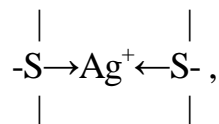
Из рисунка видно, что структурирование системы во времени имеет несколько фаз развития. Сразу после образования смеси водного ЦСР с неэлектролитом за короткий промежуток времени, длящийся менее 2 мин, образуется гель умеренной прочности, которая затем возрастает в течение 20 мин. После этой умеренно быстрой фазы прочность медленно возрастает до максимального

значения в течение суток.

УФ спектры растворов ЦСР–вода–неэлектролит

Было исследовано влияние органических растворителей на полосу поглощения ЦСР. Известно, что полосы поглощения некоторых донорно-акцепторных комплексов, связанные с межмолекулярным переносом заряда, сильно зависят от полярности растворителя. Например, для иодида 1-этил-4-метоксикарбонилпиридиния – вещества, с помощью которого строится одна из шкал полярности растворителей (Z-шкала) по положению полосы переноса заряда, сдвиг полосы при переходе от ацетона к воде составляет ≈ 170 нм [5].

В развиваемой модели ЦСР была выделена группировка атомов, электронная структура которой, как было предположено, определяет полосу поглощения в области 390 нм. Эта группировка имеет молекулярную структуру



где атомы серы принадлежат разным цепочкам МС. Предполагалось, что полоса поглощения возникает в результате переноса заряда от донорных атомов серы к акцепторному иону серебра.

На рис. 1, 2 и 3 приведены УФ спектры поглощения ЦСР в области 360 – 410 нм в различных водно-органических растворителях.

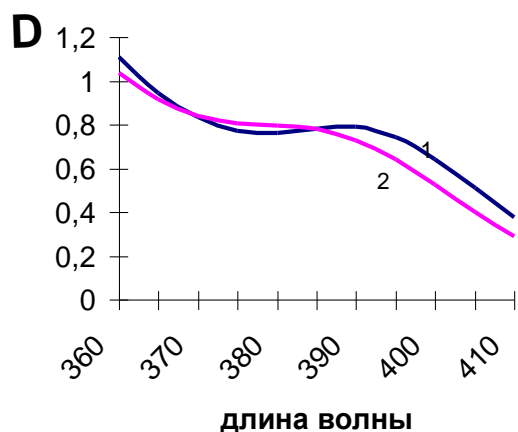


Рис. 2. УФ спектры ЦСР в водно-органических растворителях, концентрация ЦСР (по серебру)–1,5 мМ неэлектролит: 1 – ДМСО, 2 - ацетонитрил

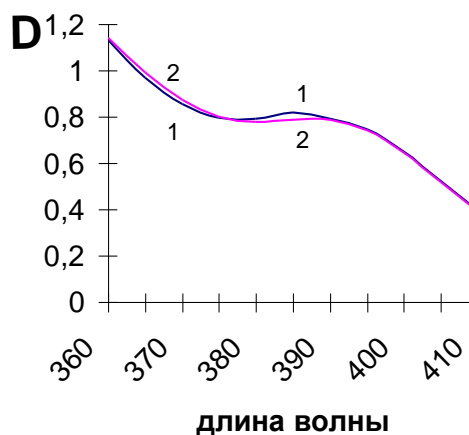


Рис. 3. УФ спектры ЦСР в водно-органических растворителях, концентрация ЦСР (по серебру)–1,5 мМ неэлектролит: 1 – метанол, 2 – трет-бутанол

Во всех спектральных экспериментах объемная доля неэлектролита была 60%. На рис.2 приведены спектры ЦСР при значительном разбавлении ДМСО и ацетонитрилом. Спектр в системе вода-ДМСО практически не отличается от спектра ЦСР в воде. Также очень мало отличаются от спектра в воде кривые поглощения в метаноле, трет-бутаноле (рис.3), уксусной кислоте (рис.4), этаноле, изопропаноле, ацетоне, диоксане. Среди исследованных водно-неэлектролитных растворов наибольшее изменение спектра ЦСР наблюдается в смеси воды с ацетонитрилом. Однако отличие спектров и в этом случае не является значительным. Возможно, небольшие отличия спектров в этом случае связаны с взаимодействием ацетонитрила с ионом серебра. Основанием для такого предположения служит намного большая растворимость нитрата серебра в ацетонитриле по сравнению с растворимостью в других неэлектролитах. Так, в ацетоне его растворимость составляет 5 г на 1 л растворителя (при 20° С), а в ацетонитриле растворимость равна 1382 г на л (при 25°С) [6]. Это различие в растворимости связано с энергией взаимодействия растворителя с нитратом серебра, главным образом с ионом серебра. Вероятно, именно взаимодействие ацетонитрила с ионом

серебра приводит к тому, что ЦСР в водно-ацетонитрильной среде становится неустойчивым и через сутки из раствора выделяется осадок.

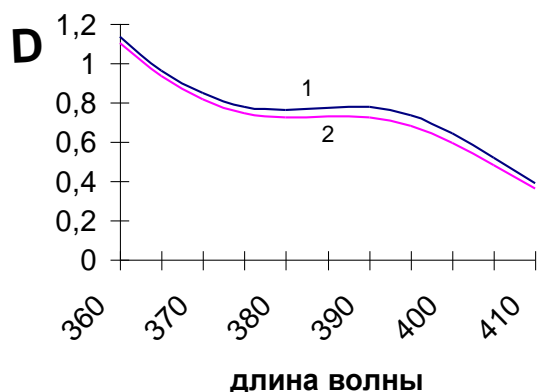


Рис. 4. УФ спектры системы ЦСР–вода–уксусная кислота, концентрация ЦСР (по серебру) –1,5 мМ, раствор: 1 – свежеприготовленный, 2 – через сутки

Небольшие изменения спектра ЦСР во времени происходят в системе уксусная кислота – вода. Через сутки наблюдается небольшое уменьшение интенсивности поглощения и смещения максимума полосы поглощения от 390 к 387 нм. Гели, полученные в среде с уксусной кислотой, также становятся менее прочными. Вероятно, это связано с участием кислоты в протолитических процессах, приводящих к изменению заряда

структурных элементов пространственной сетки. Малая зависимость полосы 390 нм от среды свидетельствует в пользу предположения, что это поглощение связано с внутримолекулярными переходами, при этом структура поглощающего центра не изменяется при разбавлении ЦСР неэлектролитами.

Физические основы гелеобразования при разбавлении неэлектролитами

Поскольку кластеры заряжены, кулоновское взаимодействие зарядов имеет важнейшее значение для формирования структуры кластеров и пространственной сетки. При большой энергии отталкивания цепочки в кластерах сами кластеры и сетка будут разрушаться, а при малом отталкивании принимать более компактные формы. Для анализа кулоновского взаимодействия необходимо учитывать экранировку фиксированных зарядов подвижными ионами, в качестве которых для ЦСР выступают гидратированные протоны и нитрат-ионы. В теории электролитов характерный масштаб экранирования задается дебаевским радиусом r_D , который связан с ионной силой раствора I , диэлектрической проницаемостью среды ϵ и температурой T :

$$r_D = (\epsilon \cdot T / 4\pi \cdot I \cdot e^2)^{1/2}. \quad (1)$$

Для 1:1 электролитов и при температуре 20° С формулу удобно представить в виде

$$r_D = 3,4 \cdot 10^{-11} (\epsilon/c)^{1/2}. \quad (2)$$

Потенциальная энергия кулоновского взаимодействия заряженных звеньев в цепочках, находящихся на расстоянии r друг от друга, описывается выражением [7]

$$V(r) = (e^2 / \epsilon \cdot r) \cdot \exp(-r/r_D). \quad (3)$$

Потенциальная энергия кулоновского взаимодействия заряженных кластеров, находящихся на расстоянии R друг от друга, описывается выражением

$$U(R) = (Z^2 / \varepsilon \cdot R) \cdot \exp(-R/r_D), \quad (4)$$

где Z – есть эффективный заряд кластера.

Рассмотрим те физические изменения в системе, которые происходят при введении в ЦСР значительного количества неэлектролита. Эти изменения можно систематизировать следующим образом:

1) происходит уменьшение диэлектрической проницаемости раствора ε , так как ε неэлектролитов меньше, чем у воды;

2) происходит изменение энергии сольватации ионов, заряженных групп, незаряженных атомно-молекулярных группировок.

При уменьшении ε будут иметь место следующие физические следствия:

а) уменьшается дебаевский радиус λ_D , как следствие, происходит увеличение экранировки зарядов цепочек МС и кластеров;

б) увеличивается кулоновское отталкивание между зарядами цепочек и между кластерами;

в) с учетом изменения энергии сольватации добавление неэлектролитов приведет к сдвигу протолитических равновесий, что, в свою очередь, приведет к изменению зарядового состояния цепочек и кластеров;

г) произойдет перераспределение подвижных зарядов между внутренней средой фрактального кластера и раствором, что приведет к уменьшению дебаевского радиуса для раствора, заполняющего кластер.

Ясно, что анализ проблемы изменения структуры ЦСР и гелеобразования в присутствии неэлектролитов является сложной задачей. Примем упрощающие предположения, что электролитный состав в кластере и окружающим его растворе одинаков. Это физически допустимое предположение, так как фрактальный кластер имеет очень разреженную структуру. Не умаляя общности, рассмотрение протолитических растворителей отложим на следующий этап, так как гелеобразование наиболее эффективно происходит в присутствии апротонных неэлектролитов.

Из формул(1) – (4) следует, что пространственная организация ЦСР в водно-неэлектролитных средах полностью определяется зарядами и длиной экранирования, являющейся функцией ε и концентрации свободных ионов c . Рассмотрим более конкретно эти физические параметры, реализуемые в условиях нашего эксперимента. Следует отметить, что ε системы вода–неэлектролит не является аддитивной величиной, так как эти растворы являются неидеальными с достаточно сильным взаимодействием компонентов. Диэлектрическую проницаемость этих растворов следует определять экспериментально. Характерная концентрация свободных ионов в опытах по гелеобразованию в водно-

неэлектролитных средах составляла $\sim 0,28$ мМ, а ϵ изменялась от 26 до 75. Это соответствует тому, что дебаевский радиус r_D принимает значения от 3,5 до 6 нм. Эти значения r_D намного превышают расстояния между соседними зарядами в цепочках МС и имеют тот же порядок, что и расстояния между кластерами R. Поэтому в фрактальных кластерах заряды почти не будут экранировать друг друга, а вследствие уменьшения ϵ кулоновское отталкивание заряженных групп в кластере сильно возрастет. В результате кластер сильно увеличит свой объем и соответственно свой радиус. Поскольку r_D сопоставим с R, то согласно формуле (4) заряд кластера будет частично экранироваться, но за счет уменьшения диэлектрической проницаемости отталкивание между кластерами будет возрастать, а среднее расстояние между кластерами увеличиваться. Суммарный эффект при добавлении к ЦСР неэлектролита будет состоять в том, что кластерные цепочки как строительные элементы пространственной сетки будут увеличиваться в размерах; соответственно увеличится и объем элементарного многогранника каркаса. Тогда увеличенные в размерах фрагменты пространственной сетки смогут зацепляться друг за друга (т.е. образовывать гель) при меньшем содержании ЦСР в системе. Исследование ЦСР, разбавленного органическим растворителем, методом ДСР дает подтверждение этим выводам (рис. 5).

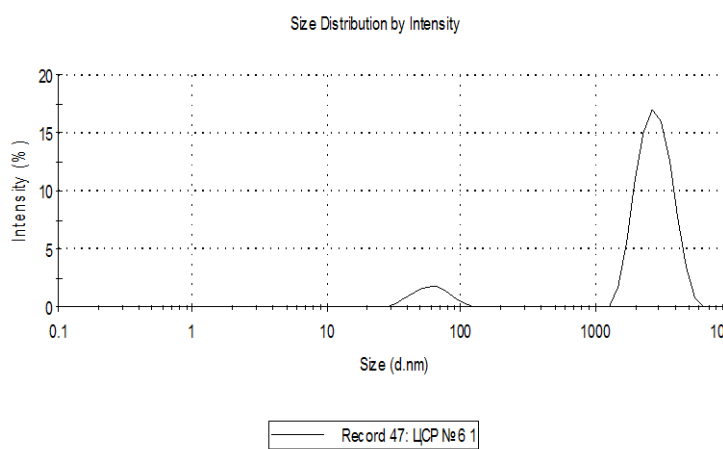


Рис. 5. Распределение коэффициента диффузии для ЦСР в водно-изопропанольном растворе, объемная доля спирта – 80%, концентрация компонентов $C_{AgNO_3}=3,75 \cdot 10^{-4}$, $C_{Lcys}=3,0 \cdot 10^{-4}$ М

зует заряд фрагментов пространственной сетки.

Закономерности гелеобразования от содержания в растворе неэлектролита.

При изучении закономерностей гелеобразования в водно-органической среде следует учитывать, что изменение концентрации ЦСР в системе автоматически ведет к изменению концентрации свободных

Из рис.5 видно, что разбавление ЦСР метанолом (или изопропанолом) приводит к существенному увеличению гидродинамических радиусов частиц, существующих в водно-органическом растворе (более 300 нм) по сравнению с водой (около 100 нм). Следует также отметить, что электрокинетический потенциал частиц в водно-органическом растворе имеет такой же знак, как и в воде. Он характери-

ионов в растворе. Поэтому при исследовании гелеобразования фиксировалось содержание ЦСР и изменялось соотношение воды к неэлектролиту. На рис.6 показана зависимость структурированности системы ЦСР–вода–ацетон от объёмной доли воды, а на рис.7 – системы ЦСР–вода–диоксан.

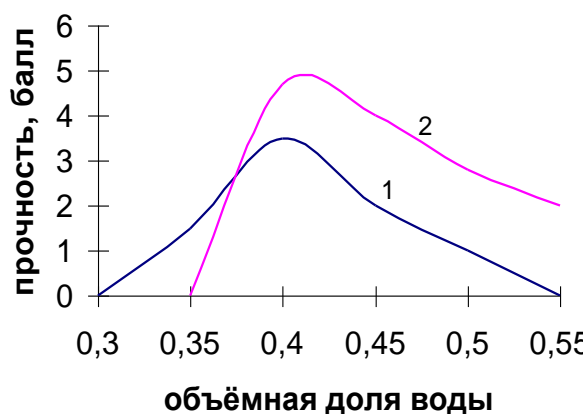
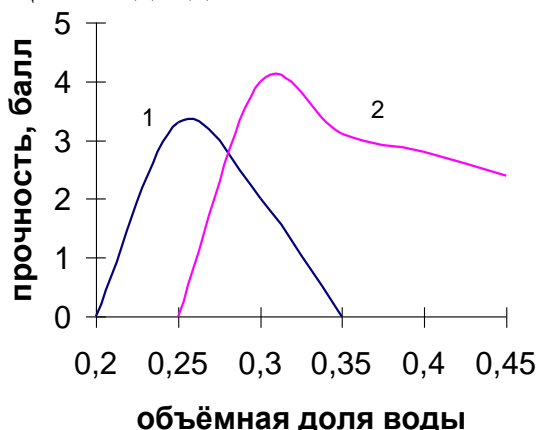


Рис. 6. Структурирование в системе ЦСР–вода–ацетон, концентрация ЦСР (по содержанию Ag): 1 – 1,125 мМ, 2 – 2,5 мМ

Рис. 7. Структурирование в системе ЦСР–вода–диоксан, концентрация ЦСР (по содержанию Ag): 1 – 1,125 мМ, 2 – 2,5 мМ

На рис.8 представлена зависимость структурированности ЦСР при добавлении в систему ацетонитрила. Мы уже отмечали, что растворы с ацетонитрилом нестабильны во времени и гели получаются мутными. Однако видно, что и в этой системе наблюдаются закономерности, присущие стабильным системам. На рис. 9 представлены данные о структурированности систем с добавлением ДМСО и уксусной кислоты.

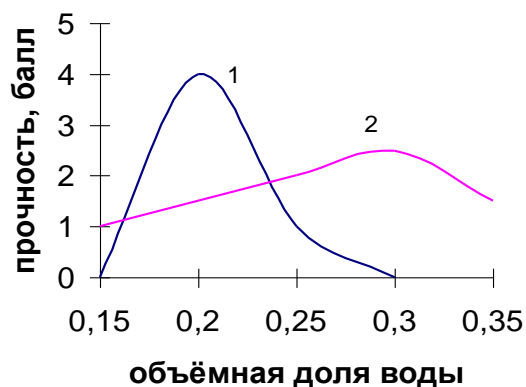
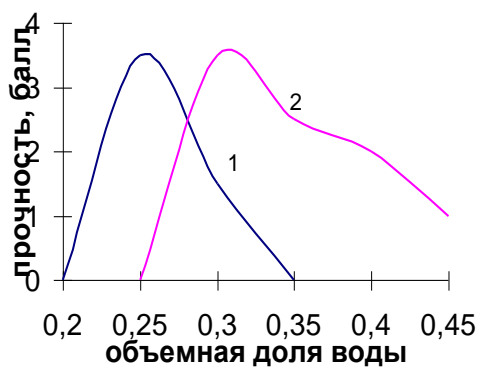


Рис. 8. Структурирование в системе ЦСР–вода–ацетонитрил, концентрация ЦСР (по содержанию Ag): 1 – 1,125 мМ, 2 – 2,5 мМ

Рис.9. Структурирование в системах: 1– ЦСР–вода–уксусная кислота, 2 – ЦСР–вода–ДМСО; концентрация ЦСР (по содержанию Ag) – 2,5 мМ

Рассмотрим закономерности гелеобразования ЦСР в водно-спиртовых растворах. На рис.10 показана зависимость прочности гелей для метанольных растворов, а на рис.11 – для систем с изопропиловым спиртом.

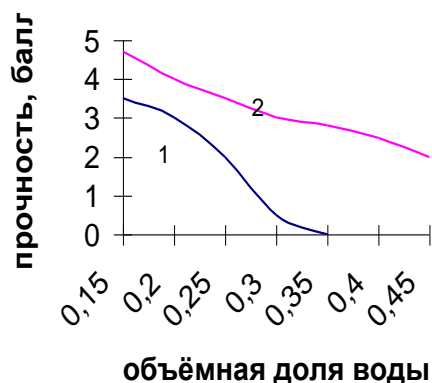


Рис. 10. Структурирование в системе ЦСР– вода–метанол, концентрация ЦСР (по содержанию Ag): 1 – 1,125 мМ, 2 – 2,5 мМ

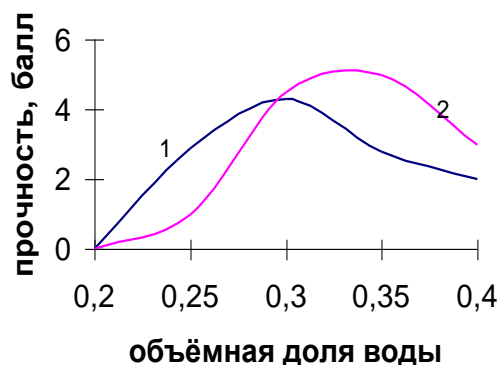


Рис. 11. Структурирование в системе ЦСР–вода–изопропанол, концентрация ЦСР (по содержанию Ag): 1 – 1,125 мМ, 2 – 2,5 мМ

Анализируя данные по зависимости степени структурирования систем ЦСР–вода–неэлектролит от содержания воды, можно заметить, что все кривые имеют одинаковый характер, а именно ассиметричную куполообразную форму. При достижении в системе определенного содержания воды наблюдается достаточно резкое возрастание прочности геля, причем существенный скачок прочности (на 2 – 3 балла) происходит при увеличении объемной доли воды всего на 3÷5%. Данные по водно-метанольным растворам (рис.10) не противоречат этому наблюдению, так как в этом случае экспериментально можно наблюдать только правую нисходящую - часть кривой. Резкий рост прочности обусловлен, вероятнее всего, тем обстоятельством, что при этом составе раствора реализуются наиболее благоприятные условия для формирования прочной перколяционной структуры. Действительно, при большем содержании неэлектролита диэлектрическая проницаемость системы принимает такие значения, при которых кулоновское отталкивание внутри кластеров и между кластерами достаточно, чтобы разорвать единую пространственную сетку на фрагменты. После достижения максимальной прочности увеличение содержания воды приводит к увеличению ϵ раствора и, соответственно к уменьшению кулоновского отталкивания. В результате кластеры становятся более компактными и связи между сеточными структурами ослабевают. Еще одна общая для водно-неэлектролитных систем закономерность состоит в том, что при увеличении концентрации ЦСР максимум прочности гелей сдвигается в сторону смесей с большим содержанием воды. Это явление также может быть понято, если предположить, что в области максимума прочности радиус экранирования r_D , от значения которого сильно зависит энергия кулоновского взаимодействия, должен принимать близкие значения. Тогда, учитывая, что увеличение количества ЦСР автоматически увеличивает количество свободных ионов и потому уменьшает r_D , для сохранения его значения, как это следует из формулы (2), необходимо увеличить ϵ раствора. Это достигается добавлением воды в раствор. Смещение максимума прочности

гелей в область больших концентраций воды приводит к интересному и парадоксальному эффекту, когда увеличение содержания ЦСР в системе приводит к уменьшению прочности гелей, как это видно на рис. 12.

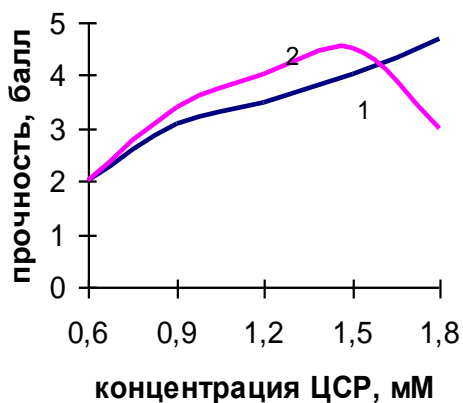


Рис. 12. Зависимость прочности гелей от концентрации ЦСР: 1 – в метаноле; 2 – в изопропанол

В растворах с метанолом такой эффект не наблюдается, так как в этих системах не наблюдается максимум кривой прочности. В то же время для систем с изопропиловым спиртом это явление отчетливо регистрируется в эксперименте. Определяющая роль кулоновских взаимодействий для формирования гелевой структуры находит свое отражение в отчетливой зависимости прочности гелей от диэлектрической проницаемости водно-органической системы. Зависимость хорошо видна на рис. 13, данные для построения которого

выбирались для такого состава системы ЦСР–вода–неэлектролит, где имеет место гелеобразование для этих систем.

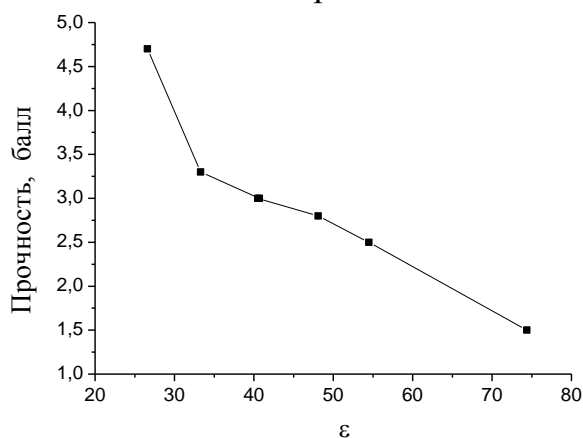


Рис. 13. Зависимость прочности гелей от диэлектрической проницаемости ϵ (концентрация ЦСР по Ag – 2,5 мм)

Работа выполнена при финансовой поддержке АВЦП «Развитие научного потенциала высшей школы (2009-2011 годы)», проект №2.1.1./6867.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Овчинников М.М., Хижняк С.Д., Пахомов П.М. // Физико-химия полимеров. Тверь, 2007. Вып.13. С. 140–147.
2. Овчинников М.М., Хижняк С.Д., Пахомов П.М. // Физико-химия полимеров. Тверь, 2008. Вып.14. С. 186–194.
3. Овчинников М.М., Хижняк С.Д., Пахомов П.М. // Физико-химия полимеров. Тверь, 2006. Вып.12. С. 264.
4. Ахадов Я.Ю. Диэлектрические свойства бинарных растворов. М.; 1977.
5. Райхард Х. Растворители в органической химии. Л.; 1973. 152 с.
6. Справочник по растворимости, том I, кн. 1, М.; Л., 1961.
7. Гросберг А.Ю., Хохлов А.Р. Статистическая физика макромолекул. М.; 1989.

В. С. Савельева¹, Я. В. Андрианова¹, С. Д. Хижняк¹, М. М. Овчинников²,
П. М. Пахомов¹

¹Тверской государственный университет

²Тверская государственная медицинская академия

О КИНЕТИКЕ СОЗРЕВАНИЯ ЦИСТЕИН-СЕРЕБРЯНОГО РАСТВОРА

Методом УФ спектроскопии исследованы физико-химические свойства цистеин-серебряного раствора (ЦСР). Установлено, что процесс созревания ЦСР очень чувствителен к изменениям температуры окружающей среды. Доказано, что в процессе созревания ЦСР полосы 390 нм и 310 нм ведут себя симбатно, а их интенсивность характеризует степень созревания раствора. Обнаружено появление указанных полос при очень низких концентрациях растворенного вещества ($C_{\text{cys}}=1,5 \cdot 10^{-4} \text{M}$, $C_{\text{AgNO}_3}=1,875 \cdot 10^{-4} \text{M}$). С ростом температуры максимальное значение оптической плотности полосы 390 нм, свидетельствующее о числе донорно-акцепторных взаимодействий, достигалось за более короткий промежуток времени. Рассчитанное значение энергии активации процесса созревания ЦСР свидетельствует об участии межмолекулярных взаимодействий (скорее всего координационных донорно-акцепторных, превалирующих над остальными типами связей) в процессе созревания ЦСР.

В последнее время гидрогели [1] являются объектами повышенного внимания. Они находят все более широкое применение в медицине, поскольку большинство из них являются перспективными матрицами для изготовления различных фармакологических препаратов нового поколения. Одной из таких систем является тиксотропный гель на основе водных растворов низкомолекулярных соединений – простейшей аминокислоты L-цистеина и нитрата серебра [2]. Исходные компоненты являются биологически активными, не токсичными и играют особую роль в обменных процессах, происходящих в живых организмах.

Чтобы определить свойства гидрогеля и его возможные области применения, необходимо изучить свойства ЦСР раствора, из которого данный гидрогель синтезируют. Важными физико-химическими характеристиками любого процесса являются кинетические закономерности его протекания, а именно скорость реакции, ее зависимость от температуры, энергия активации и др. Для изучения кинетики созревания ЦСР был выбран метод УФ спектроскопии, который является одним из самых распространенных и чувствительных методов изучения химического состава и структуры водных растворов [3]. Целью данной работы являлось изучение кинетики процесса созревания ЦСР с помощью метода УФ спектроскопии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования являлись водные растворы L-цистеина, нитрата серебра. Методика получения ЦСР заключалась в смешении водных растворов исходных компонентов (нитрата серебра ($C_{\text{AgNO}_3}=3,75$ mM) и L-цистеина ($C_{\text{cys}}=3,0$ mM)) таким образом, чтобы в ЦСР выполнялось соотношение $C_{\text{AgNO}_3}/C_{\text{cys}}=1,25$. Исходный раствор подвергался многократному разбавлению с целью достижения нижнего концентрационного предела для протекания процесса созревания.

Эксперимент проводили следующим образом: свежеприготовленный ЦСР помещали в термостатируемую кювету УФ спектрометра при заданной температуре и наблюдали за скоростью формирования полос поглощения 390 и 310 нм. Признаком завершения реакции служило прекращение роста интенсивности полос, а исследуемый раствор из мутного становился прозрачным, приобретая желтоватую окраску.

УФ спектры ЦСР регистрировали на спектрофотометре «Specord M-40» фирмы «Carl Zeiss». Исследуемые растворы и гидрогели помещали в кюветную камеру спектрометра и с помощью программы «SOFT-SPECTRA» устанавливали временной интервал измерения в диапазоне длин волн от 250 до 430 нм и записывали УФ спектры. При записи использовали кварцевые кюветы с различной толщиной поглощающего слоя, тем самым выполняя закон Бугера–Ламберта–Бера и сохраняя при этом постоянными значения оптической плотности.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как известно [2], образование гидрогеля на основе L-цистеина и нитрата серебра происходит при очень низких концентрациях исходных компонентов, а именно в гидрогеле $C_{\text{cys}} = 3 \cdot 10^{-3}$ mM, $C_{\text{AgNO}_3} = 3.75 \cdot 10^{-3}$ mM. При сливании растворов цистеина и нитрата серебра в системе протекают различные физико-химические процессы, обусловленные химической природой реагентов. В области низких концентраций реагентов (ниже $5 \cdot 10^{-2}$ моль/л) и при мольном избытке Ag^+ примерно в 1,25 раза и более меркаптид серебра (МС) растворяется с образованием ассоциатов, структура которых меняется в зависимости от концентрации и соотношения компонентов. Возможные варианты образующихся супрамолекулярных олигомерных цепочек (ассоциатов) представлены на рис. 1.

Появление олигомерных цепочек из молекул МС можно идентифицировать методом УФ спектроскопии, при этом происходят появление и рост интенсивности полосы на длине волны 390 нм (рис. 2). Аналогичным образом вел себя и более интенсивная полоса на длине 310 нм. В результате работы было установлено, что исследуемую систему можно разбавить в 6, 10 и даже 20 раз, при этом полосы поглощения на длинах 390 и 310 нм будут наблюдаться (рис. 3).

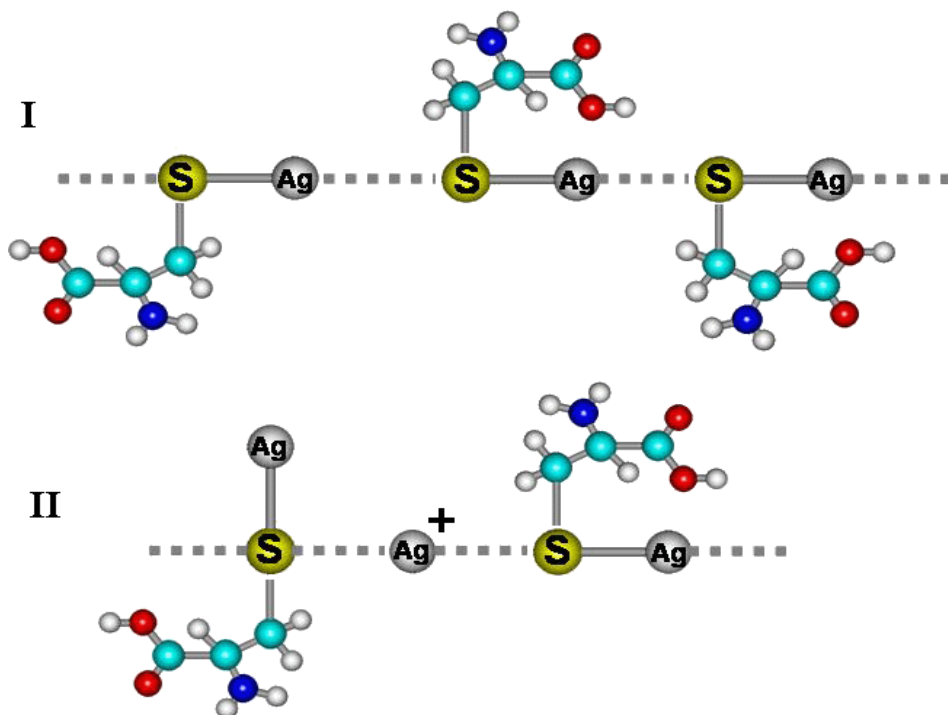


Рис. 1. Предполагаемые модели образующихся олигомерных цепочек

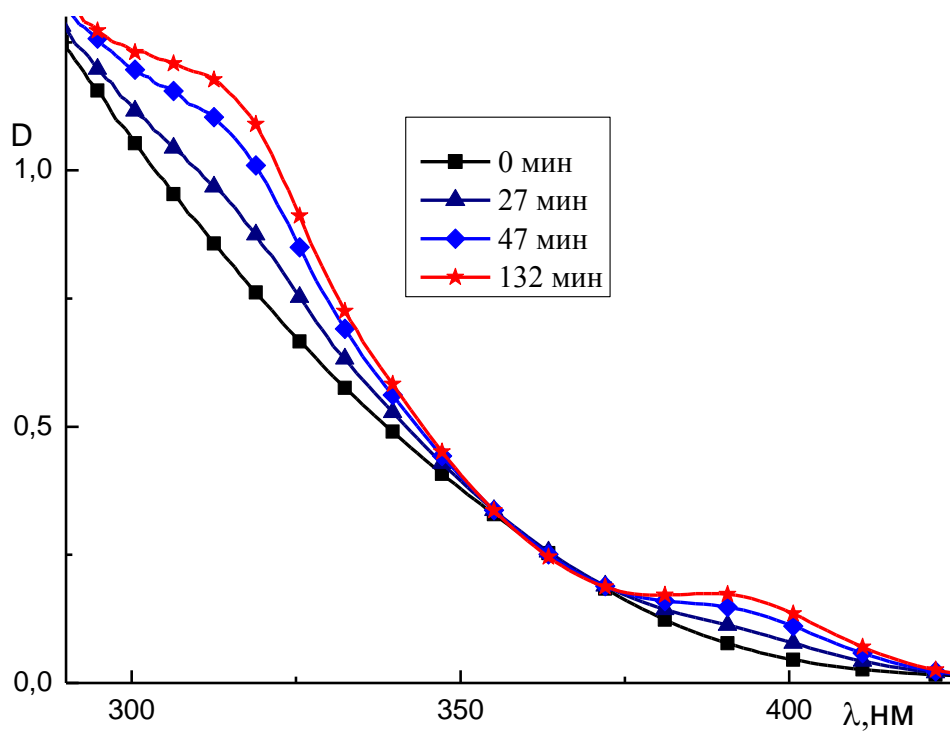


Рис. 2. УФ спектры водного раствора L-цистеина и нитрата серебра, при $T=25^{\circ}\text{C}$, $C_{\text{cys}} = 3 \cdot 10^{-3} \text{ mM}$, $C_{\text{AgNO}_3} = 3.75 \cdot 10^{-3} \text{ mM}$, толщина слоя 1 мм

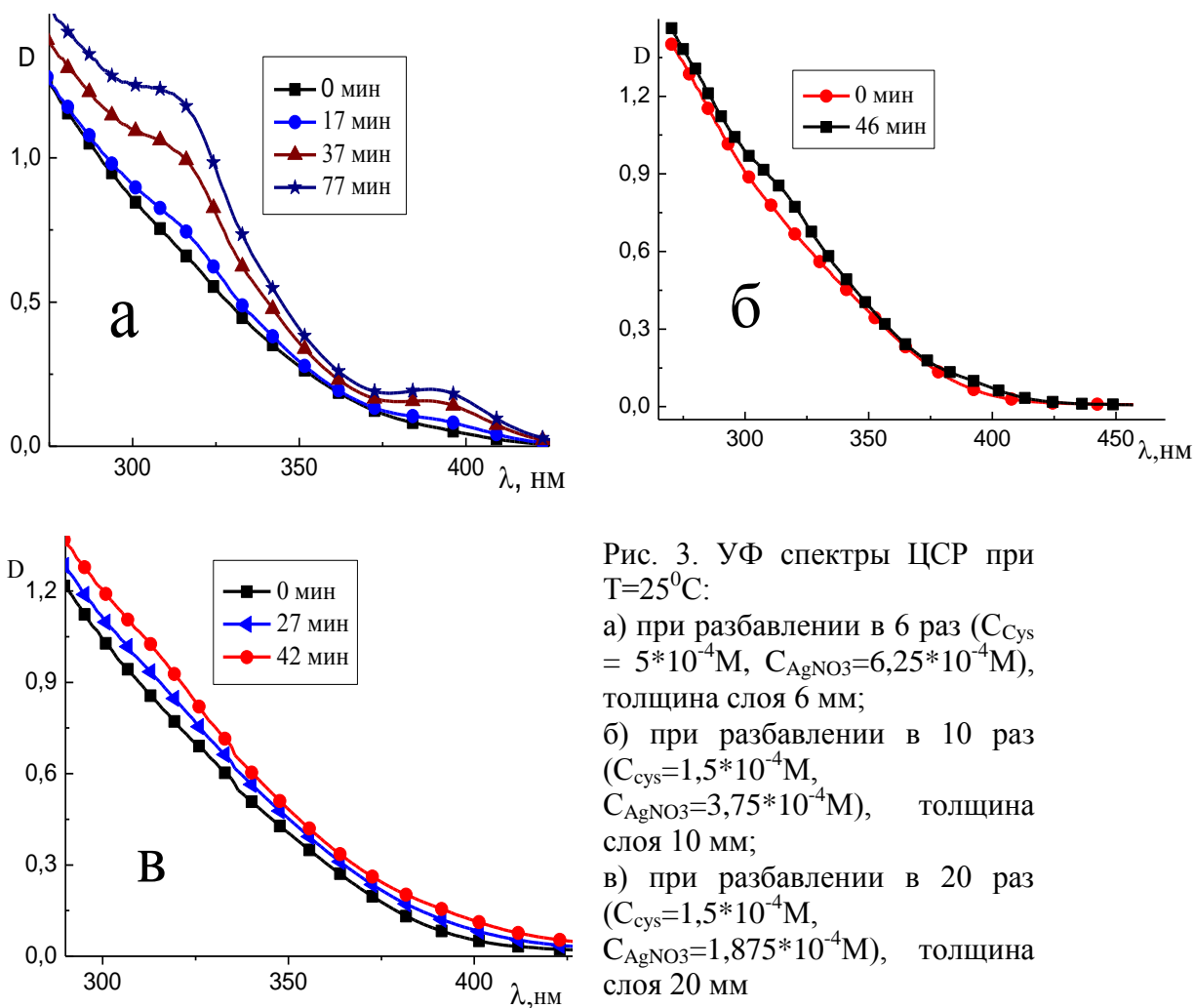


Рис. 3. УФ спектры ЦСР при $T=25^{\circ}\text{C}$:

а) при разбавлении в 6 раз ($C_{\text{Cys}} = 5 \cdot 10^{-4}\text{M}$, $C_{\text{AgNO}_3} = 6,25 \cdot 10^{-4}\text{M}$), толщина слоя 6 мм;

б) при разбавлении в 10 раз ($C_{\text{Cys}} = 1,5 \cdot 10^{-4}\text{M}$, $C_{\text{AgNO}_3} = 3,75 \cdot 10^{-4}\text{M}$), толщина слоя 10 мм;

в) при разбавлении в 20 раз ($C_{\text{Cys}} = 1,5 \cdot 10^{-4}\text{M}$, $C_{\text{AgNO}_3} = 1,875 \cdot 10^{-4}\text{M}$), толщина слоя 20 мм

Таким образом, очевидно, что природа исследуемых полос одинакова, т.е. полоса поглощения в области 310 нм также отвечает образованию олигомерных цепочек в ЦСР, а следовательно, также отвечает за процесс созревания исследуемого раствора. Отличие состоит лишь в том, что полоса 310 нм имеет более высокое значение оптической плотности, чем полоса 390 нм, что отчетливо видно при разбавлении раствора в 20 раз (рис. 3в). На графике можно увидеть, что из-за слишком малой величины оптической плотности полосы 390 нм ее рост уже невозможно определить, В тоже время с помощью полосы 310 нм еще возможно следить за процессом созревания ЦСР – образованием олигомерных цепочек, хотя визуально этот факт уже трудно анализировать (не видно, что раствор мутнеет при сливании исходных растворов цистеина и нитрата серебра или желтее в процессе созревания). Следует так же отметить, что хотя в растворе при разбавлении в 20 раз происходит образование олигомерных цепочек, гидрогель при таком соотношении исходных компонентов получить не удастся. При разбавлении в 6 раз (рис. 3а) гидрогель образуется, что в дальнейшем можно использовать для получения различных форм лекарственного препарата.

Как было описано ранее, за скорость созревания ЦСР отвечает образование полосы поглощения с максимумом 390 нм (рис. 2). А именно

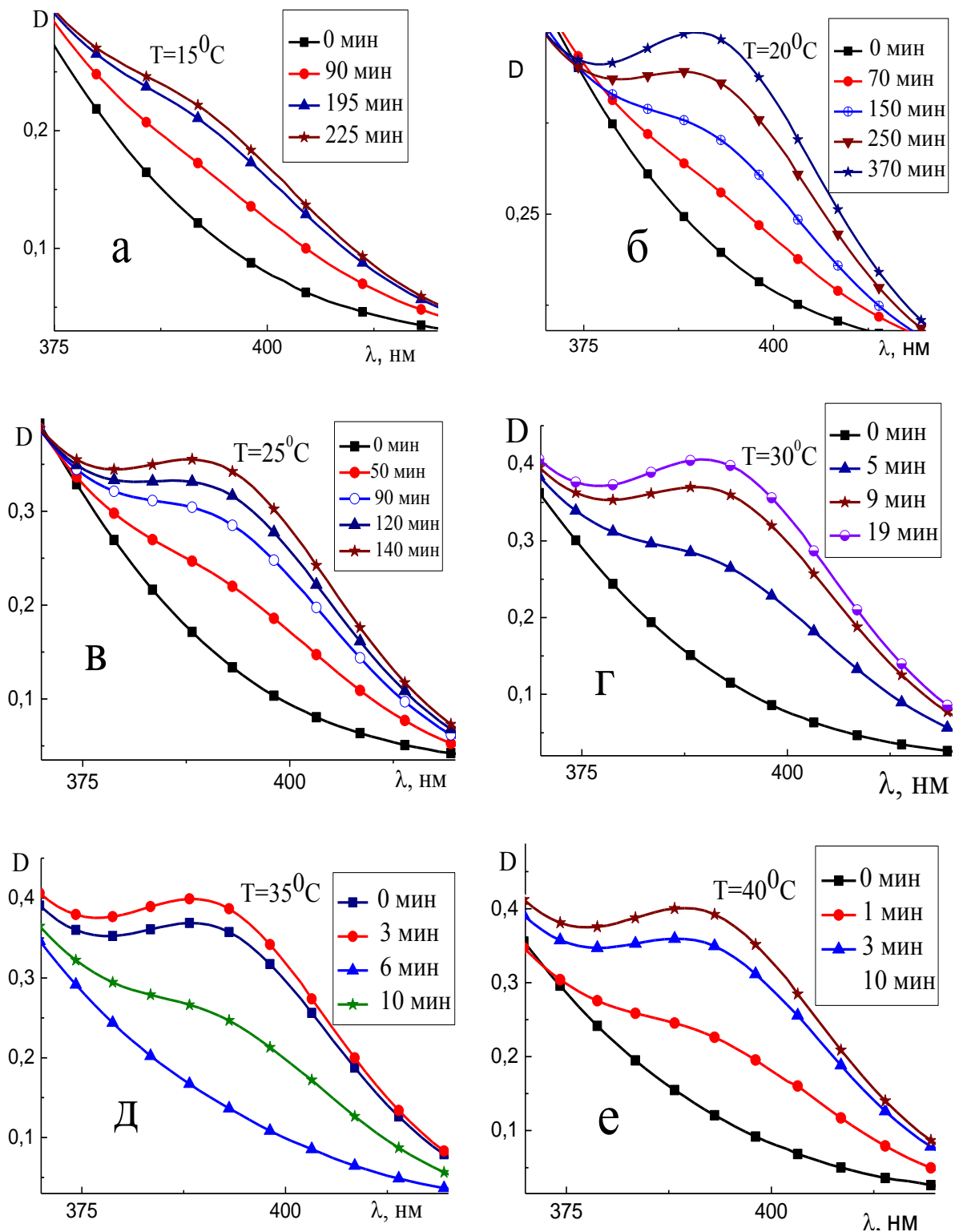


Рис. 4. Изменение величины оптической плотности полосы поглощения 390 нм для ЦСР ($C_{\text{cys}} = 3 \text{ mM}$; $C_{\text{AgNO}_3} = 3,75 \text{ mM}$) в зависимости от времени при различной температуре: а - 15, б - 20, в - 25, г - 30, д - 35, е - 40 °C, толщина слоя 2 мм

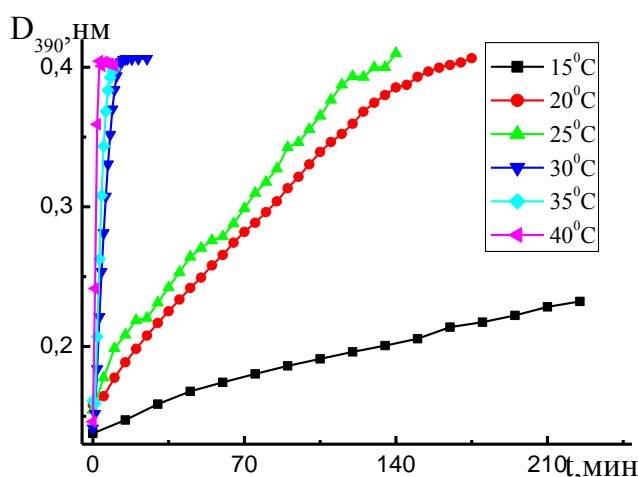


Рис. 5. Температурная зависимость оптической плотности полосы 390 нм от времени при различной температуре

плотности полосы 390 нм, и время, необходимое для образования олигомерных цепочек значительно уменьшается, т.е. скорость созревания с течением температуры значительно увеличивается.

Так при температуре 15⁰С значение оптической плотности полосы 390 нм равно 0,2322 время, необходимое для созревания раствора, составляло 225 мин. В то же время при температуре 40⁰С значение оптической плотности полосы равнялось 0,4008, процесс созревания протекал практически мгновенно, что свидетельствует об образовании большего числа донорно-акцепторных связей. Температурная зависимость оптической плотности полосы 390 нм от времени для ЦСР представлена на рис. 5, из которого видно, что скорость реакции созревания резко возрастает с ростом температуры. Зависимость константы скорости реакции от температуры может быть описана уравнением Аррениуса:

$$k = k_0 e^{-\frac{E_a}{RT}}, \quad (1)$$

где T – абсолютная температура, k_0 – константа скорости реакции, E_a – энергия активации процесса, R – газовая постоянная, равная 8,31 Дж/мольК.

Первым этапом в практической оценке E_a является определение константы скорости реакции созревания ЦСР для каждой температуры. Константа скорости реакции k определялась как тангенс угла наклона касательной, проведенной из начало координат к кинетической зависимости D_{390} при заданной температуре (рис. 6). Подобным образом были определены константы скорости реакции созревания ЦСР при всех исследуемых температурах. Естественно, что такую процедуру можно использовать если кинетические зависимости подчиняются уравнению реакции 1-го порядка, т. е. представляют экспоненциальную зависимость.

процесс созревания раствора обусловлен образованием олигомерных цепочек во всем объеме раствора. Но было замечено так же, что в зависимости от температуры окружающей среды процесс образования олигомерных цепочек может протекать быстрее или медленнее. Так на рис. 4. видно, что повышение температуры даже на несколько градусов приводит к увеличению значений оптической

Легко видеть на рис. 5, что для кинетических зависимостей при высоких температурах (30–40⁰) это утверждение справедливо лишь для начальных участков кривых. Поэтому определяемую энергию активации следует считать как кажущуюся энергию активации исследуемого процесса. Тем не менее такой прием часто используют для качественной оценки протекающих кинетических процессов.

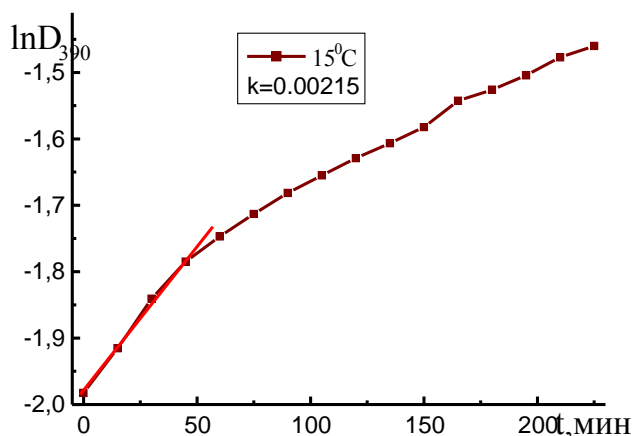


Рис. 6. Зависимость оптической плотности полосы 390 нм от времени при температуре 15⁰С

На рис. 7. представлена зависимость логарифма константы скорости реакции от обратной температуры (1/T). Видно, что экспериментальные точки укладываются на прямую. В соответствии с уравнением Аррениуса (1) можно записать

$$\ln k = \ln k_0 - E/RT. \quad (2)$$

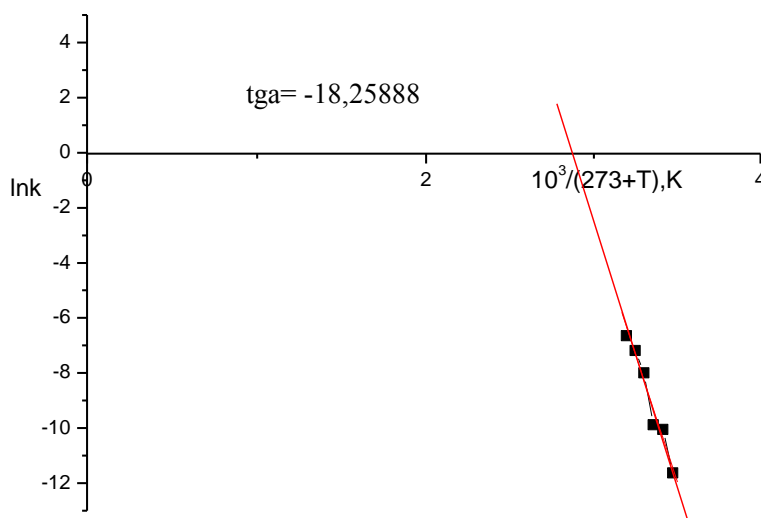


Рис. 7. Зависимость константы скорости от температуры (1/T)

Зная тангенс угла наклона прямой на рис. 7, можно определить кажущуюся энергию активации процесса. Следует отметить, что кинетические изменения в нашем случае удалось экспериментально измерить в очень узком диапазоне температур (15 – 40⁰С), поскольку сам цистеин в ЦСР подвержен деструкции при температурах выше 40⁰С. Грубые оценки показали, что кажущаяся энергия активации процесса созревания составляет $E_a \cong (80) \text{ кДж/моль}$.

Таким образом, в результате выполненных кинетических исследований удалось показать, что процесс созревания ЦСР очень чувствителен к малейшим изменениям температуры окружающей среды. С ростом температуры значительно увеличивается скорость реакции созревания ЦСР. Тем самым можно регулировать процесс созревания ЦСР путем изменения температуры опыта. С ростом температуры максимальное значение оптической плотности полосы 390 нм, свидетельствующее о числе донорно-акцепторных взаимодействий, достигается за более короткий промежуток времени. Рассчитанное значение энергии активации процесса созревания ЦСР свидетельствует об участии межмолекулярных взаимодействий (скорее всего координационных донорно-акцепторных, превалирующих над остальными типами взаимодействий) в процессе созревания ЦСР.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта АВЦП «Развитие научного потенциала высшей школы» (2009–2011 годы) №2.1.1/10767 и УМНИК.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Osada Y., Kajiwara K. Gel Handbook. New York, 2001.
2. Pakhomov P. M., et al. // Colloid J. 2004. V. 66, № 1. P. 65.
3. Столяров К. П. Химический анализ в ультрафиолетовых лучах. М.; Л., 1965.
4. Эммануэль Н. М., Кнорре Д.Г. Курс химической кинетики. М, 1984.

УДК 577.1.543.422.27

О. А. Баранова, П. М. Пахомов

Тверской государственной университет

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СТРУКТУРА ЦИСТЕИН–СЕРЕБРЯНОГО РАСТВОРА КАК БАЗОВОЙ СИСТЕМЫ ДЛЯ ФОРМИРОВАНИЯ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ ГИДРОГЕЛЕЙ

Исследованы оптические свойства цистеин-серебряных растворов как базовой системы для формирования гидрогелей на их основе. Установлены структурные особенности этих объектов в зависимости от соотношения компонентов системы и их суммарной концентрации.

Более ранние исследования [1; 2] открытого в 2001 г. супрамолекулярного гидрогеля на основе L-цистеина и ионов металлов показали наличие в структуре цистеин-серебряных растворов (ЦСР) кластеров меркаптида серебра (МС) разных размеров.

В результате реологических исследований гидрогелей [3] установлено, что их вязкостные и упругие свойства коренным образом зависят от концентрации иницирующего гелеобразование электролита, температурной предыстории ЦСР, а также температуры гелеобразования. Все эти условия и параметры, скорее всего, определяют наличие в ЦСР структур определенного размера в определенной концентрации, из которых возможно формирование гелевого каркаса.

Актуальность установления структуры исследуемых объектов заключается в интересе к ним как объектам фундаментальной науки. Действительно, дисперсная фаза в гидрогелях составляет не более 0,1%, что крайне мало с точки зрения формирования тел, обладающих достаточной прочностью, к которым относятся гели. Тем не менее, знание структуры позволит более обоснованно подходить к получению гидрогелей на основе цистеина и нитрата серебра с заданными свойствами. Это, в свою очередь, необходимо знать при практическом применении гидрогеля [4].

Целью настоящей работы являлось изучение оптических свойств (светорассеяние и светопропускание) ЦСР. На основе полученных данных предполагалось сделать определенные выводы о структурах, формирующихся в ЦСР разного состава и на разных стадиях его созревания.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследования были взяты следующие реактивы: L-цистеин 99,5% («Fluka»), серебро азотнокислое 99,8% («Метск»), сульфат натрия х.ч. Гидрогели готовили по методике, предложенной в работе [5]. Суммарная концентрация растворенных веществ в исследуемых системах

(L-цистеин, нитрат серебра и иницирующие добавки) составляла 0,02–0,5%.

Исследования проводились на образцах ЦСР с различным соотношением AgNO_3 /цистеин и с разной массовой концентрацией компонентов в растворе. Температура проведения эксперимента составляла 20°C. Для исследования оптических свойств использовался спектрофлуориметр Флюорат-02-Панорама фирмы «Люмэкс» (угол рассеяния 90°, диапазон длин волн 190–800 нм) и спектрофотометр СФ 2000 фирмы «Спектр» (диапазон длин волн 210–1100 нм). Исследования проводились на образцах ЦСР.

Таблица 1. Состав исследованных образцов ЦСР

Компонент	Содержание компонента в образце ЦСР, №:				
	1	2	3	4	5
AgNO_3 (0,03M), мл	2,00	1,50	1,25	1,00	1,00
L-цистеин (0,03M), мл	1,00	1,00	1,00	1,00	1,25
Вода, мл	7,00	7,50	7,75	8,00	7,75
Соотношение AgNO_3 /L-цистеин	2,00	1,50	1,25	1,00	0,80

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Спектральные свойства ЦСР с различным соотношением AgNO_3 /L-цистеин

Для нахождения отличительных особенностей ЦСР разного состава, свидетельствующих о различиях в структуре этих растворов, были записаны спектры пропускания и рассеяния образцов № 1–5 (табл. 1). Спектры получали сразу после смешения компонентов.

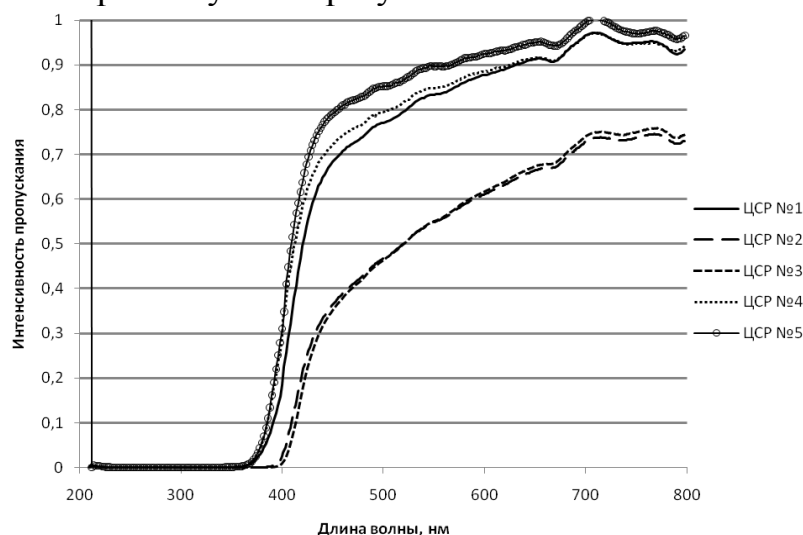


Рис. 1. Спектры пропускания образцов ЦСР при разном соотношении AgNO_3 /L-цистеин

закону Бугера–Ламберта–Бера.

Как видно из рис. 1, соотношение нитрата серебра и L-цистеина влияет на пропускание образцов ЦСР. С уменьшением этого соотношения уменьшается пропускание образцов во всем диапазоне длин волн. Уменьшение пропускания света связано в первую очередь с ростом рассеяния, а не с поглощением по

На рис. 2 и 3 представлены спектры рассеяния с коррекцией интенсивности рассеяния на опорный сигнал и на сигнал пропускания соответственно.

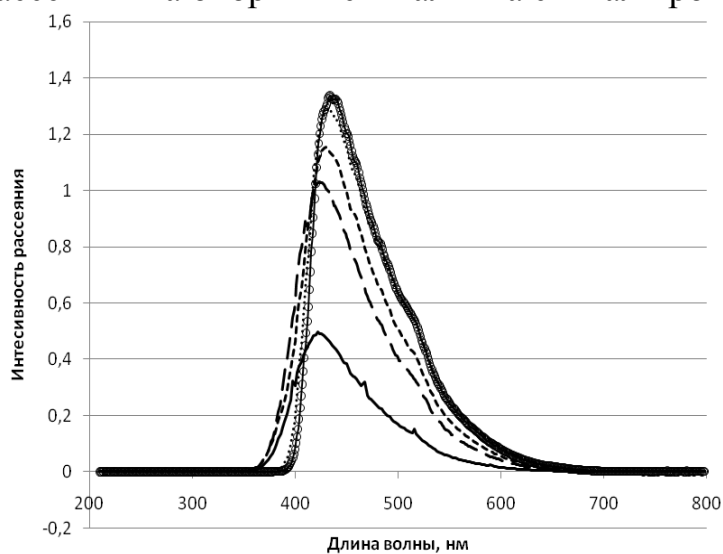


Рис. 2. Спектры рассеяния образцов ЦСП с разным соотношением AgNO_3/L -цистеин (с коррекцией на опорный сигнал)

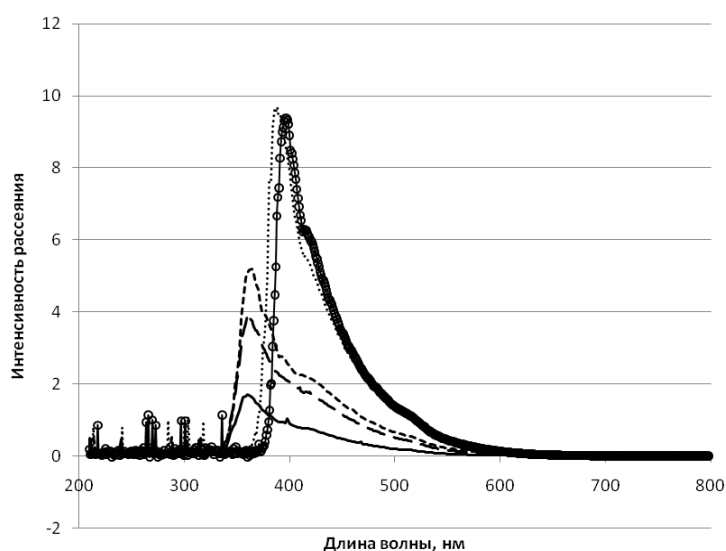


Рис. 3. Спектры рассеяния образцов ЦСП с разным соотношением AgNO_3/L -цистеин (с коррекцией на сигнал пропускания)

На представленных рисунках явно видны различия в спектрах рассеяния для ЦСП с разным соотношением AgNO_3/L -цистеин. Разница более заметна, если проводить коррекцию сигнала на пропускание, так как интенсивность окраски растворов также меняется с изменением состава ЦСП. Из данных рис. 2 и 3 были найдены значения интенсивности рассеяния в максимумах, значения длин волн этих максимумов и получены рис. 4 и 5.

Рост рассеяния с уменьшением соотношения AgNO_3/L -цистеин представлен на рис. 4. Причем видно, что при учете поглощения раствора (общего) рост рассеивания еще более заметен. Интенсивность рассеивания зависит от концентрации рассеивающих частиц дисперсной фазы, их размера, формы, физических свойств дисперсной и дисперсионной фаз. Так как физические свойства дисперсионной среды и дисперсной фазы не зависят от соотношения AgNO_3/L -цистеин, то изменение интенсивности

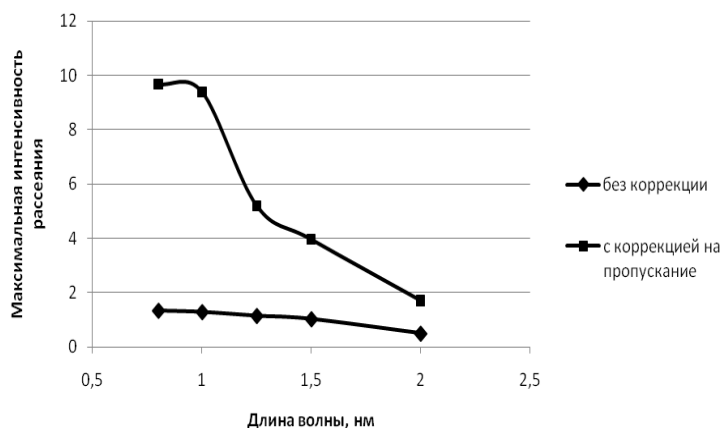


Рис. 4. Зависимость максимальной интенсивности рассеяния от соотношения $\text{AgNO}_3/\text{L-цистеин}$

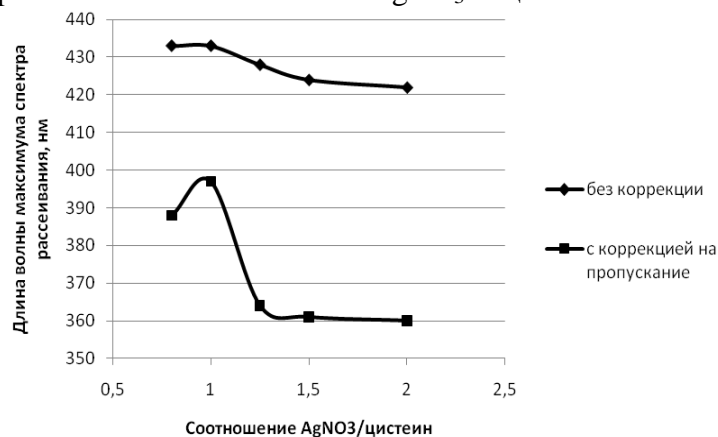


Рис. 5. Смещение максимума спектра рассеивания при разном соотношении $\text{AgNO}_3/\text{L-цистеин}$ формирующихся в ЦСР.

рассеяния может в первую очередь свидетельствовать о зависимости размера и количества формирующихся частиц от этого соотношения.

Таким образом, можно говорить о росте количества частиц либо об увеличении их размера с уменьшением соотношения $\text{AgNO}_3/\text{L-цистеин}$. В пользу этой гипотезы свидетельствует тот факт, что максимум спектра рассеяния при увеличении указанного выше соотношения компонентов смещается в сторону более низких длин волн (рис. 5). Таким образом, данные рис. 4 и 5 указывают на уменьшение размеров и количества частиц, фор-

Зависимость оптических свойств (рассеяния и пропускания) созревшего ЦСР от массовой концентрации AgNO_3 и L-цистеина

Для исследования структуры ЦСР до начала процесса гелеобразования и установления размеров и концентрации кластеров МС был записан ряд спектров рассеяния растворов с различной массовой концентрацией AgNO_3 и L-цистеина. ЦСР для исследования готовился с соотношением $\text{AgNO}_3/\text{L-цистеин}$ 1,25, далее осуществлялось его созревание до прозрачного состояния в течение 2 месяцев при температуре 20°C . Растворы с меньшей массовой концентрацией компонентов готовились разбавлением исходного ЦСР. В табл. 2 представлены значения массовых концентраций исследованных образцов ЦСР.

Таблица 2. Массовые концентрации дисперсной фазы в исследуемых образцах ЦСР

№ образца	1*	2*	3*	4*	5*
$c_m(\text{AgNO}_3+\text{L-цистеин}), \%$	0,100	0,050	0,025	0,013	0,006

Из данных рис. 6 видно, что на всех спектрах рассеяния имеется два максимума, приблизительно при длине волны 370 и (420–440) нм. С уменьшением массовой концентрации ЦСР интенсивность рассеяния в максимуме (420–440) нм снижается, а сам максимум смещается в сторону более коротких длин волн.

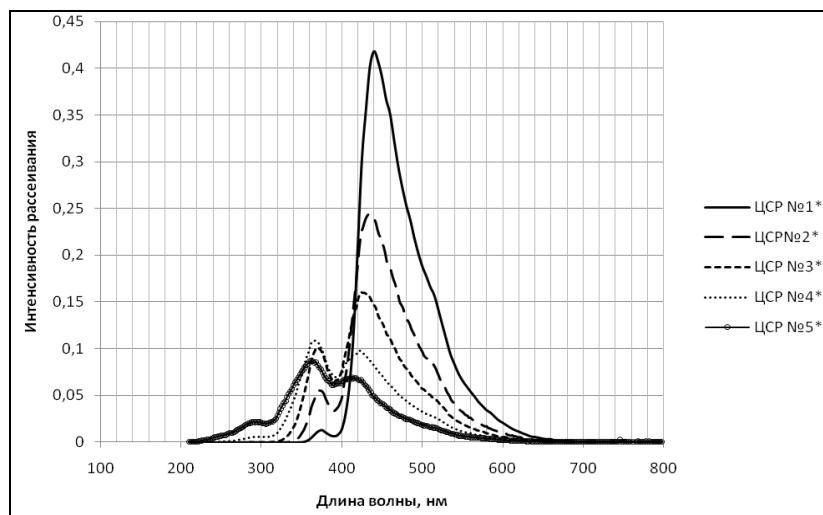


Рис. 6. Спектры рассеяния образцов ЦСР с разными концентрациями дисперсной фазы

Это может свидетельствовать о том, что концентрация частиц определенного размера уменьшается с разбавлением раствора. Небольшое смещение максимума скорее всего указывает на уменьшение размера рассеивающих частиц либо свидетельствует о неизвестных пока влияниях дисперсионной среды.

Если полагать, что размер частиц МС остается неизменным при разбавлении ЦСР, а уменьшается их концентрация, то должен выполняться закон Рэлея (линейность зависимости интенсивности рассеяния от содержания дисперсной фазы) для частиц, размеры которых во много раз меньше длин волн падающего света. Согласно закону Рэлея

$$I_p = \frac{J_0 \cdot k \cdot c \cdot v}{\lambda^4} \quad \text{ли} \quad \text{и} \quad \frac{I_p}{J_0} = \frac{k \cdot c \cdot v}{\lambda^4};$$

где J_p – интенсивность рассеянного света, J_0 – интенсивность падающего света; k – константа, зависящая от показателей преломления дисперсной и дисперсионной среды; c – объемная концентрация дисперсной фазы в растворе; v – объем одной частицы; λ – длина волны рассеянного света.

Полагая, что объемная концентрация дисперсной фазы прямо пропорциональна массовой $c \sim c_m$, и считая, что соотношение $\frac{I_p}{J_0}$ пропорционально сигналу интенсивности рассеяния с коррекцией на опорный сигнал, можно заключить, что линейная зависимость $\frac{I_p}{J_0}$ от c_m свидетельствует о постоянстве v , т.е. о независимости размера частиц от концентрации ЦСР. На рис. 7 представлена зависимость $\frac{I_p}{J_0}$ от c_m . Эта зависимость имеет линейный характер, что свидетельствует о постоянстве размера частиц, соответствующих максимуму рассеяния 440 нм.

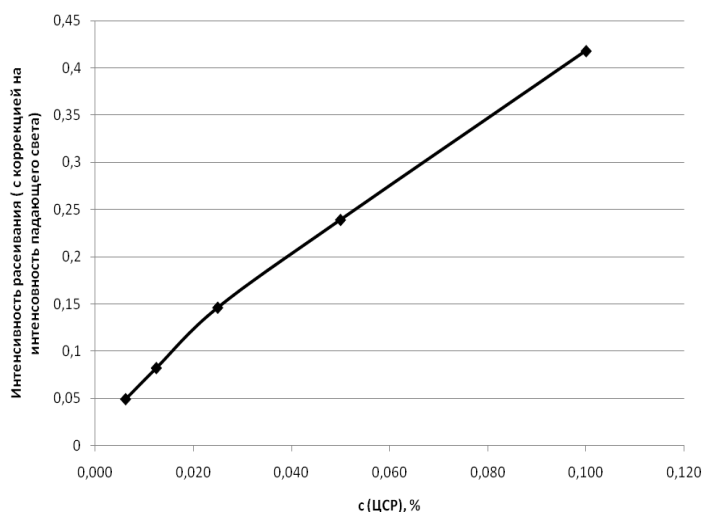


Рис. 7. Зависимость интенсивности рассеяния от массовой концентрации ЦСР

Известно [1; 2], что с уменьшением массовой концентрации ЦСР от 0,1% и ниже способность к гелеобразованию снижается, а прочность гелей уменьшается. Можно сделать вывод, что в растворе должна быть определенная численная концентрация кластеров, для того чтобы начала формироваться гелевая сетка.

Рост максимума рассеяния на длине волны 375 нм с уменьшением массовой концентрации ЦСР, свидетельствует о формировании в растворах еще одной группы кластеров (частиц), размер которых меняется при разбавлении ЦСР и роль которых при формировании геля пока неясна.

Изменение оптических свойств (рассеяния и пропускания) ЦСР при созревании.

В ходе исследований было также проведено сравнение спектров рассеяния и пропускания образцов свежеприготовленного и созревшего ЦСР. Использовался образец с соотношением $\text{AgNO}_3/\text{L-цистеин}$ 1,25, массовая концентрация ЦСР 0,1%, время созревания 2 месяца.

На рис. 8 представлены спектры рассеяния свежеприготовленного и созревшего ЦСР. Интенсивность рассеяния, соответствующая максимуму спектра на длине волны

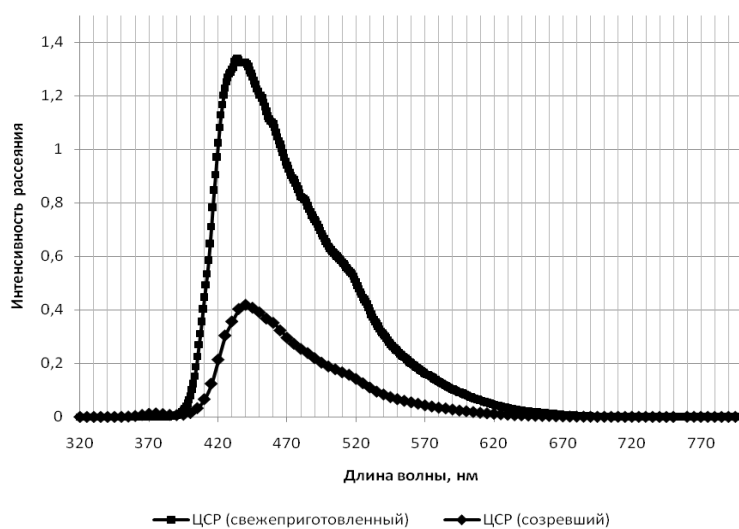


Рис. 8. Спектры рассеяния созревшего и свежеприготовленного ЦСР

спектра на длине волны 440 нм, снижается в процессе созревания ЦСР. Постоянство длины волны максимума спектра рассеяния и постоянство массовой концентрации ЦСР в данном случае согласно закону Рэлея свидетельствует об уменьшении размера частиц при созревании ЦСР.

Рис. 9 иллюстрирует максимум рассеяния при

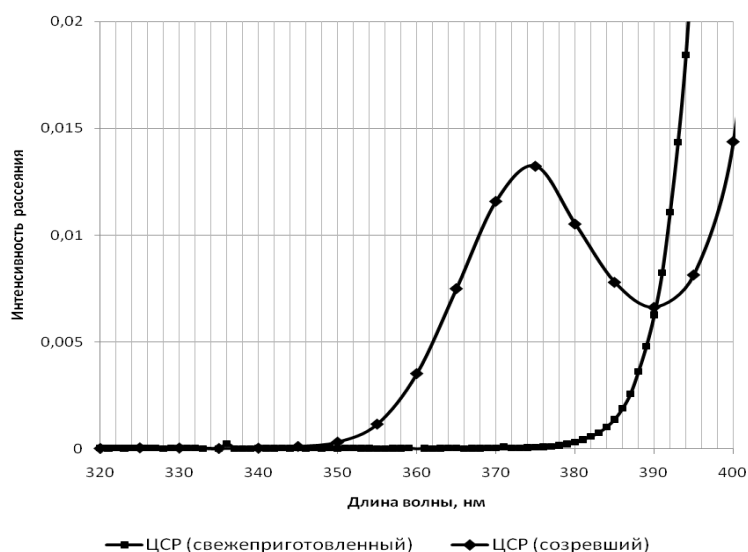


Рис. 9. Спектры рассеяния созревшего и свежеприготовленного ЦСР

$\lambda=375$ нм только для созревших растворов ЦСР. Установлено, что с разбавлением раствора ЦСР интенсивность рассеяния при $\lambda=375$ нм растет до определенного предела. Так как способностью к гелеобразованию обладают только созревшие ЦСР с массовой концентрацией не ниже определенного значения (около 0,1%), то можно сделать предположение о наличии двух групп кластеров разного

размера в ЦСР, существование обеих из них в определенной концентрации является условием формирования геля.

В итоге можно резюмировать, что в ходе работы установлена зависимость размера и количества кластеров (частиц) МС от соотношения $\text{AgNO}_3/\text{L-цистеин}$. С ростом этого соотношения количество частиц и их размер уменьшаются. Также установлена зависимость численной концентрации частиц в созревшем ЦСР от массовой концентрации дисперсной фазы. Размер части в созревшем ЦСР не зависит от массовой концентрации. Кроме того, выдвинута гипотеза о необходимости формирования двух групп кластеров для возможности гелеобразования в ЦСР. Исследования в данном направлении требуют продолжения.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта АВЦП «Развитие научного потенциала высшей школы»(2009-2011 г.г.) №2.1.1/10767.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лавриенко М.В., Овчинников М.М., Хижняк С.Д., Пахомов П.М. // Физико-химия полимеров. Тверь, 2003. Вып. 9. С. 125.
2. Пахомов П.М., Овчинников М.М., Хижняк С.Д., Лавриенко М.В., Nierling W., Lechner M.D. // Коллоидный журн. 2004. Т. 66, №1. С.73.
3. Рощина О.А., Хижняк С.Д., Пахомов П.М., Кузьмин Н.И. //25-й Симпозиум по реологии: Программа и материалы конференции. г. Осташков 2010. С.183.
4. Спиридонова В.М., Савельева В.С., Червинец В.М., Червинец Л.Ф., Пахомов П.М. // Физико-химия полимеров. Тверь, 2009. Вып.15. С.99
5. Хижняк С.Д., Nierling W., Овчинников М.М., Лавриенко М.В., Lechner M.D., Пахомов П.М. // Физико-химия полимеров. Тверь, 2003. Вып.9. С.131.

О. А. Баранова^{1,2}, Н. И. Кузьмин², П. М. Пахомов¹

¹Тверской государственный университет

²Научно-исследовательский институт синтетического волокна с экспериментальным заводом, г. Тверь

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ ГИДРОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ L-ЦИСТЕИНА И НИТРАТА СЕРЕБРА

Определен оптимальный режим исследования реологических свойств гидрогелей на основе L-цистеина, нитрата серебра и электролита (сульфата натрия). Установлены закономерности гелеобразования в цистеин-серебряных растворах с помощью реологических методами (температурная и концентрационная зависимости).

Настоящая работа является продолжением исследований супрамолекулярного тиксотропного гидрогеля на основе L-цистеина, ионов серебра и ионов других металлов, который впервые был получен нами в 2003 г. [1]. В ходе ранних исследований было установлено, что как цистеин, так и многие ионы металлов обладают ярко выраженными биологически активными свойствами [2]. Это сделало перспективным применение исследуемой системы в медицинской практике: хирургии, лечении ожогов и ран, стоматологии, фармакологии практике. Простейшим звеном гидрогеля на основе L-цистеина и нитрата серебра является известное вещество – меркаптид серебра (МС). Строение надмолекулярных структур, обуславливающих образование в системе геля, до конца неизвестно. К настоящему времени получено достаточно много данных, раскрывающих структуру исследуемого гидрогеля. В то же время реологические свойства рассматриваемых систем в силу методических сложностей были изучены недостаточно.

Цель настоящей работы – подбор наиболее информативных режимов для исследования реологических свойств тиксотропных гидрогелей, установление некоторых закономерностей гелеобразования в цистеин-серебряных растворах реологическими методами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследования были использованы следующие реактивы: L-цистеин 99,5% («Fluka»), серебро азотнокислое 99,8% («Merck»), сульфат натрия х.ч. Гидрогели готовили по методике, предложенной в [3; 4]. Суммарная концентрация растворенных веществ в исследуемых системах (L-цистеин, нитрат серебра и иницирующие добавки) менялась от 0,02 до 0,5%. Основной модельные ЦСР имел состав, приведенный в табл. 1. Время созревания ЦСР от 24 ч до 2 недель. Температурный диапазон исследования процесса гелеобразования составлял 15–30°C.

Таблица 1. Состав модельного ЦСР

Компонент	Содержание компонента в образце ЦСР
AgNO ₃ (0,03M), мл	1,25
L-цистеин (0,03M), мл	1,00
Вода, мл	7,75
Соотношение AgNO ₃ /L-цистеин	1,25

Реологические исследования проводили при помощи ротационной вискозиметрии (реометр «RheoStress 1», фирмы «Haake»). Использовалась система «плоскость–плоскость» с нижней термостатируемой плоскостью, расстояние между плоскостями 2 мм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Реологические свойства системы

При проведении комплексных реологических исследований был важен подбор наиболее информативного режима измерений, т.е. такого режима, который позволит получить данные наиболее полно раскрывающие структуру гидрогеля. Были проведены следующие исследования.

В первую очередь была записана кривая течения в режиме контролируемого напряжения сдвига (рис.1).

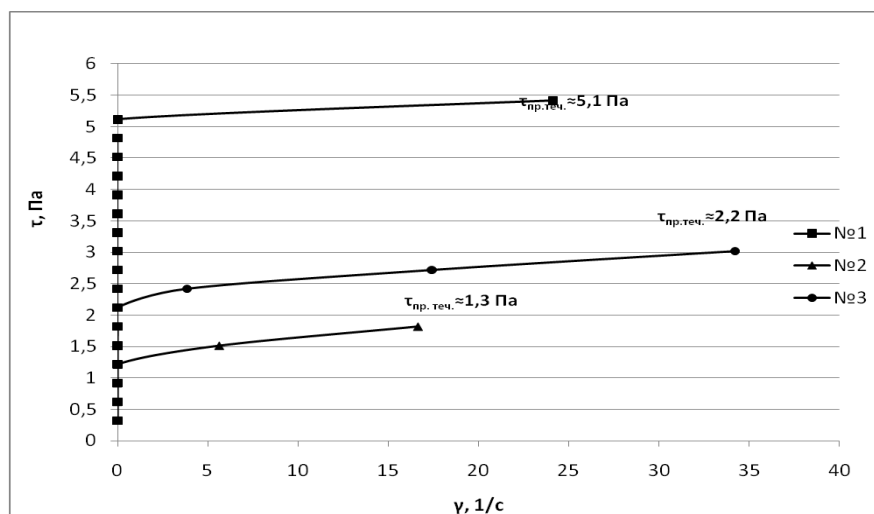


Рис.1. Кривая течения (зависимость напряжения сдвига (τ) от скорости сдвига ($\dot{\gamma}$) гидрогеля на основе модельного ЦСР (см. табл.1); добавка электролита – водный 0,02M раствор Na₂SO₄(концентрация электролита в геле 1,5ммоль/дм³); режим контролируемого напряжения сдвига

По виду классической кривой течения можно сделать вывод, о том, что исследуемый гидрогель это пластичная жидкость с пределом текучести. Такое поведение характерно для систем, обладающих пространственной трехмерной сеткой, имеющей устойчивую или флуктационную природу. Предел текучести характеризует прочность пространственного каркаса геля. На рис. 1 представлены три кривые течения для одинаковых образцов геля. Разница пределов их текучести

говорит о довольно хаотическом процессе формирования каркаса. Наличие предела текучести подтверждается и записью кривой течения в режиме контролируемой скорости сдвига.

Исследование системы в режиме динамических осцилляций (деформация 1%, частота 1Гц) позволяет оценить как кинетику процесса гелобразования в целом, так и изменение отдельно взятых упругой и вязкостной составляющей комплексной вязкости системы в этом процессе.

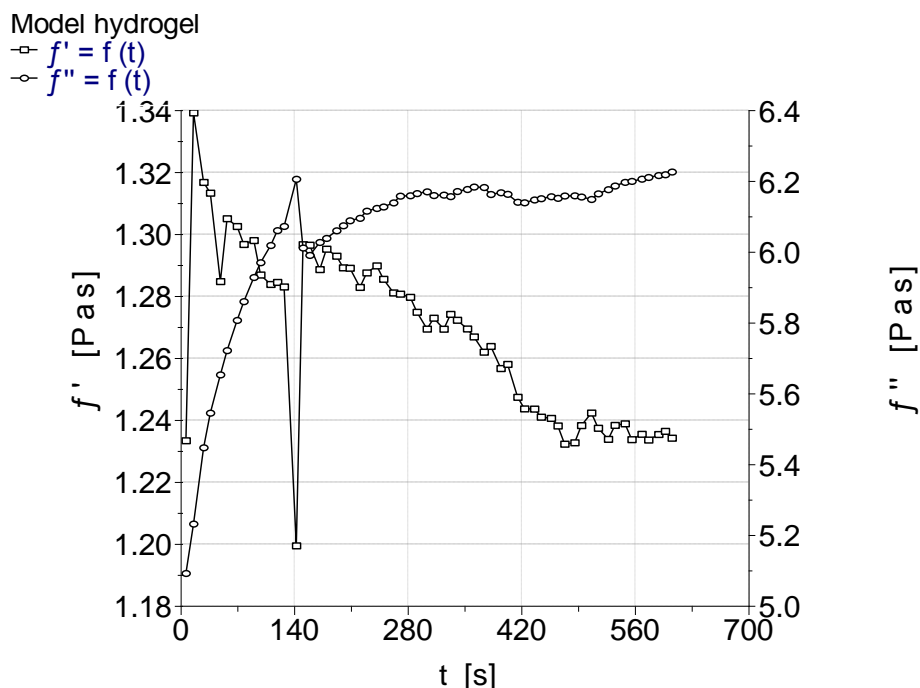


Рис. 2. Зависимость вязкостной (f') и упругой (f'') составляющих комплексной вязкости от времени воздействия (t); osc-режим испытания гидрогеля на основе модельного ЦСР (табл.1) с добавкой электролита – водного 0,02 М раствора Na_2SO_4 (концентрация электролита в геле 1,5ммоль/дм³)

Из данных рис. 2 видно, что при неизменности вязкостной составляющей гидрогеля в процессе его формирования после введения в ЦСР электролита нарастает упругая составляющая вязкости, что говорит о довольно быстром формировании каркаса. По-видимому, именно после завершения этого процесса упругая составляющая вязкости выходит на постоянное значение.

Одним из режимов позволяющим оценивать соотношение упругих и вязкостных свойств уже сформировавшейся гелевой системы является режим контролируемой деформации. Этот режим наилучшим образом отражает реологические и структурные свойства исследуемых гидрогелей, поэтому именно он использовался в дальнейших исследованиях.

На рис. 3 представлены зависимости напряжения сдвига (τ) от приложенной деформации (γ), образцы № 1–7 имеют одинаковый состав (табл. 1). Для систем обладающих пространственной сеткой характерной

формой зависимости $\tau=f(\gamma)$ является поведение образцов модельного гидрогеля № 1, 2, 3 (рис.3). При этом с ростом отношения максимального значения напряжения сдвига к минимальному (τ_{\max}/τ_{\min}) растет преобладание упругих свойств в образце над вязкостными. Под минимальным напряжением сдвига в данном случае понимается значение τ после разрушения гелевого каркаса, т.е. после прохождения максимума и выхода на постоянное значение.

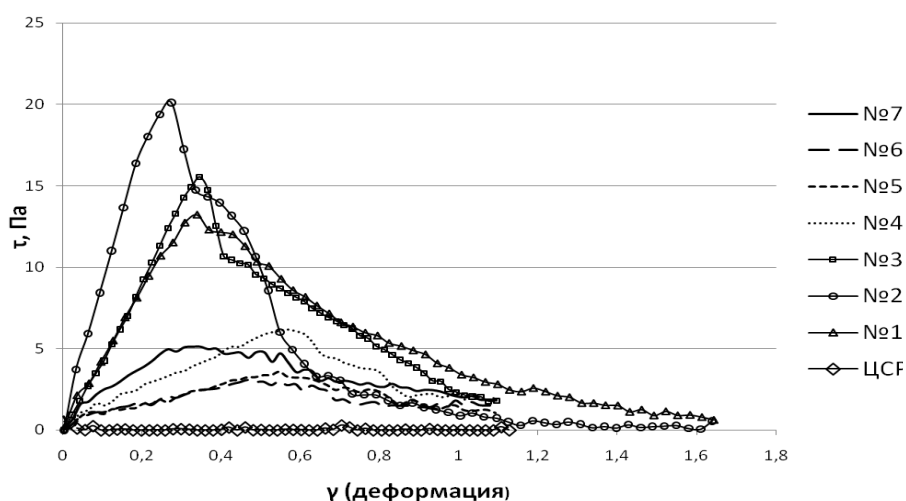


Рис. 3. CD-режим испытания модельного гидрогеля (контролируемая деформация) без предварительного термостатирования ЦСР; температура измерения 25 °С; концентрация иницирующего гелеобразование электролита (Na_2SO_4) в геле 1,8 ммоль/дм³

Жидкости не обладают в большинстве случаев упругостью (так ведет себя и ЦСР, рис. 3), что выражается в отсутствии увеличения τ при росте деформации на графике зависимости напряжения сдвига от деформации. Плохая воспроизводимость результатов (разные значения τ_{\max} и τ_{\max}/τ_{\min} для одинаковых образцов гидрогеля) в данном случае объясняется влиянием температурной и сдвиговой предыстории образца.

Влияние сдвиговой и температурной предыстории гидрогеля на его реологические свойства

На рис.4 представлены зависимости напряжения сдвига от деформации для образцов гидрогеля одинакового состава, полученных из предварительно термостатированного ЦСР. Как видно, предварительное термостатирование ЦСР позволяет получать образцы гидрогеля с воспроизводимыми вязкоупругими свойствами. Причем наиболее заметно уменьшение разброса значений для отношения τ_{\max}/τ_{\min} , что может говорить о том, что гели полученные после предварительного термостатирования ЦСР имеют одинаковую кластерную структуру. Это в свою очередь подтверждает гипотезу о том, что при выдерживании ЦСР в различных температурных условиях формируются кластеры различного

размера, что в свою очередь приводит к получению гелей с разными прочностными свойствами.

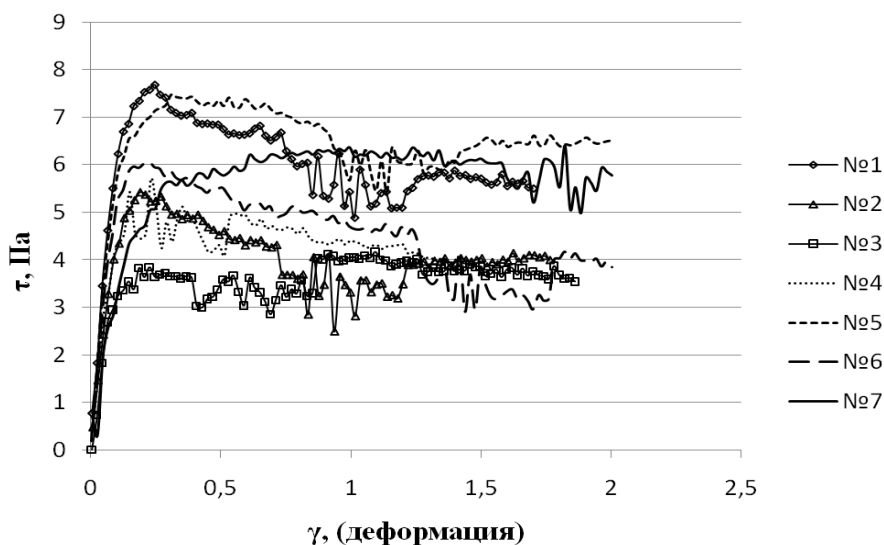


Рис.4. CD-режим испытания модельного гидрогеля (контролируемая деформация); с предварительным термостатированием ЦСР; температура измерения 25 °С; концентрация иницирующего гелеобразование электролита Na_2SO_4 в геле 1,8 ммоль/дм³

В табл. 2 и 3 представлены сравнительные данные реологических испытаний для образцов гидрогелей полученных без предварительного и с предварительным термостатированием ЦСР.

Таблица 2. Реологические характеристики образцов модельного гидрогеля, полученного без предварительного термостатирования ЦСР

Показатель	ср.зн.(n=10)	СКО, %
τ_{\max} , Па	9,3	63
τ_{\min} , Па	2,4	93
τ_{\max}/τ_{\min}	6,3	128

Таблица 3. Реологические характеристики образцов модельного гидрогеля, полученного с предварительным термостатированием ЦСР

Показатель	ср.зн.(n=7)	СКО, %
τ_{\max} , Па	6,1	20
τ_{\min} , Па	4,8	22
τ_{\max}/τ_{\min}	1,3	12

Разница в СКО для отношения τ_{\max}/τ_{\min} примерно в один десятичный порядок указывает на неоспоримую зависимость структурных свойств гидрогеля от температурной предыстории ЦСР. Более низкое среднее значение отношения τ_{\max}/τ_{\min} для образцов с предварительным термо-

статированием ЦСР говорит о менее полном формировании в нем исходных «строительных элементов» – кластеров.

Но стоит отметить, что не только вышеуказанный фактор может оказывать влияние на воспроизводимость прочностных свойств образцов гидрогелей. На рис. 5 представлены зависимости напряжения сдвига от деформации для образцов гелей, полученных при концентрации сульфата натрия 0,9 ммоль/л, после предварительного термостатирования ЦСР (б) и без него (а). Образцы №1*, 2*, 1–7 получены на основе модельного ЦСР и имеют одинаковый состав.

Как видно из этих данных при более низкой концентрации электролита (0,9 ммоль/дм³) удастся получать гели с воспроизводимыми прочностными и вязкоупругими характеристиками даже без предварительного термостатирования ЦСР.

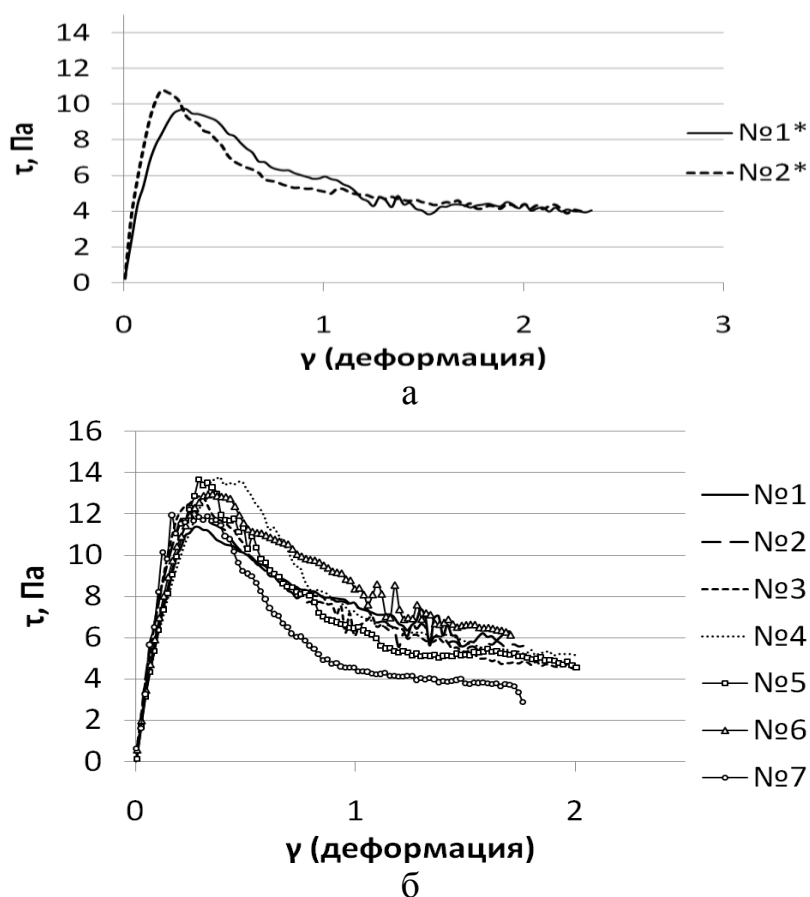


Рис. 5. СД-режим испытания гидрогеля (контролируемая деформация) с предварительным термостатированием ЦСР(а) и без него (б); температура измерения 25 °С; концентрация иницирующего гелеобразования электролита (Na_2SO_4) в геле 0,9 ммоль/дм³

Это можно объяснить тем, что сдвиговая предыстория образца при его нанесении на измерительную поверхность меньше сказывается на гелях с менее сформированной гелевой сеткой (с меньшим содержанием

электролита). Тем не менее все дальнейшие испытания гидрогелей производились после предварительного термостатирования ЦСР.

Кинетика структурирования системы

Очевидно, что для формирования более или менее совершенной пространственной гелевой сетки, а также отдельных гелевых кластеров из меркаптида серебра и электролита необходимо определенное время.

На основании данных рис. 6 и табл. 3 можно предположить, что за 4 мин. наиболее полно формируются отдельные гелевые кластеры.

Об этом говорят более высокие значения τ_{\max} и меньший разброс этого параметра между одинаковыми образцами. Разброс параметра, отражающего сплошность гелевого каркаса (τ_{\max}/τ_{\min}), велик (26,7%), его значение не превосходит значения для образцов выдержанных перед измерением в течение 1 и 2 мин. Причинами этому может быть то, что сплошная гелевая сетка, скорее всего, не успевает образоваться за это время или маленькая выборка может давать не совсем представительные результаты из-за разной сдвиговой предыстории образцов. В пользу второй гипотезы говорит то, что и за 1 мин удалось получить один образец гидрогеля с $\tau_{\max}=12,5$ Па.

Таблица 3. Кинетика структурирования системы

Показатель	Время созревания геля до начала измерения					
	1 мин		2 мин		4 мин	
	Значение показателя	СКО, %	Значение показателя	СКО, %	Значение показателя	СКО, %
τ_{\max} , Па	12,5	29,4	10,7	4,7	13,2	4,3
	9,8		11,4		12,2	
	6,8					
τ_{\min} , Па	4,8	35,7	3,8	66,0	5,8	30,8
	5,3		1,4		3,7	
	2,5					
τ_{\max}/τ_{\min}	2,6	19,9	3,0	62,3	2,2	26,7
	1,9		7,7		3,3	
	2,7					

Полученные данные определяют направление дальнейших исследований в сторону набора большего количества статистических данных и увеличения времен созревания гидрогелей перед измерением их характеристик.

Как показывают все предыдущие исследования изучаемой системы – гидрогелей на основе ЦСР и электролитов, она является крайне термочувствительной. Поэтому были проведены исследования влияния температуры гелеобразования на свойства гидрогелей.

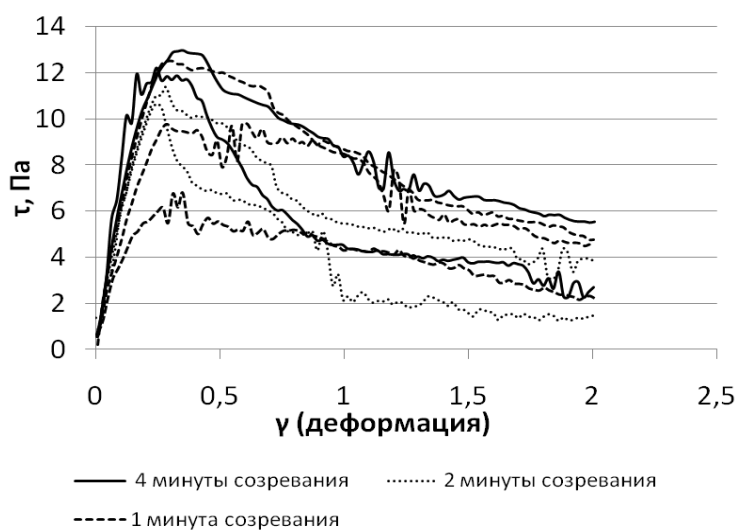


Рис. 6. Кинетика структурирования системы; CD-режим испытания гидрогеля (контролируемая деформация); с предварительным термостатированием ЦСР; температура измерения 25 °С; концентрация иницирующего гелеобразование электролита (Na_2SO_4) в геле 0,9 ммоль/дм³

Влияние температуры на реологические свойства системы

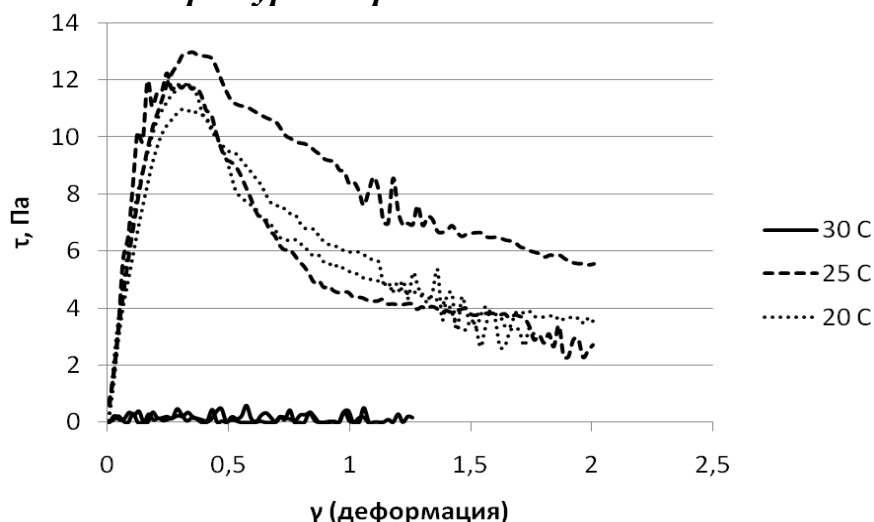


Рис. 7. Влияние температуры на реологические свойства системы; CD-режим испытания гидрогеля (контролируемая деформация); с предварительным термостатированием ЦСР; температура измерения 20, 25 и 30°С; концентрация иницирующего гелеобразование электролита (Na_2SO_4) в геле 0,9 ммоль/дм³

Как видно из рис. 7 и табл. 4, в исследованных температурных условиях гель образуется только при 20 и 25°С. При 30°С смесь ЦСР с электролитом ведет себя как жидкость, что выражается в стационарном течении образца сразу после воздействия на него деформирующей силы, гель при этом не образуется.

Примечателен тот факт, что при большем значении τ_{max} для геля, полученного при 25 °С, по сравнению с гелем, полученным при 20°С, он

Табл. 4. Влияние температуры на реологические свойства системы

Показатель	Температура гелеобразования, °С		
	20	25	30
	Среднее значение показателя, Па	Среднее значение показателя, Па	Среднее значение показателя, Па
τ_{\max} , Па	11,4	12,6	(гель не образуется)
τ_{\min} , Па	3,4	4,7	
$\tau_{\max} / \tau_{\min}$	3,4	2,7	

имеет меньшее соотношение τ_{\max}/τ_{\min} , что говорит о менее полном формировании в нем гелевого каркаса, которое скорее всего протекает медленнее, чем при 20°С. Это позволило меньше деформировать образец при его переносе на измерительную поверхность прибора, что привело к большему

значению τ_{\max} . Для более полного исследования термочувствительности изучаемых гидрогелей следует расширить температурный диапазон экспериментов и увеличить количество повторов единичного измерения. Поставленную задачу планируется решить в дальнейшем.

Таким образом, в ходе выполненных исследований удалось установить температурно-временные диапазоны образования систем на основе L-цистеина и нитрата серебра с высокими вязкоупругими свойствами. Это позволяет получать гидрогели с оптимальными заданными свойствами.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта АВЦП «Развитие научного потенциала высшей школы» (2009—2011 годы)» №2.1.1/10767.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лавриенко М.В., Овчинников М.М., Хижняк С.Д., Пахомов П.М. // Физико-химия полимеров. Тверь, 2003. Вып. 9. С.125.
2. Спиридонова В.М., Савельева В.С., Червинец В.М., Червинец Л.Ф., Пахомов П.М. // Физико-химия полимеров. Тверь, 2009. Вып.15. С.99.
3. Пахомов П.М., Овчинников М.М., Хижняк С.Д., Лавриенко М.В., Nierling W., Lechner M.D. // Коллоидный журн. 2004. Т. 66, № 1. С.73.
4. Хижняк С.Д., Nierling W., Овчинников М.М., Лавриенко М.В., Lechner M.D., Пахомов П.М. // Физико-химия полимеров. Тверь, 2003. Вып. 9. С. 131.

ПОЛУЧЕНИЕ ЦИСТЕИНОВОГО ГИДРОГЕЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Показана возможность получения цистеинового гидрогеля методом гальваностатической кулонометрии с использованием в качестве рабочего серебряного электрода.

Свойства цистеинового гидрогеля и способы его получения описаны в ряде работ [1; 2]. Авторы для инициации «самосборки» гидрогеля использовали одно- и двухзарядные анионы. Источником ионов серебра во всех случаях служил AgNO_3 . В то же время известно, что ионы серебра могут быть легко генерированы методом гальваностатической кулонометрии [3]. При этом появляется возможность точного дозирования Ag^+ без внесения в раствор посторонних ионов. Кроме того, кулонометрическое генерирование реагента легко поддается автоматизации. Целью данной работы было получение цистеин-серебряного гидрогеля (далее – гидрогеля) электрохимическим методом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения гидрогеля мы использовали электрохимическую ячейку для внутренней генерации реагента методом гальваностатической кулонометрии. Рабочий электрод – металлический серебряный электрод, вспомогательный – графитовый. Ячейка имела оптическое окно, через которое мы наблюдали за процессом при помощи микроскопа, совмещенного с видеокамерой. При всех экспериментах серебряный электрод был анодом. В качестве источника тока при гальваностатическом синтезе гидрогеля мы использовали потенциостат ПУ-1, а также самодельный потенциостат с компьютерным управлением [4]. Схематично процесс образования гидрогеля изображен рис. 1.

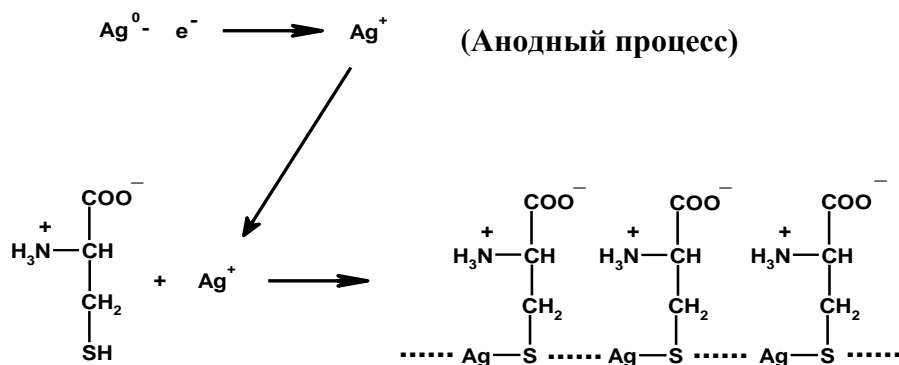


Рис. 1. Схема электрохимического синтеза гидрогеля методом гальваностатической кулонометрии

Предварительно был проведен поиск оптимальных условий получения гидрогеля. При этом варьировались в широких пределах величина плотности тока анода и концентрация L-цистеина. Эффективность электросинтеза гидрогеля оценивали по его структурированности в баллах [2].

Оказалось, что наилучшие результаты получались при плотности тока $0,02 \text{ мА/мм}^2$ и концентрации L-цистеина $0,02\text{--}0,06 \text{ М}$. При этих условиях выход по току относительно Ag^+ , вероятно, можно считать близким к 100%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 представлены микрофотографии рабочего электрода во время электросинтеза гидрогеля. Эти фотографии были экспортированы из видеореяда, снятого во время эксперимента.

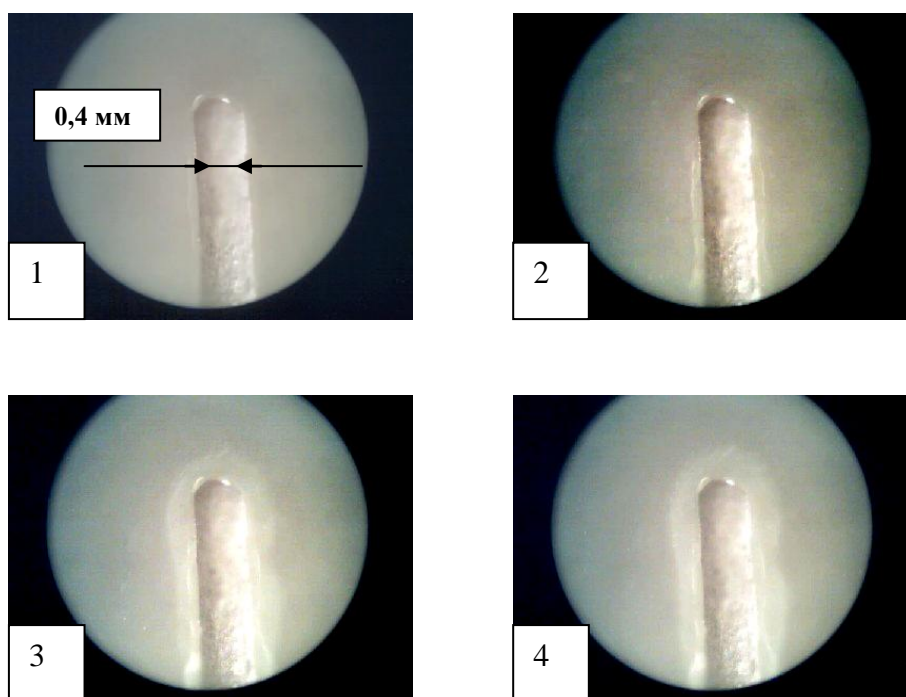


Рис. 2. Рост слоя гидрогеля во времени при электрохимическом синтезе.
 $C(\text{L-цистеин}) = 0,04 \text{ М}$, плотность анодного тока – $0,02 \text{ мА/мм}^2$;
1 – электрод до начала синтеза, 2 – через 4 с, 3 – через 8 с, 4 – через 10 с

Как видно из рис. 1, гидрогель образуется на поверхности рабочего электрода. То есть подложенная схема образования гидрогеля, вероятно, справедлива, иначе мы наблюдали бы образование гидрогеля в объеме раствора. Структурированность геля (при оптимальных условиях) мы оценили на 4–5 баллов. Структурированность геля такова, что рабочий электрод можно было извлечь из электрохимической ячейки, и при этом гидрогель не отделялся под собственной тяжестью от электрода. Варьируя время электролиза можно получать необходимую толщину гидрогеля. А

это в дальнейшем позволит в автоматическом режиме (даже в полевых условиях) получать пленки гидрогеля заданной толщины.

Несколько неожиданным моментом этих экспериментов можно считать малое время, необходимое для образования гидрогеля. Обычно для образования гидрогеля при химическом синтезе требуется несколько часов. В нашем случае гидрогель начинал получаться практически с первой секунды электролиза. Причина этого пока не совсем ясна. Однако это обстоятельство, по-видимому, можно считать положительным, если говорить о применении гидрогеля в медицинских целях. Другой важной особенностью предложенного метода синтеза является полное отсутствие инициатора гелеобразования. Это, в свою очередь, во многом упрощает процедуру синтеза.

Электронная микроскопия полученного гидрогеля показала наличие цепочечных структур, (рис. 3, А–Б).

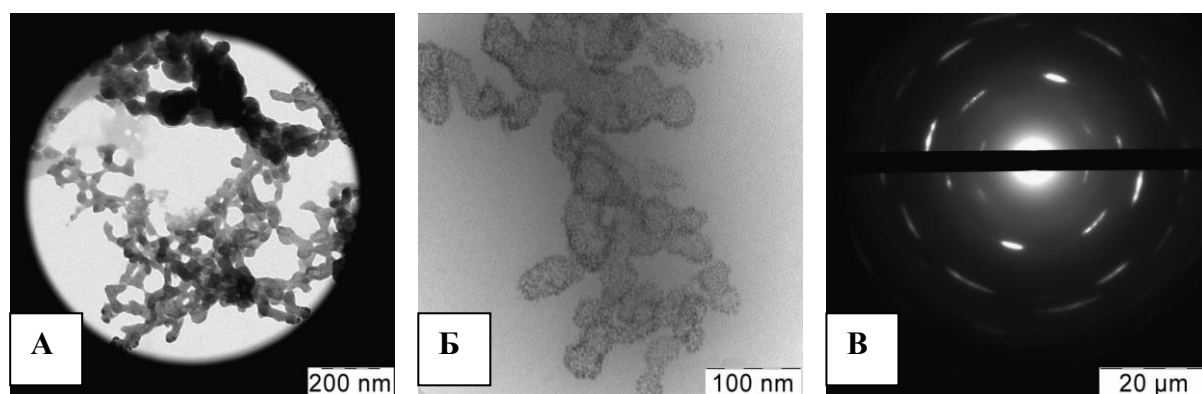


Рис. 3. Электронно-микроскопические фотографии синтезированного гидрогеля (А, Б) и его злектронограмма (В)

В целом найденные структуры, вероятно, можно считать подтверждением образования гидрогеля. Однако по внешнему виду изображенные на рис. 3 структуры сильно отличаются от обнаруженных объектов в гидрогелях, полученных химическим способом, поэтому необходимы дополнительных исследования. Электронограмма, представленная на рис. 3В, свидетельствует о наличии несовершенной кристаллической фазы.

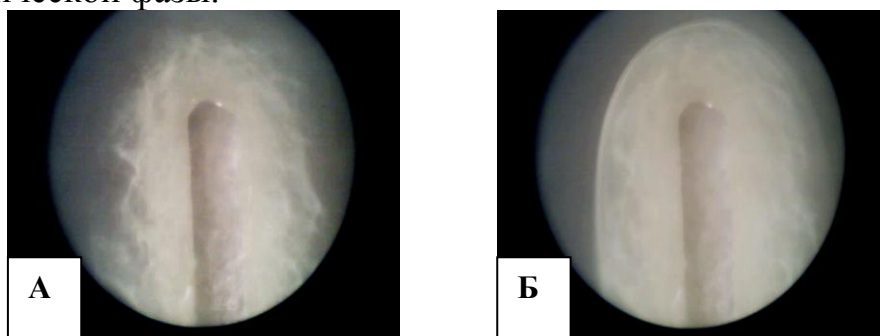


Рис. 4. Слои гидрогеля: А– через 2 мин электролиза, Б – через 15 с после отключения электротока. $C(\text{L-цистеин}) = 0,04 \text{ М}$, плотность анодного тока $0,02 \text{ мА/мм}^2$

При кулонометрическом синтезе гидрогелей была зафиксирована интересная особенность. При длительном электролизе (≈ 2 мин) гидрогель начинает изменяться – появляются неоднородности и поверхность гидрогеля становится бугристой (рис. 4А).

Вероятно, это можно объяснить тем, что образовавшийся слой гидрогеля не позволяет эффективно диффундировать ионам серебра от электрода в глубь раствора L-цистеина. Это, в свою очередь, способствует появлению отдельных областей с градиентом концентрации Ag^+ .

При отключении электротока неоднородности постепенно пропадают и внешняя поверхность гидрогеля вновь становится ровной (рис. 4Б). После выключения электротока в результате диффузии происходит выравнивание концентрации ионов серебра по всему объему гидрогеля, что и приводит к образованию более однородной структуры.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта АВЦП «Развитие потенциала высшей школы» 2009-2011 №2.1.1/10767.

Автор выражает благодарность С.С. Абрамчуку за помощь в проведении исследований структуры гидрогеля.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пахомов П.М., Овчинников М.М., Хижняк С.Д., Лавриенко М.Н., Nierling W., Lechner M.D. // Коллоидный журнал. 2004. Т. 66, № 1. С. 73.
2. Овчинников М.М., Хижняк С.Д., Пахомов П.М. // Физико-химия полимеров. Тверь, 2006. Вып. 12. С. 215.
3. Агасян П.К. Хамракулов Т.К. Кулонометрические методы анализа. М., 1984 .
4. Рясенский С.С. // Вестник Тверского государственного университета. 2009, № 13 (Сер. Химия. Вып. 8). С. 42–46.
5. Комаров П.В., Санников И.П., Пахомов П.М., Хижняк С.Д., Овчинников М.М. // Физико-химия полимеров. Тверь, 2008. Вып. 14 С. 143–151.

ИЗМЕНЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ БИОПОЛИМЕРОВ В ЛЕКАРСТВЕННОМ СЫРЬЕ В РЕЗУЛЬТАТЕ ОБРАБОТКИ РАСТЕНИЙ ЭТИЛЕНДИАМИНДИСУКЦИНАТОМ ЦИНКА

В результате постановки полевого опыта обнаружено, что обработка в течение вегетационного периода растений одуванчика лекарственного растворами этилендиаминдисукцината цинка увеличивает содержание инулина и белка в лекарственном сырье – корне одуванчика.

Основные запасные вещества растительных организмов – гомополисахариды и гетерополимеры белка, выполняющие, кроме запасующей, многие иные важнейшие функции, – составляют наибольшую долю органических веществ высших растений.

В отличие от подавляющей части зеленого мира такие лекарственные растения, как девясил, лопух, одуванчик, содержат в качестве основного запасного вещества не крахмал, а полифруктан инулин, в значительной степени обеспечивающий их лекарственную ценность.

Уровень содержания белка в растительном организме служит показателем интенсивности обмена веществ и общего физиологического состояния растения. Накопление растением биополимеров зависит от комплекса условий среды произрастания, в том числе обеспеченности почвы макро- и микроэлементами. Воздействие этих факторов на культурные растения давно и достаточно подробно исследовано, так как от них качественно и количественно зависит урожайность культивируемых растений. Подкормка растений естественных биоценозов макроудобрениями за редким исключением не практикуется по причине экономической и экологической нецелесообразности.

Микроудобрения, вносимые на обрабатываемые земли в микродозах и восполняющие недостаток тех или иных микроэлементов, практически не нарушают экологического баланса почвы. При этом следует отметить, что влияние микроэлементов на дикорастущие растения (а к ним относится большинство лекарственных растений) исследовано в очень малой степени.

Одним из важнейших микроэлементов для растений является цинк. Он входит в состав около 300 растительных пигментов, в том числе карбоангидразы – фермента, катализирующего фиксацию углекислого газа растением – первую реакцию в цепи фотосинтетических превращений углерода [1]. Очевидно, накопление биополимеров – первичных продуктов фотосинтеза – должно зависеть от достаточного содержания катионов цинка в растении.

В исследованиях, выполненных ранее [2; 3], было обнаружено, что обработка растений раствором этилендиаминдисульфата магния (Mg-ЭДДЯК) в большей степени по сравнению с обработкой раствором MgSO₄ оказывает стимулирующее действие и способствует накоплению запасных веществ. Магний в растениях является макроэлементом, но его биологическая роль отлична от роли цинка. Кроме того, комплекс Mg-ЭДДЯК характеризуется меньшей, чем этилендиаминдисульфат цинка (Zn-ЭДДЯК) устойчивостью [8].

Поэтому представлялось интересным выявить влияние Zn-ЭДДЯК – комплекса цинка с экологически безопасным лигандом – на накопление растением биополимеров, свидетельствующих об уровне интенсивности фотосинтеза.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы растительного сырья для анализа на содержание биополимеров были взяты с четырех участков луга площадью 4 м² с одуванчиком лекарственным в качестве доминирующего растения. Первый, второй и третий участки четырехкратно с мая по август 2010 года с интервалом в 1 месяц опрыскивали 0,001 М растворами ZnSO₄, ЭДДЯК и Zn-ЭДДЯК из расчета 100 мл/м². Четвертый участок (контрольный) одновременно с тремя опытными опрыскивали дистиллированной водой (100 мл/м²). Отбор проб корней одуванчика производили в первой декаде октября по стандартной методике [4].

Содержание инулина и белка определяли в водных экстрактах спектрофотометрическим методом (фотометр КФК-3-01 «30МЗ») с использованием калибровочных графиков [5; 6]. Экстракт для определения инулина готовили по отдельной методике [7].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Представленные в таблице результаты анализов свидетельствуют о том, что этилендиаминдисульфат цинка способствует накоплению биополимеров в корне одуванчика.

Содержание инулина и суммарного белка в сырых корнях одуванчика, обработанного растворами различного состава при доверительной вероятности P=0,95 и величине выборки n=5

№ п/п	Состав раствора для обработки	Массовая доля биополимера (%)	
		Инулин	Суммарный белок
1.	ZnSO ₄	17,2 ± 0,9	3,2 ± 0,2
2.	ЭДДЯК	15,0 ± 1,3	5,4 ± 0,3
3.	Zn-ЭДДЯК	18,9 ± 0,8	5,9 ± 0,1
4.	H ₂ O dest	14,3 ± 1,0	2,4 ± 0,1

Обработка одуванчика раствором ZnSO₄ способствовала увеличению накопления инулина, но слабо повлияла на содержание белка. Обработка

раствором ЭДДЯК – комплексона диаминного типа – напротив, увеличила содержание белка, мало повлияв на уровень накопления полисахарида.

Комплексонат цинка, по-видимому, был использован растениями не только как эффективный поставщик цинка, но и как источник азота и углерода, поскольку при этом варианте обработки в корнях одуванчика обнаружено наибольшее содержание и инулина и общего белка.

В заключение отметим, что качество обследованных образцов лекарственного сырья (корень одуванчика) в текущем году по уровню содержания биополимеров значительно ниже обычного [3; 9] вследствие неблагоприятных погодных условий (засухи) прошедшего лета.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Физиология растений / под ред. И. П. Ермакова. М., 2007.
2. Усанова З.И., Смирнова Т.И., Иванютина Н.Н. и др. // Вестник ТвГУ. Сер. Биология и экология. 2008. Вып. 10. С. 98.
3. Халяпина Я.М., Бутавин Н.Ю., Смирнова Т.И. // Физико-химия полимеров. Тверь, 2009. Вып. 16. С. 192.
4. Фармакогнозия: Атлас / под ред. Н.И. Гринкевич, Е.Я. Ладыгиной. М, 1989. С. 36.
5. Коренман И.М. Фотометрический анализ: Методы определения органических соединений. М., 1975.
6. Практикум по физиологии растений / под ред. Н.Н. Третьякова. 4-е изд., испр. и доп. М., 2003.
7. Починок Х.Н. Методы биохимического анализа растений. Киев, 1976.
8. Дятлова Н.М., Темкина В.Я., Попов К.И. Комплексоны и комплексонаты металлов. М., 1988.
9. Беляков К.В. // Материалы V международной конференции «Здоровье и образование в XXI веке». М., 2004. С. 56.

УДК 544.016

Е. С. Сашина¹, А. Ю. Голубихин¹, М. Заборский², Н. П. Новоселов¹,
О. Г. Кузьмина¹

¹Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна

²Политехнический университет, г. Лодзь, Польша

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРИМОСТИ ПРИРОДНЫХ ПОЛИМЕРОВ В ИОННЫХ ЖИДКОСТЯХ НА ОСНОВЕ КАТИОНОВ АММОНИЯ И ИМИДАЗОЛИЯ, В ТОМ ЧИСЛЕ В ПРИСУТСТВИИ ВОДЫ

Приведены данные по растворяющей способности меркаптобензотиазолята тетраалкиламмония по отношению к целлюлозе, фиброину и натуральному каучуку. Приведены фазовые диаграммы состояния тройных систем «фиброин – ионный растворитель – вода» и «целлюлоза – ионный растворитель – вода», в которых ионная жидкость – ацетат или хлорид 1-бутил-3-метилимидазолия.

Природные волокнообразующие полисахариды (целлюлоза, хитозан) и полипептиды (фиброин, кератин) постоянно воспроизводятся, биоразлагаемы и нетоксичны. Их переработка невозможна через стадию плавления, так как разложение полимера начинается раньше начала плавления. В связи с этим технологические процессы переработки отходов, например, целлюлозы и фиброина возможны через растворы, однако эти природные полимеры плохо растворимы по причине высокоупорядоченности их структуры.

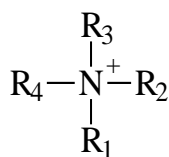
В последние годы появился новый класс растворителей природных полимеров (в первую очередь целлюлозы) – ионные жидкости (ИЖ) [1; 2]. Ионные жидкости – это вещества, молекулы которых состоят из объемных органических катионов и неорганических или органических анионов. Для растворения целлюлозы предложены ИЖ на основе катионов имидазолия, пиразолия, пиридиния, пиридазиния, пиримидиния, пиразиния, имидазолиния, тиазолия, оксазолия, пирролидиния, имидазолидиния, аммония, холина, хинолина, фосфиния [2]. Анионами могут выступать галогены, фосфаты, сульфаты, сульфиты и др. Разработаны способы органического синтеза ИЖ, которые позволяют варьировать в широком диапазоне строение катионов и природу анионов и регулировать таким образом физико-химические свойства растворителей. Преимущество ионных жидкостей перед традиционными органическими растворителями состоит в том, что многие из них являются жидкими при комнатной температуре, нелетучи, невоспламеняемы. Процесс регенерации полимера из растворов осуществляется путем добавления воды, после чего возможно повторное использование растворителя.

Имеющиеся в литературе данные по растворимости природных полимеров в ионных жидкостях относятся преимущественно к растворителям на основе имидазолий-катиона [3–8]. Остальные ИЖ

остаются мало исследованными, практически нет сведений о влиянии того или иного вида аниона и катиона на растворяющую способность соединения по отношению к природным полимерам. В работе [9] проанализировано влияние строения имидазоль-катиона и вида аниона на растворяющую способность ИЖ по отношению к природным полимерам – целлюлозе и фиброину. Показано, что с активными группами полимера непосредственно взаимодействует анион, а объемный катион препятствует восстановлению разрушенных в процессе сольватации водородных связей между макроцепями полимера. Относительно вида аниона на основе анализа экспериментальных и теоретических данных выдвинуто предположение, что определяющим при взаимодействии с полимером является заряд на активных центрах аниона. Игрет ли роль в процессе растворения полимера объем аниона растворителя, остается неясным. Поэтому в настоящей работе для исследований использовали ионный растворитель с максимально большим объемом аниона, в качестве которого взят меркаптобензотиазолята. Его активные центры, атомы азота и серы, имеют неспаренные электроны и могут образовывать сильные по энергии водородные связи с атомами водорода реакционных групп природного полимера (гидроксильные группы полисахаридов и пептидные группы полипептидов). В качестве катиона при этом нами взят тетраалкиламмоний, заместители в котором варьировались от R=H до C₁₀H₂₁, и в том числе объемный циклогексил. Эти ИЖ были синтезированы в политехническом университете г. Лодзь совместно с политехническим университетом г. Познань, Польша, под руководством проф. J. Pernak [10]. Относительно тетраалкиламмоний-катионов известно, что в сочетании с галогенидами (F⁻, Cl⁻, Br⁻) и тетрафторборатом (BF₄⁻) они обладают способностью растворять целлюлозу [2]. Задачей данного исследования явилось изучение растворяющей способности новых ионных жидкостей на основе катиона аммония с разной длиной и количеством заместителей и аниона меркаптобензотиазолята в качестве прямых растворителей для природных полимеров фиброина шелка, целлюлозы и натурального каучука. Для сравнения взяты известные растворители ацетат или хлорид 1-бутил-3-метилимидазолия.

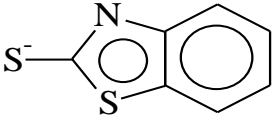
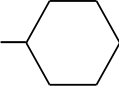
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовались ИЖ с общей формулой катиона



где R₁, R₂, R₃, R₄ – заместители, представленные в табл. 1. Анионом служит меркаптобензотиазолята.

Таблица 1. ИЖ на основе катиона аммония

№	Катионы				Анион	ММ
	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄		
1	-CH ₃	-H	-CH ₃	-C ₈ H ₁₇		324,55
2	-CH ₃	-H	-CH ₃	-C ₁₀ H ₂₁	-//-	352,6
3	-CH ₃	-H	-CH ₃		-//-	294,48
4	-CH ₃	-C ₈ H ₁₇	-CH ₃	-//-	-//-	406,3
5	-CH ₃	-C ₁₀ H ₂₁	-CH ₃	-//-	-//-	434,3
6	-CH ₃	-C ₁₂ H ₂₅	-CH ₃	-//-	-//-	462,47

Растворители 1-бутил-3-метилимидазолия хлорид и ацетат с молекулярной массой 174,67 и 198,26 брали фирмы «Merck». Для исследования использовали целлюлозу древесную сульфитную отбеленную с молекулярной массой 80 000, фиброин волокон шелка тутового шелкопряда *Bombyx mori* после отмывки волокон от серицина, жировых, восковых и минеральных веществ в водном растворе 1 % Na₂CO₃ и 1 % додецилсульфата натрия при 323 К в течение 1 ч с последующей промывкой дистиллированной водой и сушкой. Средняя молекулярная масса фиброина после описанной процедуры освобождения от сопутствующих веществ составляла 250 000. Для исследования использовали натуральный каучук с молекулярной массой 1 500 000.

Растворимость природных полимеров в ионных жидкостях изучали при температуре 90 °С и постоянном перемешивании, время растворения ограничивали 4 часами. Оценку растворимости полимера в ИЖ производили с помощью микроскопа с увеличением x200.

Для определения точек фазового разделения при добавлении воды использовали для растворов фиброина рефрактометрический метод [11–13] (рефрактометр УРЛ-1), для растворов целлюлозы методом динамического светорассеяния (Zetasizer Nano Malvern Instruments Ltd). Диаграмму состояния трехкомпонентной системы выражали в виде равностороннего треугольника [14]. Точки фазового разделения определяли как состав смеси, при котором размер частиц в ней превышает 100 нм [15–19].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

I. Изучение растворимости природных полимеров в меркаптобензотиазолята тетраалкиламмония

В табл. 2 представлены экспериментальные данные по растворимости природных полимеров в ионных жидкостях. Нумерация исследуемых растворителей в соответствии с табл. 1.

Таблица 2. Растворимость природных полимеров в ИЖ

№ образца	Визуальная характеристика растворителя	Растворимость		
		Фиброин	Целлюлоза	Каучук натуральный
1	Жидкость черного цвета, не смешивается с водой	ограниченное набухание	ограниченное набухание	ограниченное набухание
2	жидкость черного цвета, не смешивается с водой	ограниченное набухание	ограниченное набухание	ограниченное набухание
3	Кристаллы желтого цвета, $t_{пл}$ 95°C, не смешиваются с водой	ограниченное набухание	ограниченное набухание	ограниченное набухание
4	Жидкость желтого цвета, не смешивается с водой	ограниченное набухание	ограниченное набухание	ограниченное набухание
5	кристаллы темно-желтого цвета $t_{пл}$. 60°C, не смешиваются с водой	ограниченное набухание	ограниченное набухание	ограниченное набухание
6	Жидкость желтого цвета, не смешивается с водой	ограниченное набухание	ограниченное набухание	ограниченное набухание
7 хлорид 1-бутил-3-метил-имидазолия	кристаллы желтого цвета, $t_{пл}$ 60°C, не смешиваются с водой	макс. конц. 20 % масс.	макс. конц. 15 % масс.	не набухает
8 ацетат 1-бутил-3-метил-имидазолия	прозрачная жидкость, светло-желтого цвета, не смешивается с водой	макс. конц. 25 % масс.	макс. конц. 18 % масс.	не набухает

Из данных табл. 2 можно заключить, что ИЖ на основе меркаптобензотиазолята тетраалкиламмония не обладают растворяющей способностью по отношению к исследуемым природным полимерам. Хотя ИЖ на основе тетраалкиламмония и анионов на основе F^- , Cl^- , Br^- , I^- , VF_4^- и др. являются растворителями целлюлозы, замена аниона на меркаптобензотиазолят приводит к потере растворяющей способности. Возможно, объем аниона, а в большей степени его гидрофобность, отрицательно сказывается на энергетических параметрах взаимодействия аниона с активными центрами природных полимеров. Из исследованных в данной работе ИЖ способными преодолеть межмолекулярное водородное взаимодействие в структуре целлюлозы и фиброина оказались лишь хлорид и ацетат 1-бутил-3-метилимидазолия. Натуральный каучук гидрофобной природы не растворяется ни в одном из взятых растворителей.

II. Изучение влияния воды на растворяющую способность ацетата и хлорида 1-бутил-3-метилимидазолия

На рис. 1 приведены фазовые диаграммы состояния тройных смесей «фиброин – хлорид 1-бутил-3-метилимидазолия – вода» (кривая 1), «фиброин – ацетат 1-бутил-3-метилимидазолия – вода» (кривая 2).

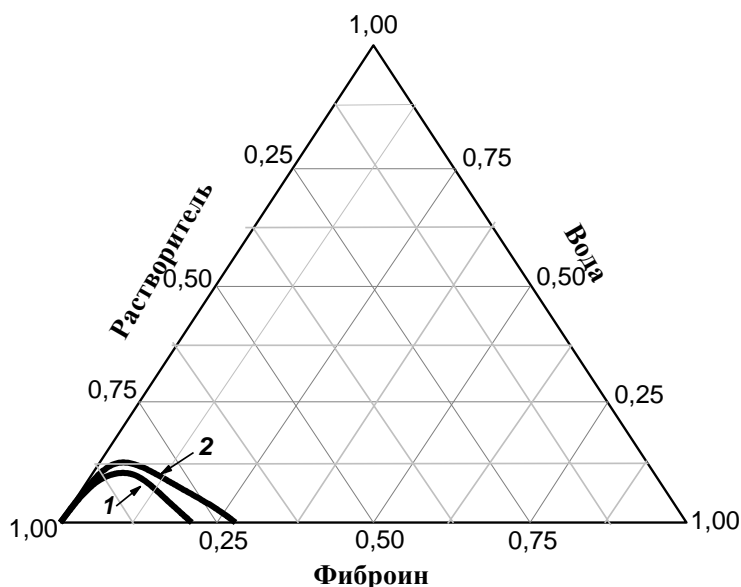


Рис. 1. Диаграмма состояния трехкомпонентных систем «фиброин – ионная жидкость – вода»: кривая 1 – ионная жидкость хлорид 1-бутил-3-метилимидазолия, кривая 2 – ионная жидкость ацетат 1-бутил-3-метил-имидазолия

Сплошная линия отделяет область гомогенных растворов от гетерогенной области. В ионной жидкости полимер растворим, в то время как вода не является растворителем целлюлозы и фиброина, поэтому область неограниченного смешения исследуемой системы мала. Можно судить о том, что размеры области неограниченного смешения в растворах фиброина зависят от вида аниона растворителя (сравним кривые 1 и 2). Область неограниченного смешения компонентов в системе с ацетатом 1-бутил-3-метилимидазолия больше, чем в системе с хлоридом 1-бутил-3-метилимидазолия. При этом у ацетатсодержащей ионной жидкости выше значение максимальной растворяющей способности по отношению к фиброину, которое в отсутствие воды достигает 25 % масс. (точка пересечения с горизонтальной осью диаграммы), и значение критического содержания воды в системе (14 % масс.), после чего смесь теряет растворяющую способность по отношению к фиброину.

Фазовая диаграмма состояния тройной смеси «целлюлоза – хлорид 1-бутил-3-метилимидазолия – вода» представлена на рис. 2. Максимальное значение концентрации целлюлозы в хлориде 1-бутил-3-метилимидазолия, при которой раствор можно считать гомогенным, достигает 15 % масс. и наблюдается при отсутствии воды в смеси.

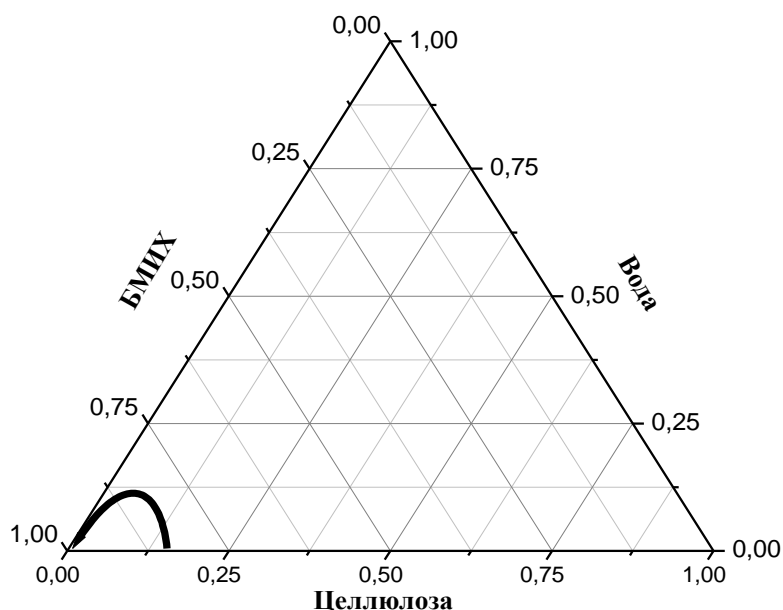


Рис. 2. Диаграмма состояния трехкомпонентной системы: «целлюлоза – хлорид 1-бутил-3-метилимидазолия – вода»

Критическое содержание воды в системе, после которого целлюлоза выделяется из смеси в виде твердой фазы, составляет ~ 10 % масс.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pat. WO 03/029329 A3. Dissolution and Processing of Cellulose using Ionic Liquids. 2003.
2. Pat. US 7749318 B2 Cellulose solutions in ionic liquids. 2010.
3. Новоселов Н.П., Сашина Е.С., Кузьмина О.Г., Трошенкова С.В. // Ж. общей химии. 2007. Т. 77. С. 1317.
4. Kosan B., Michels C., Meister F. // Cellulose. 2008. V. 15. P. 59.
5. Vitz J., Erdmenger T., Haensch C., Schubert U. S. // Green Chemistry. 2009. V. 11. P. 417.
6. Phillips D.M., Drummy L.F., Conrady D.G. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2004. V. 126. P. 14350.
7. Xie H., Li S., Zhang S. // Green Chem. 2005. V. 7. P. 606.
8. Phillips D.M., Drummy L.F., Conrady D.G. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2004. V. 126. P. 14350.
9. Сашина Е.С., Новоселов Н.П. // Ж. общей химии. 2009. Т. 79, № 6. С. 885.
10. Pernak J. // Przemysl Chemiczny. 2003. V. 82, № 8–9. P. 521.
11. Вшивков С.А. Методы исследования фазового равновесия растворов полимеров. Свердловск, 1991.
12. Тагер А.А. Физикохимия полимеров. М., 2007.
13. Чалых А.Е., Герасимов В.К., Михайлов Ю.М. Диаграммы фазового состояния полимерных систем. М., 1998.
14. Папков С.П. Равновесие фаз в системе полимер – растворитель. М., 1981.
15. Burchard W., Schmidt M., Stockmayer W. H. // Macromolecules. 1980. V. 13. P. 1265.
16. Kamide K., Saito M. // Adv. Polym. Sci. 1987. V. 83, № 1. P. 1.
17. Burchard W., Schulz L. // Macromol. Symp. 1995. V. 99, № 1. P. 57.
18. Röder T., Morgenstern B. // Polymer. 1999. V. 40, № 14. P. 4143.
19. Трошенкова С.В., Сашина Е.С., Новоселов Н.П., Арндт К.-Ф. // Ж. общей химии. 2010. № 3. С. 479.

А. Н. Сони́на, И. Ю. Шишкина, Г. А. Вихорева

Московский Государственный текстильный университет им. А. Н. Косыгина

ХИМИЧЕСКАЯ НЕОДНОРОДНОСТЬ ХИТОЗАНА И ЕГО РАСТВОРИМОСТЬ В ВОДНЫХ И ВОДНО-КИСЛОТНЫХ СРЕДАХ

Исследованы неоднородность и растворимость аморфно-кристаллического хитозана со степенью дезацетилирования 0,86 и молекулярной массой 190 кДа. Фракционирование проводили растворением полимера в воде, 0,1 – 0,6 % уксусной кислоте и последовательным растворением в 0,1% уксусной и 0,1 М HCl. Показано, что в исследованном хитозане содержится не более 1,5 мас % водорастворимых компонентов и ~ 2 мас % нерастворимой хитиновой фракции.

Неоднородность строения хитозана предопределяет различие его свойств (растворимость, токсичность, деформационно-прочностные характеристики изделий и др.). При переработке в волокна близкого к хитозану по строению природного полимера целлюлозы предусмотрена стадия, на которой из коммерческих целлюлоз вымывают низкомолекулярную и отличающуюся по строению и растворимости гемифракцию. В случае хитозанов с невысокой степенью дезацетилирования такая стадия и характеристика фракционного состава являются тем более желательными.

Как известно, важной характеристикой хитозана является его растворимость в доступных растворителях – водных растворах одноосновных органических и неорганических кислот, с которыми он образует соответствующие соли. Высокая интенсивность межмолекулярных связей, особенно в упорядоченных и кристаллических областях хитозана, подтверждается тем, что при титровании разбавленных ($C \leq 0,5\%$) уксуснокислотных или солянокислотных растворов полимера, особенно низкомолекулярных образцов ($MM \leq 50$ кДа), полимер не выпадает в осадок и система остается гомогенной вплоть до практически нейтральных значений pH. Водорастворимыми безусловно являются низкомолекулярные олигомеры хитозана. Кроме того, в воде растворяется и частично реацетилированный хитозан [1; 2] – своеобразный сополимер, содержащий случайно чередующиеся звенья хитозана и хитина.

В данной работе исследована растворимость в воде двух образцов хитозана – X-190 и X-340¹ – с примерно одинаковой степенью дезацетилирования ($CD \sim 0,87$), но различающихся по молекулярной массе, дисперсностью частиц и, возможно, фазовым состоянием, поскольку скорости их растворения в традиционном растворителе – 1 – 2% уксусной

¹ Число в обозначении хитозана указывает на его MM, выраженную в кДа. X-190 китайского производства, X-340 производства «Севрыба» г. Мурманска.

кислоте (УК) существенно различаются: X-190 в отличие не только от X-340, но и всех других растворяется очень быстро, что характерно для аморфных полимеров. При сопоставлении дифрактограмм образцов (рис.1) можно видеть, что они имеют примерно одинаковую степень кристалличности.

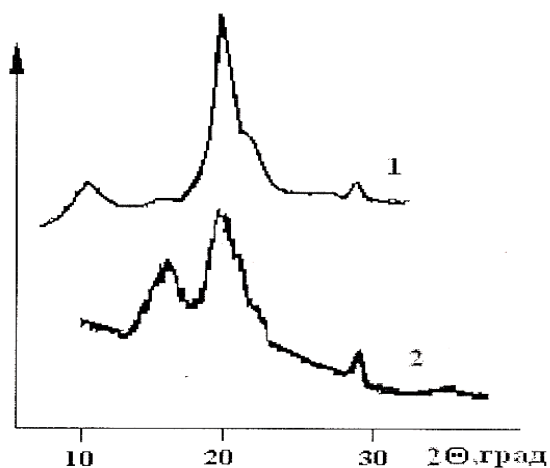


Рис. 1. Дифрактограммы хитозанов X-340(1) и X-190(2)

Различием является наличие в X-190 хорошо разрешенного рефлекса с максимумом при $2\Theta = 16^\circ$, который в X-340 практически не виден. Данный рефлекс трактуется по-разному: как характерный для безводных модификаций хитозана и солей хитозана, образующихся при термообработке, или как рефлекс, относящийся к солевой форме хитозана, растворимой в воде. Данные о кристалличности в сочетании с относительно невысокой СД X-190 позволяют предположить, что этот образец был получен размолом уже дезацетилированного продукта, в противном случае либо его аморфность, либо степень дезацетилирования были бы выше.

Результаты определения растворимости в воде при температуре $5-50^\circ\text{C}$ показали, что у обоих образцов этот показатель не превышает 1,5 %. Идентификации водорастворимой фракции методом ИК спектроскопии показали, что спектры исходного и промытого образцов (кривые 1 и 2 на рис. 2) практически идентичны, а спектр 4 водорастворимой фракции отличается, во-первых, ослаблением и меньшей разрешенностью в области поглощения пиранозного цикла ($900 - 1100 \text{ см}^{-1}$), что говорит о наличии примесей, изменении окружения связей C–O–C и низкой молекулярной массе этой фракции, а во-вторых, конфигурацией полос в области $1300 - 1650 \text{ см}^{-1}$, характерной для ионизованных карбоксильных и аминогрупп. Присутствие солевой формы хитозана в продукте, последними стадиями получения которого являются дезацетилирование в щелочной среде и промывка водой, может быть ее образованием при нейтрализации щелочной реакционной смеси для облегчения отмывки хитозана.

Как уже отмечалось, наиболее часто используемым растворителем хитозана являются 1–2% водные растворы УК [3]. Представляло интерес исследовать зависимость растворимости хитозана в низкоконцентрированных растворах УК (< 1%) и возможность оценки таким образом неоднородности полимера и получения его фракций заданного строения. С целью исключения влияния диффузионных затруднений и кинетических факторов фракционирование растворением в уксусной кислоте с концентрацией 0,1 – 0,6% при разной температуре и последовательным растворением в 0,1% УК и в 0,1 М HCl было проведено для X-190.

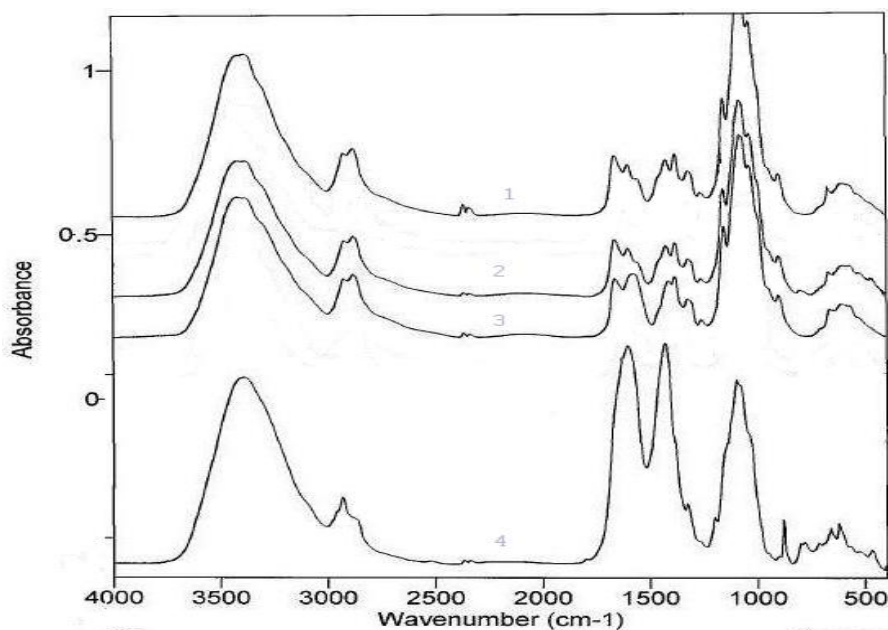


Рис. 2. ИК спектры исходного (1) и промытого водой (2) хитозана X-190 и фракций: нерастворимой в 0,1% уксусной кислоте (3) и водорастворимой (4)

В случае неполной растворимости в системе наряду с твердыми частицами содержались сильно набухшие микрогелики, которые затрудняли разделение смеси и оценку растворимости весовым методом, поэтому результаты весового анализа дополняли определением хитозана в растворе с использованием реакции его комплексообразования с кислотным красителем эозином. Результаты определения, представленные в табл. 1, показали, что полное растворение хитозана происходит в УК с концентрацией не менее 0,4 %, т.е. не менее чем при 1,30-кратном мольном количестве кислоты. Проверка данных о растворимости полимера определением его концентрации в растворимых фракциях после их центрифугирования, проведенная с использованием метода комплексообразования с эозином, показала, что снижение температуры, улучшая набухание хитозана, приводит к образованию растворов, содержащих много микрогеликов, визуально не различимых, но отделяемых при центрифугировании при скорости вращения ротора 14 000

об/мин. В 0,1% УК при соотношении УК/ NH₂, равном примерно 0,33 моль/моль, хитозан X-190 растворяется на 40%.

Причиной неполного растворения могут служить недостаточное количество уксусной кислоты или наличие в полимере высокомолекулярных и низкодезацетилированных фракций.

Таблица 1. Результаты определения растворимости* хитозана в водных растворах уксусной кислоты

Концентрация УК, %	Мольное соотношение УК/NH ₂	Растворимость (%) при температуре ± 2 °С		
		5	22	50
0,1	0,325	80/47,5***	40/32	50/33
0,1	1,30**	-	99,8	-
0,2	0,65	94/65	80,5/82	89/73
0,32	1,04	98/76	95,5	-
0,4	1,30	100/78	100/97	-
0,5	1,625	-	100/100	100/100
0,6	1,95	100/100	100/100	100/100

* Растворение проводили встряхиванием смеси в течение 2 ч при гидромодуле 100 мл/г. ** Гидромодуль 400. *** В числителе результаты весового анализа, в знаменателе – комплексообразования с эозином.

Для идентификации нерастворившегося осадка методом титрования определены его СД и содержание в нем связанной кислоты, т.е. степень протонирования аминогрупп, которая составила лишь 0,2, что недостаточно для обеспечения растворимости полимера. Уширение полосы 1650 см⁻¹ в ИК спектре нерастворившегося осадка (кривая 3 на рис. 2) свидетельствует о наличии в нем ионизованных аминогрупп и большего количества хитиновых ацетамидных групп, что подтверждено и определением степени дезацетилирования, равной 0,78±0,2.

Определение ММ и СД фракции, выделенной из раствора в 0,1 % кислоте, показало, что она составляет 123 кДа и 0,99. Таким образом, при обработке хитозана небольшим количеством кислоты (менее чем эквимольное по отношению к аминогруппам) в раствор переходят высокодезацетилированные и относительно низкомолекулярные фракции, образующиеся в наиболее доступных и аморфных областях.

Фракция, не растворившаяся в 0,1% уксусной кислоте полностью, не растворилась и в избытке 0,1 М HCl. Разделение этой фракции центрифугированием показало, что в X-190 содержание нерастворимой в избытке сильной кислоты фракции составляет ~ 2 %, а степень ее дезацетилирования очень низка – 0,02, т.е. практически это хитин. Тем не менее в УК с концентрацией 0,4 % при 1,3-кратном мольном количестве кислоты достигается практически 100 % растворимость X-190. Причина этого, очевидно, заключается в том, что указанная выше хитиновая

фракция в исходном полимере более равномерно распределена, чем в продукте, из которого удалены высокодезацетилированные фрагменты. Важно отметить практически полную (99,5%) растворимость хитозана и в 0,1 % УК, взятой в количестве, обеспечивающем 1,3-кратное молярное соотношение УК/ NH_2 и большую степень протонирования аминогрупп, что говорит о решающей роли именно степени ионизации NH_2 , и меньшем влиянии концентрации кислоты, т.е. термодинамического качества растворителя.

Таким образом, в хитозане X-190 с суммарной степенью деацетилирования, равной 0,86, и в ММ 190 кДа содержится не более 1,5 мас % водорастворимых компонентов и ~ 2 мас % (2 мол %) нерастворимой хитиновой фракции (СД~0,01). Содержание двух выделенных растворимых фракций составляет 56 мол % (СД 0,83) и 43 мол % (СД 0,99, ММ 123 кДа). Предложенная схема последовательного растворения хитозана сначала в разбавленной УК, а затем в 0,1 М HCl может быть рекомендована для проведения аналитического и препаративного фракционирования полимера.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Varum K.M., Ottoy M.H., Smidsrod O. // Carbohydrate Polymers. 1994. V. 25. P. 65–70.
2. Sorlier P., Denuzie`re A., Viton C., Domard A. // Biomacromolecules. 2001. V. 2. P. 765–772.
3. Rinaudo M., Pavlov G., Desbrieres J. // Polymers. 1999. V.40. P.7029.

Н. В. Лакина, В. Ю. Долуда, Б. Б. Тихонов, О. В. Матвеева, С. А. Голосова,
А. С. Торозова, Э. М. Сульман, В.Г. Матвеева

Региональный технологический центр Тверского государственного университета
«Институт нано- и биотехнологий Тверского государственного технического
университета»

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ПОЛИМЕРНОЙ ОРГАНИЧЕСКОЙ ПОДЛОЖКИ НА АКТИВНОСТЬ ИММОБИЛИЗОВАННОЙ ПЕРОКСИДАЗЫ ХРЕНА

Предложен новый подход к способам иммобилизации ферментов на полимерную матрицу, в качестве которой использовался сверхсшитый полистирол. Изучены каталитические свойства полученных образцов биокатализаторов на примере реакции окисления 2,3,6-триметилфенола (ТМФ) до 2,3,5-триметилгидрохинона (ТМГХ), который является ключевым интермедиатом в синтезе витамина Е. Результаты исследований показали высокую эффективность биокаталитического способа синтеза триметилгидрохинона с применением нативного и иммобилизованного фермента.

При разработке новых каталитических систем на основе иммобилизованных ферментов особенно важно рационально выбрать носитель, который не только позволит добиться максимально возможной степени сохранения активности фермента, но и будет обладать рядом полезных технологических свойств [1].

Широкие возможности для разработки новых видов носителей открывает применение метода сорбционной иммобилизации как на микро-, так и макропористые (размер пор 10–1000 нм) полимеры на основе стирола. Жесткие сверхсшитые полимеры обладают весьма большой внутренней поверхностью, а также способностью к набуханию в любой жидкой среде. Одним из современных представителей такого класса полимеров является сверхсшитый полистирол (СПС) [2–5].

Каталитические свойства полученных биокатализаторов изучались на примере реакции окисления 2,3,6-триметилфенола (ТМФ) до 2,3,5-триметилгидрохинона (ТМГХ), который является ключевым интермедиатом в синтезе витамина Е.

Предлагаемый в настоящей работе способ получения триметилгидрохинона методом ферментативного окисления можно рассматривать как экологически чистую альтернативу существующим способам получения ТМГХ с высоким выходом целевого продукта.

На схеме представлена химическая реакция прямого окисления триметилфенола до триметилгидрохинона; где Е/М/СПС – иммобилизованная пероксидаза хрена на модифицированном сверхсшитом полистироле:

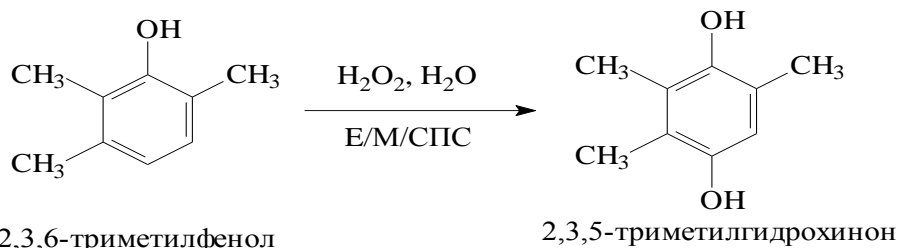


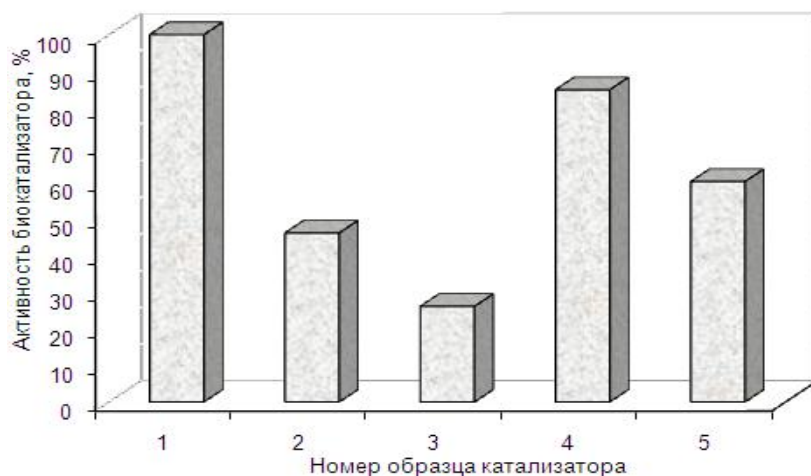
Схема. Химическая реакция прямого окисления триметилфенола до триметилгидрохинона

В данной работе синтез биокатализатора проводился методом послойной адсорбции модифицирующих агентов и последующей ковалентной сшивки пероксидазы хрена с образовавшимися на поверхности СПС функциональными группами. В табл. 1 представлены условные обозначения исследуемых образцов катализаторов, отражающие методику их приготовления.

Таблица 1. Способ приготовления катализатора

Биокатализатор	Модификаторы (М) сверхсшитого полистирола СПС		
	Полистирол-сульфо-кислота (PSS), г/л	Хитозан, г/л	Карбодиимид, г/л
Е – нативная форма фермента	-	-	-
Е/М ₁ / СПС	0.1	1	1
Е/М ₂ / СПС	0.1	0.5	0.5
Е/М ₃ / СПС	-	0.5	0.5
Е/М ₄ / СПС	-	0.5	1.0

Для определения наиболее активного образца была проведена серия экспериментов по сравнительной оценке приготовленных образцов биокатализаторов с работой нативного фермента пероксидазой хрена. Полученные данные представлены на диаграмме (рисунок).



Зависимость активности иммобилизованной пероксидазы от способа приготовления катализатора, где
 1 – Е,
 2 – Е/М₁/СПС,
 3 – Е/М₂/СПС,
 4 – Е/М₃/СПС,
 5 – Е/М₄/СПС

Из рис. 1 видно, что наиболее эффективной биокаталитической системой является система, приготовленная с использованием активирующего агента – карбодиимида (0,5 г/л) без обработки СПС

полистиролсульфоокислотой. Для всех образцов катализаторов также были рассчитаны кинетические параметры фермент-катализируемых реакций W_{\max} и K_m , представленные в табл. 2.

Таблица 2. Зависимость эффективности процесса окисления триметилфенола до триметилгидрохинона от способа иммобилизации пероксидазы хрена

№	Образец	$W_{\max} * 10^{-3}$ МОЛЬ/Л*С	K_m , ммоль/л	Количество активного фермента, %
1	Е – нативная форма фермента	2.1	18	100
2	Е/М ₁ /СПС	2.0	9.6	46
3	Е/М ₂ /СПС	0.9	5.6	26
4	Е/М ₃ /СПС	2.4	14	85
5	Е/М ₄ /СПС	1.7	11.4	78

Данные табл. 2 показывают, что наиболее активно работает биокатализатор Е/М₃/СПС, приготовленный с использованием активирующего агента – карбодиимида – в количестве 0,5 г/л, тогда как использование карбодиимида в количестве 1 г/л – не приводит к существенному увеличению выхода продукта окисления. Снижение активности биокатализатора, приготовленного с использованием карбодиимида в количестве 1 г/л, наблюдается вследствие возможной перекрестной сшивки между карбоксильными и аминогруппами активных центров фермента. В результате использования разработанного биокатализатора в процессе каталитического окисления 2,3,6-триметилфенола до 2,3,5-триметилгидрохинона выход конечного продукта реакции составил 98%. В качестве окислителя был использован экологически чистый недорогой окислитель – пероксид водорода.

Установлено, что иммобилизация пероксидазы хрена на сверхсшитом полистироле, модифицированного хитозаном, обеспечивает стабильную и эффективную работу фермента. Устойчивость образованного комплекса фермент–полианионная подложка обусловлена образованием прочных ковалентных связей между хитозаном и ферментом под действием активатора карбодиимида.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (проекты П 1000, П 257 и П 1196) и Совета по грантам при Президенте РФ (МК-73 90.2010.4).

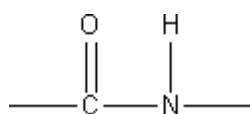
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Веселова И.А., Кирейко А.В., Шеховцова Т.Н. // Прикладная биохимия и микобиология. 2009. Т. 45, № 2. С. 143–148.
2. Singh A., Billinsley K. A., Ward O.P. // Bioprocess Engineering. 2000. V. 23. P. 421.
3. Vasileva N., Godjevargova T., Ivanova D., Gabrovska K. // Intern. J. of Biological Macromolecules. 2009. V. 44. P. 190–194.
4. Pundir C.S., Bhambi Manu, Chauhan Nar Singh // Talanta. 2009. V. 77. P. 1688.
5. Xia J., Dubin P.L. // Macromolecular Complexes in Chemistry and Biology; Ed. by P.L. Dubin, J. Bock, R.M. Davies, D.N. Schulz, C Thies. Berlin, 1994. V. 15. P. 247–271.

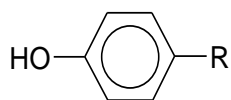
ИЗМЕНЕНИЯ В ХИМИЧЕСКОМ СОСТАВЕ ФЕНОЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ КОРНЕВИЩА *POTENTILLA ERECTA* L. ПОД ДЕЙСТВИЕМ АНТРОПОГЕННОГО ФАКТОРА

Методами УФ спектроскопии и жидкостной хроматографии изучен химический состав фенольных соединений корневища лапчатки прямостоячей (*Potentilla erecta* (L.) Raeusch.), собранной в зонах с различной степенью антропогенного загрязнения. В зависимости от мест сбора обнаружены изменения в УФ спектрах спиртовых извлечений: смещение максимума полосы поглощения и изменение величины оптической плотности (D) на длине волны $\lambda_{\max} = 276\text{--}279$ нм. Методом жидкостной хроматографии идентифицированы вещества фенольной природы. Полученные данные свидетельствуют об изменении содержания фенольных соединений.

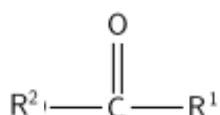
Корневища лапчатки прямостоячей (*Potentilla erecta* (L.) Raeusch.) используют при различных воспалительных заболеваниях желудочно-кишечного тракта, при кишечных кровотечениях, при воспалительных процессах в полости рта, для лечения ожогов и некоторых кожных заболеваний. Кроме того, лапчатка широко используется в гомеопатии и в ветеринарии [1]. Данные фармакологические эффекты обуславливаются сложным химическим составом корневищ: они содержат дубильные вещества (12,7–35,0%), более 10 соединений полифенольного характера, флавоноиды, кристаллический эфир торментол, хиновую, эллаговую и галловую кислоты, воск, смолы, камедь, крахмал, гликозид торментиллин, эфирное масло, содержащее цинеол, альпинин, галангин [1]. Общий химический состав *P. erecta* представлен ниже на схеме.



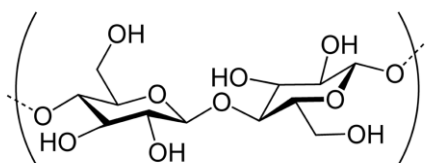
Пептидная группа



Общая формула дубильных веществ



Обобщенная формула жиров



Клетчатка

Ранее корневище *P. erecta* исследовалось методом ИК спектроскопии. Было установлено, что химический состав корневищ лапчатки прямостоячей является чувствительным к воздействию антропогенных факторов, поскольку были отмечены значительные изменения в интенсивности и положении ряда ИК полос поглощения в спектрах образцов из разных мест сбора [2; 3].

Цель данной работы – изучение изменения содержания фенольных соединений в корневище *P. erecta* из мест с антропогенной нагрузкой методами УФ спектроскопии и жидкостной хроматографии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования являлись корневища растений *P. erecta*, собранные в июне – сентябре 2008–2009 гг. в Осташковском р-не Тверской обл., являющейся фоновой зоной, и в Твери в местах с различным антропогенным загрязнением (табл. 1). Растения высушивали в соответствии с правилами заготовки лекарственных растений [4].

Таблица 1. Места сбора *Potentilla erecta*

образец	Местообитание	Экологический статус
I	Осташковский р-н Тверской обл., окрестности оз. Сиг	ООПТ* (фоновый участок)
II	г. Тверь, в 0,5 м от канала ТЭЦ-3	Узлы экологической напряженности (участки с признаками загрязнения)
III	г. Тверь, в 30–40 м от ограждения ТЭЦ-3	
IV	г. Тверь, Московское шоссе	

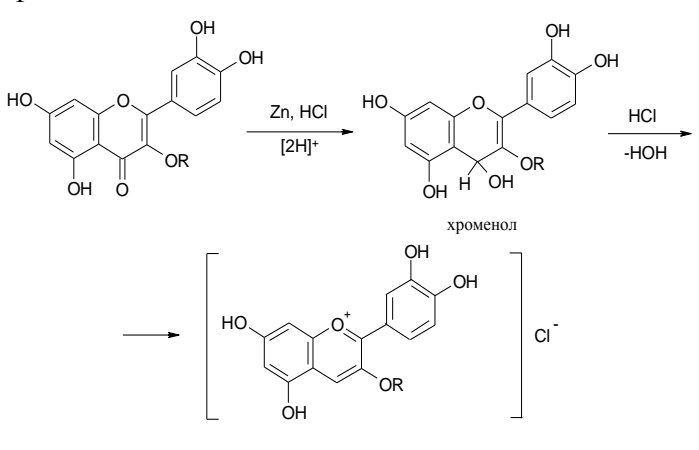
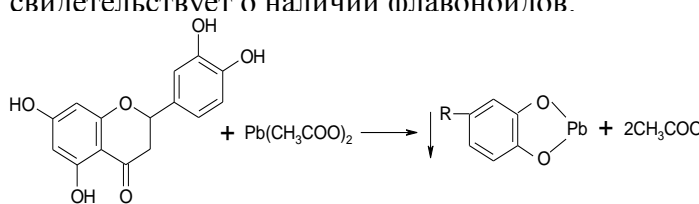
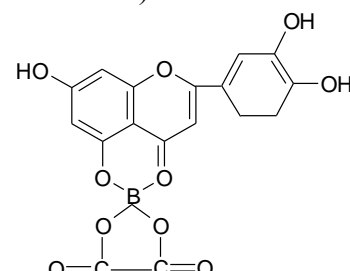
*ООПТ – особо охраняемая природная территория.

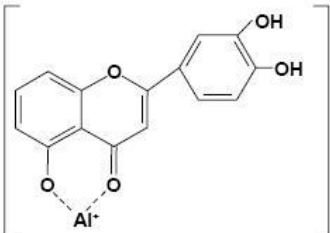
Наличие биологически активных веществ в корневище определяли с помощью качественных реакций. Для анализа дубильных веществ использовался водный экстракт из растительного сырья [5]. Обнаружение других фенольных соединений (кроме дубильных веществ) осуществляли с помощью 70% спиртового экстракта из сырья в соотношении 1:10 [6; 7].

Для определения присутствия дубильных веществ в исследуемых объектах использовали реакцию с 2–3 мл 1 % раствора желатина. При этом образуется белая взвесь от образовавшихся желатинтаннатов, которые растворяются при добавлении избытка желатина. В реакции с железо-аммонийными квасцами (ЖАК) в исследуемом растворе наблюдалось черно-синее окрашивание, свидетельствующее о наличии в извлечении *P. erecta* гидролизуемых дубильных веществ. Наличие конденсированных дубильных веществ определяется реакцией с бромной водой [7]. Также

были проведены качественные реакции на флавоноиды, результаты которых представлены в табл. 2.

Таблица 2. Результаты проведения качественных реакций в извлечении корневищ *Potentilla erecta*

Название реакции	Наблюдение
Реакции на дубильные вещества	
Реакция с раствором желатина [5]	Появляется муть, которая постепенно исчезает при добавлении избытка желатина
Реакция с 1% железоммонийными квасцами [5]	Появляется чёрно-синее окрашивание – гидролизуемые дубильные вещества
Реакция с бромной водой [5]	Конденсированные дубильные вещества сразу образуют желто-оранжевый осадок
Реакции на флавоноиды	
Цианидиновая проба [8]	<p>Наблюдается розовое окрашивание – наличие флавоноидов:</p>  <p style="text-align: center;">хроменол</p> <p style="text-align: center;">цианидин хлорид</p>
Реакция с раствором ацетата свинца [5]	<p>Появление жёлто-оранжевого окрашивания свидетельствует о наличии флавоноидов:</p> 
Борно-лимонная реакция [5]	<p>Наблюдается ярко-жёлтое окрашивание с жёлто-зелёной флуоресценцией (батохромный комплекс):</p> 
Реакция с 10% раствором карбоната натрия [7]	Оранжево-красное окрашивание дают флавоны, флаваноны, флавонолы и флавононолы

<p>Реакция с 5% раствором хлорида алюминия [4]</p>	<p>Образуются комплексные соединения, окрашенные в красный цвет – наличие флавоноидов:</p> 
--	---

Для УФ спектрального анализа готовили растворы исследуемых образцов в 70% этиловом спирте. Для этого брали точную навеску лекарственного сырья, прибавляли 70% этиловый спирт. Полученные жидкие извлечения отстаивали при температуре не выше +10°C в течение 2 суток, затем фильтровали [7; 8]. Запись УФ спектров водно-спиртовых экстрактов *P. erecta* проводилась на спектрофотометре «Specord M40» в кварцевых кюветах с толщиной поглощающего слоя 1 см. Идентификацию фенольных соединений осуществляли с помощью комплексообразования с 5 % раствором хлористого алюминия [5]. Полученные растворы также анализировали методом УФ спектроскопии.

Параллельно измеряли в 70% этиловом спирте оптическую плотность ряда таких стандартных образцов, как арбутин, рутин, галловая кислота, гидрохинон, резорцин, пирокатехин.

Для проведения исследований методом жидкостной хроматографии использовали систему Alliance 2695 с 2996 PDA (Waters 2998 Photodiode Array Detector; Waters e2695 Separations Module) с колонкой Nova-Pak C18 4µm 3,9x150 mm Column. В качестве подвижной фазы применяли смесь 30% ацетонитрила и 70% 10 mM H₃PO₄. Ацетонитрил и фосфорную кислоту смешивали в колбе в указанном соотношении, затем дегазировали в вакууме. Условия анализа для жидкостной хроматографии были следующие: скорость потока – 0,75 мл/мин; температура колонки – 25±3°C; детектирование проводилось при 280 нм; объем пробы, вводимой в хроматограф, – 10 мкл.

Для калибровки прибора готовили серию растворов разной концентрации для каждого компонента в отдельности (лютеолина, кофейной кислоты, кверцетина, арбутина, ликуразида, рутина, галловой кислоты, гидрохинона, резорцина, пирокатехина). Все растворы готовили на 70% этиловом спирте. Идентификацию компонентов в экстрактах проводили по времени удерживания с использованием компьютерной программы. Подготовка образцов к анализу заключалась в следующем: навеску образца заливали 70% спиртом, оставляли на 48 ч, затем фильтровали и полученный раствор закалывали непосредственно в хроматограф. Последующая компьютерная обработка результатов

хроматографического анализа проводилась с помощью программы «Empower».

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

УФ спектральный анализ

Поскольку фенольные соединения сильно поглощают в УФ области спектра, то при их анализе использован метод УФ спектроскопии. Установлено, что в УФ спектрах водных извлечений из сырья *P. erecta* присутствуют полосы поглощения с максимумом на длине волны $\lambda_{\max} = 276\text{--}279$ нм (рис. 1а). Для УФ спектров изучаемых образцов характерно незначительное смещение максимума полосы поглощения в пределах 2–3 нм, что, вероятно, связано с изменением строения вещества.

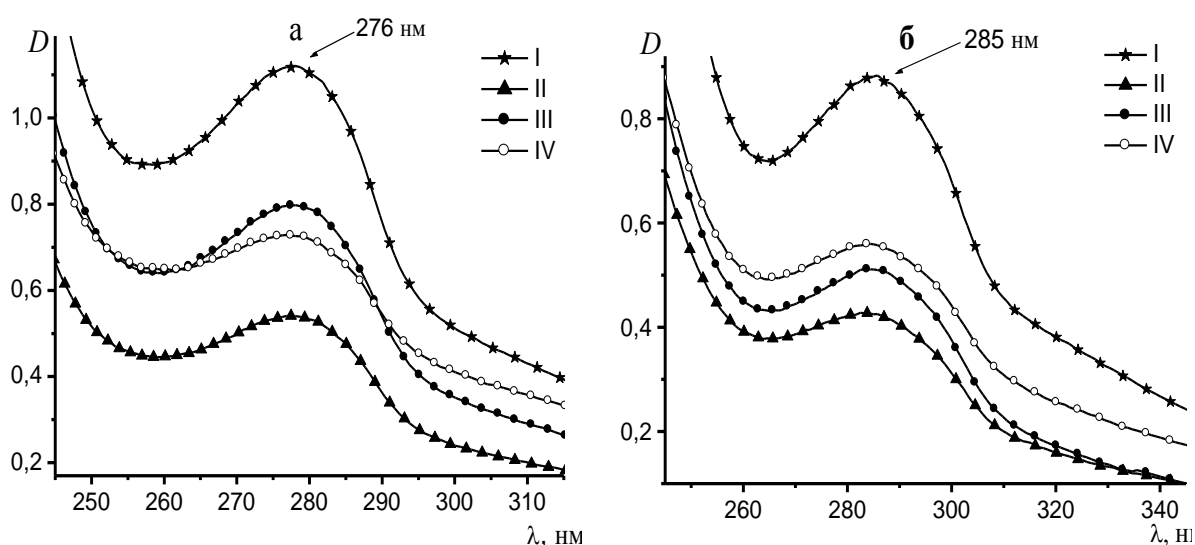


Рис. 1. УФ спектры водно-спиртовых извлечений корневищ *P. erecta* (а) и извлечений *P. erecta* с $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (б)

Величина оптической плотности (D) УФ полосы поглощения фенольных соединений в исследуемых извлечениях лапчатки существенно изменяется в зависимости от места сбора растений (табл. 3). Высокое значение D получено для образца I (из фоновой зоны), что свидетельствует о наибольшем содержании фенольных соединений. Для спектров образцов из мест обитания с признаками загрязнения (II, III, IV) характерна меньшая величина оптической плотности, т.е. фармакологическое значение данных извлечений не значительно (рис. 1,а).

Как известно [7], фенольные соединения при добавлении $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ образуют окрашенные комплексы, максимум полосы поглощения которых существенно сдвигается в область больших длин волн (283–285 нм) по сравнению с УФ полосой поглощения фенольных соединений в исходных экстрактах (табл. 3). Это свидетельствует о присутствии незамещённой оксигруппы в положении C_5 в молекулах флавонов, а также флавонолов с замещённой (обычно гликозидированной) C_3 -оксигруппой (рис. 1б).

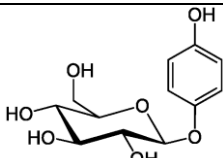
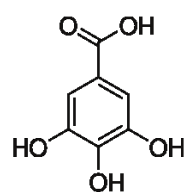
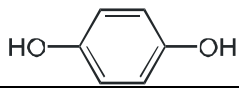
Таблица 3. Положение максимума и значение оптической плотности УФ полосы поглощения фенольных соединений *Potentilla erecta* и полученных комплексов с $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

№ образца экстракта	Водно-спиртовые экстракты		Водно-спиртовые экстракты с комплексом $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	
	Максимум поглощения, нм	D_{max} , см^{-1}	Максимум поглощения, нм	D_{max} , см^{-1}
I	276,9	1,12	285,7	0,88
II	276,9	0,54	283,1	0,43
III	278,1	0,80	284,4	0,51
IV	276,9	0,73	284,4	0,56

Ниже представлены результаты УФ спектрального анализа стандартных образцов фенольных соединений (PCO). Поскольку в исследуемых образцах присутствуют УФ полосы поглощения в области 250–290 нм, характерные для соединений фенольного ряда, можно сделать вывод о наличии в исследуемых извлечениях *P. erecta* флавоноидов (рутин), дубильных веществ (пирокатехин, гидрохинон), гликозидов (арбутин) и фенолкарбоновых кислот (галловая кислота), что согласуется с результатами метода жидкостной хроматографии.

Данные спектрофотометрического исследования растворов стандартных образцов способствуют последующей интерпретации полученных результатов и разработке оптимальной методики количественного анализа фенольных компонентов в исследуемом растительном сырье корневища лапчатки прямостоячей (табл. 4).

Таблица 4. Результаты спектрофотометрического определения растворов стандартных образцов (PCO)

Стандартные образцы (PCO)	Положение максимума полосы поглощения, нм	Химическое строение
Арбутин	221, 285	
Галловая кислота	260	
Гидрохинон	224, 293	
Пирокатехин	216, 278	

		<chem>Oc1ccc(O)cc1</chem>
Пирогаллол	264	<chem>Oc1c(O)cc(O)cc1</chem>
Резорцин	218, 275, 281	<chem>Oc1ccc(O)cc1</chem>
Рутин	257, 360	<chem>Oc1cc(O)c(O)c(O)c1O[C@@H]2[C@@H](O)[C@H](O)[C@@H](O)[C@H]2O</chem>

Хроматографический анализ

Экстракты, полученные из корневищ *P. erecta*, содержат следующие вещества фенольной природы, идентифицированные по времени удерживания: арбутин, гидрохинон, рутин (рис. 2 – 5).

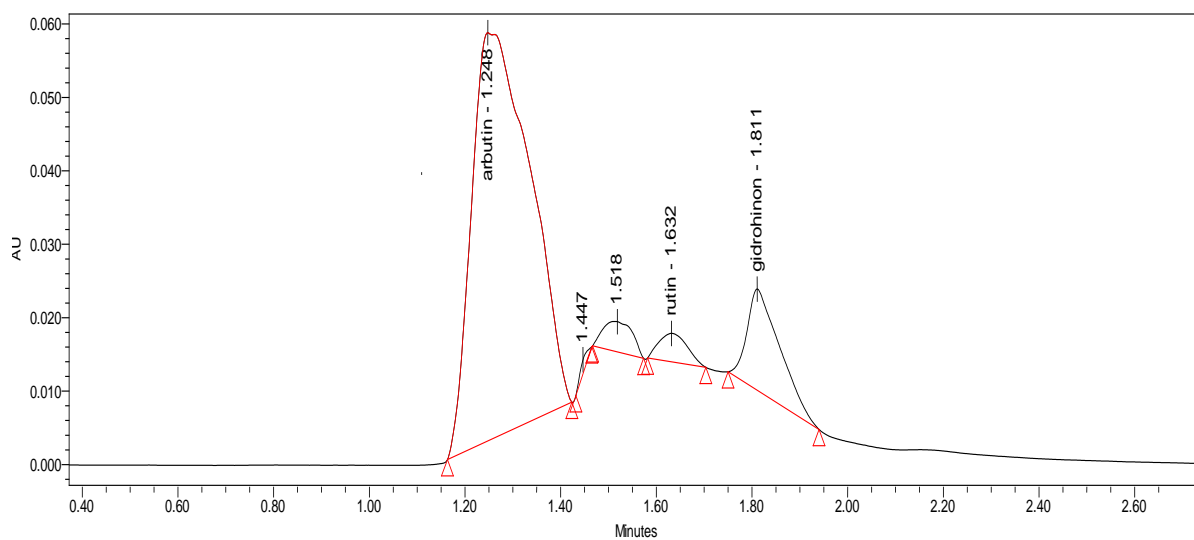


Рис. 2. Хроматограмма извлечения из корневища *P. erecta* (I)

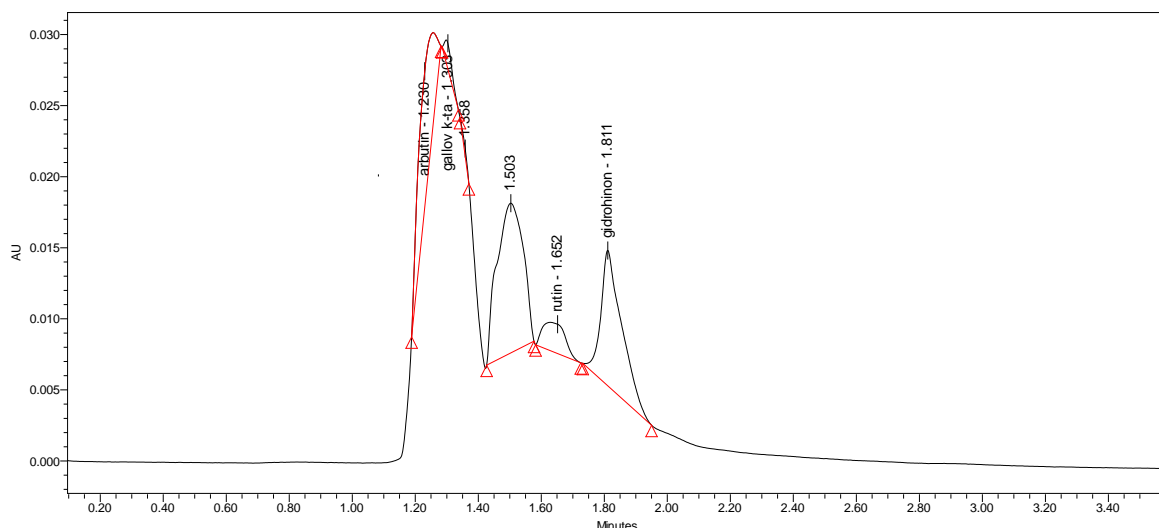


Рис. 3. Хроматограмма извлечения из корневища *P. erecta* (II)

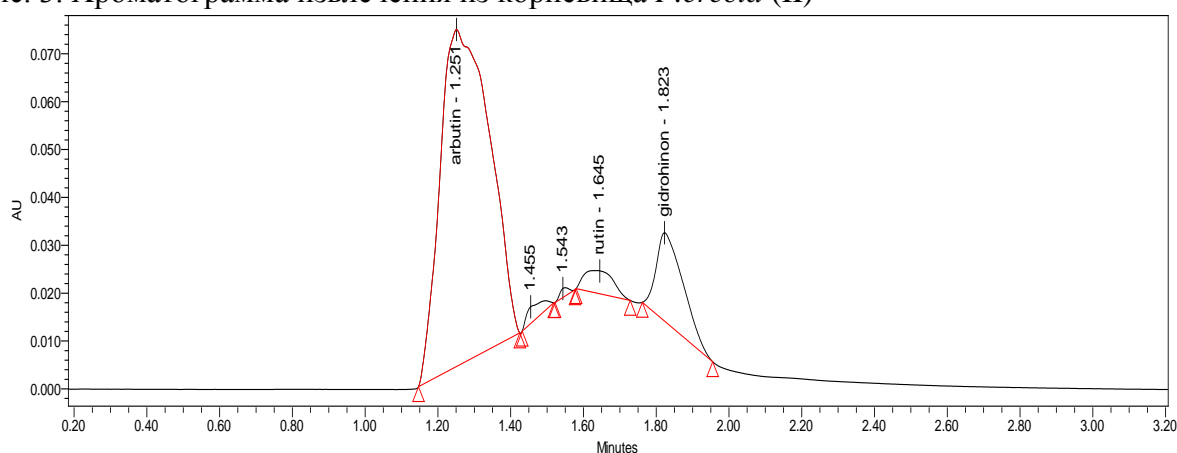


Рис. 4. Хроматограмма извлечения из корневища *P. erecta* (III)

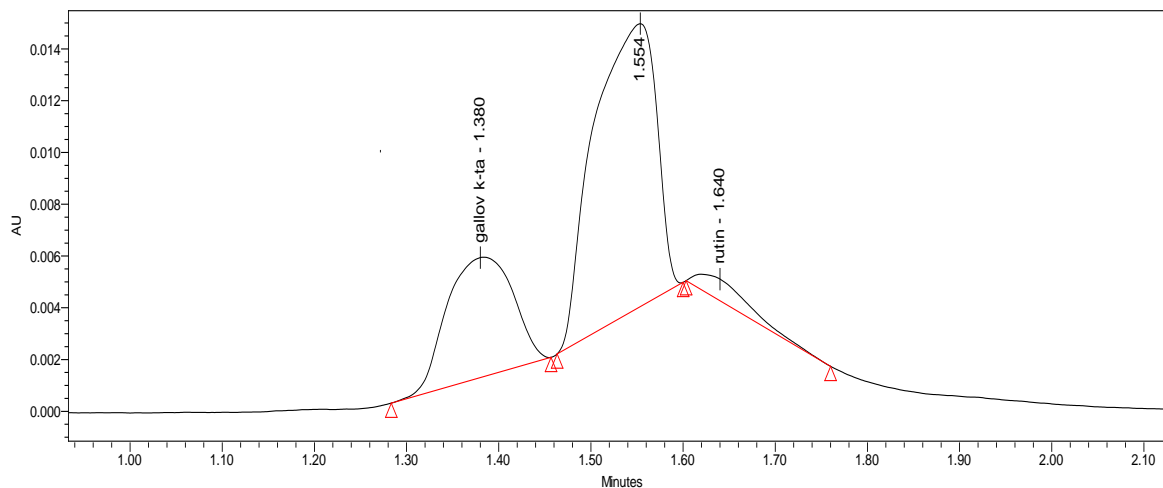


Рис. 5. Хроматограмма извлечения из корневища *P. erecta* (IV)

С помощью жидкостной хроматографии удалось подтвердить качественный фенольный состав веществ, а также получить представление о том, какие фенольные соединения доминируют в изучаемом сырье, что необходимо для последующей разработки их количественного определения. Удалось ориентировочно определить содержание фенольных

соединений в экстрактах в пересчете на преобладающий компонент – арбутин (в некоторых случаях на рутин). Результаты анализов и расчетов представлены на рис. 2 – 5 и в табл. 5.

Таблица 5. Содержание фенольных соединений в анализируемых экстрактах в пересчете на арбутин (или рутин)

Образец	Содержание фенольных соединений в экстракте в пересчете на арбутин, %	Содержание фенольных соединений в экстракте в пересчете на рутин, %
I	0,0014	-
II	0,0007	-
III	0,0022	-
IV	-	0,000035

Методами УФ спектроскопии установлено, что химический состав корневищ *P. erecta* и содержание фенольных соединений являются чувствительными к воздействию антропогенных факторов (в данном случае к загрязнению предприятием ТЭЦ-3 г. Твери и автотрассой Москва–С.-Петербург), что следует учитывать при сборе лекарственного сырья.

Методом жидкостной хроматографии идентифицированы вещества фенольной природы. Данные УФ спектроскопии и жидкостной хроматографии дополняют друг друга в изучении химического состава лекарственных растений, что может иметь широкое практическое значение в разработке метода экспресс-анализа сырья, поступающего на производство лекарственных препаратов.

Работа выполнена при поддержке гранта Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере по программе «Участник Молодежного Научно-инновационного Конкурса» («У.М.Н.И.К.») № проекта 140.08.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ильяшенко Н.В., Хижняк С.Д., Пахомов П.М. // Физико-химия полимеров. Тверь, 2010. Вып. 16. С. 266–273.
2. Ильяшенко Н.В., Ильяшенко В.Д., Дементьева С.М., Хижняк С.Д., Пахомов П.М. // Вестн. ТвГУ. Сер. Биология и экология. 2009. Вып. 13. С. 211–221.
3. Ильяшенко Н.В., Ильяшенко В.Д., Пахомов П.М. // Регионы в условиях неустойчивого развития: материалы Международной научно-практ. Конф. «Регионы в условиях неустойчивого развития» (Кострома – Шарья, 28–30 апреля 2010 г.): Т. 2 / сост. А. М. Базанков, И. Г. Криницын, А. П. Липаев. – Кострома, КГУ им. Н. А. Некрасова, 2010. С. 117–123.
4. European Pharmacopoeia. – 6th Edition/ Electronic version. V. 2. [Электронный ресурс]: <http://www.edqm.eu>.
5. Химический анализ лекарственных растений / под ред. Н.И. Гринкевич, Л.Н. Сафронич М., 1983.
6. Биохимия фенольных соединений / под ред. Харборна. М., 1968.
7. Запрометов М.Н. Основы биохимии фенольных соединений. М., 1974.
8. Бубенчикова В.Н., Кондратова Ю.А. // Башкирский химический журнал. 2008. Т. 15, № 2. С. 102–104.

3. СИНТЕЗ И ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

УДК 547. 551. 1: (678.5 + 541. 12)

Я. О. Межуев, Ю. В. Коршак, М. И. Штильман, А. И. Пискарева

Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева

МЕТОДЫ СИНТЕЗА ПОЛИАНИЛИНА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ

Рассмотрены методы осуществления окислительной полимеризации анилина и его производных, а также сополимеризации некоторых ароматических аминов.

Общепринято, что структура и свойства полианилина определяются методом его получения, поэтому разработка новых методов и оптимизация условий его синтеза являются принципиальными направлениями. Выделяют два основных метода синтеза полианилина – химический и электрохимический. Химический синтез осуществляется под действием таких окислителей, как персульфат аммония, персульфат калия, хлорат натрия, иодат калия, бихромат калия, перекись водорода, хлорид железа (III), соли серебра (I) и золота (III), а также соли церия (IV), например сульфат и нитрат церия [1–5]. В качестве реакционной среды, как правило, используют водные растворы минеральных кислот. Наибольшее применение нашли соляная, серная и муравьиная кислоты, однако синтез можно осуществить и в нейтральной среде, а также в неводных средах. При синтезе полианилина в кислых водных растворах образуется эмеральдиновая соль. Синтез эмеральдинового основания осуществляется обработкой избытком щелочи эмеральдиновой соли. Предполагается, что оптимальная температура проведения синтеза полианилина находится в пределах от 0 до 50 °С, продолжительность процесса может колебаться от 6 до 48 часов. Реакция синтеза полианилина экзотермическая и протекает с индукционным периодом [6–9]. Свойства полианилина, как и скорость его образования, сильно зависят от мольного соотношения окислитель/анилин в исходной реакционной смеси, оптимальное значение этого отношения составляет около 1,2. При большем избытке окислителя наблюдается снижение молекулярной массы за счет роста числа одновременно растущих цепей и наличия передачи цепи на окислитель, а также снижение выхода полимера, за счет окислительной деструкции. Недостаток окислителя ведет к снижению скорости реакции, а при большом недостатке и к существенному снижению молекулярной массы полианилина [10]. Получаемые полимерные продукты, как правило, имеют широкое ММР. Свойства полианилина практически не зависят от природы окислителя, хотя имеются некоторые особенности, связанные с использованием каждого из агентов. Так, например, скорость реакции становится значительной при окислении под действием перекиси водорода лишь в очень кислых средах, что, в свою очередь, может повлечь разрыв

C=N – связей, т.е. может наблюдаться частичная деструкция полимерного продукта в условиях синтеза. Использование бихромата калия приводит к полимерным продуктам, содержащим небольшое количество хрома. При использовании персульфата аммония при концентрациях кислоты выше 2 М наблюдается снижение электропроводимости получаемого полимера по сравнению с использованием иодата калия.

Наибольшее распространение в лабораторном синтезе полианилина получила окислительная система на основе персульфата аммония в солянокислой водной среде. Возможна окислительная полимеризация анилина под действием персульфата аммония и в нейтральной среде, сообщалось также об успешном синтезе полианилина в ацетонитриле и буферных системах [11].

Другим методом синтеза полианилина является электрохимическое окисление анилина. В большинстве случаев полимер получают из раствора анилина в 0,1М или 0,2М водной соляной кислоте, так как именно в этих условиях основным продуктом является полимер. Для изготовления электродов применяют следующие материалы: платину, железо, медь, цинк, свинец, палладий и различные виды углерода (графит, сажа и стекловидный углерод), а также некоторые полупроводниковые материалы.

Начало окисления наблюдается на платиновом электроде при потенциале 0,45–0,65 В. Особый интерес представляет механизм окисления анилина при электрохимическом синтезе, а именно первый акт окисления анилина. ЭПР спектроскопические исследования показывают, что природа образующегося в первичном акте интермедиата зависит от потенциала электрода. При 0,7 В (CuF₂/Cu) интермедиат парамагнитен, т.е. наблюдается одноэлектронный перенос, а при 1 В интермедиат диамагнитен и соответствует продукту двухэлектронного переноса. Свойства полимерного продукта сильно зависят от максимального значения анодного потенциала в условиях электрохимического синтеза.

В ранних работах, посвященных изучению электрохимического окисления анилина в водной серной кислоте в потенциостатическом режиме, был сделан вывод, что кинетика в начальный период реакции не является диффузионной, а также что имеет место индукционный период. Зависимость тока от времени указывает на автокатализ – приращение интенсивности окислительного процесса прямо пропорционально количеству электричества, прошедшего от начала электролиза через раствор, т.е. количеству образующихся продуктов [12; 13].

Синтез полианилина можно осуществить в потенциостатическом и гальваностатическом режимах. Следует отметить, что методы, использующие разные режимы, близки, так как по истечении некоторого переходного периода переменные величины (ток или потенциал соответственно) выходят на стационарное значение. Эти методы являются

наиболее простыми и в целом дают удовлетворительные результаты, однако существенным ограничением электрохимических методов является невозможность синтеза однородных и плотных пленок толщиной более 150 – 300 нм.

Существуют и другие методы синтеза полианилина, однако они имеют меньшее прикладное значение. Например, полимеризация анилина может быть осуществлена на поверхности раздела фаз. Полярная фаза представляет водный раствор хлористого железа в 0,1 М [14] водной серной кислоте, а неполярная органическая фаза – раствор анилина в смеси бензола и толуола. Полимер формируется на границе раздела этих фаз. Электрохимический синтез также удалось осуществить в двухфазной системе.

Миллард и Шеен [15; 16] разработали метод синтеза полианилина в газовой плазме. Этот метод с успехом может быть использован для окисления анилина и нескольких его производных. Основным достоинством этого метода, служит получение чрезвычайно чистого продукта, так как полимеризация проходит в отсутствие окислителя и растворителя. Недостатком такого подхода является высокая энергия плазмы, которая вызывает частичную деструкцию полимера в условиях синтеза.

Несмотря на широкий спектр возможных структур для полианилина в зависимости от условий его синтеза, очевидна необходимость детальных исследований полимеризации производных анилина. Варьирование заместителей в исходном мономере открывает возможность для осуществления целенаправленной регуляции свойств получаемых полимеров. Еще большие возможности предания необходимого комплекса свойств полиароматическим аминам открывает окислительная сополимеризация ароматических аминов.

Высокая скорость окислительной полимеризации анилина затрудняет возможность контролировать этот процесс, что приводит к нестабильности и неоднородности свойств полимерных продуктов. Малая растворимость полианилина в большинстве обычных растворителей приводит к гетерогенному течению полимеризации, а также к сложностям, связанным с его переработкой. Перечисленные аспекты вызвали интенсивные исследования полимеризации всевозможных производных анилина. Ряд работ был посвящен исследованию синтеза и свойств полимеров следующих производных анилина: N,N-диметиланилина, о-, п- и м- толуидинов, о-, м- и п-галогенанилинов, о-,м- и п-фенилендиаминов, м-аминобензолсульфокислоты, п-аминодифениламина, дифениламина, трифениламина, дифениламин -4-сульфоната, бензидина и нитроанилинов [17]. Полимеризация производных анилина может быть осуществлена как химическим, так и электрохимическим методом.

Для осуществления полимеризации химическими методами с успехом могут применяться окислительные системы на основе персульфата аммония, персульфата калия, бихромата калия и др. В качестве реакционной среды, как и в случае полимеризации незамещенного анилина целесообразно применять водные растворы соляной и серной кислот, а также муравьиную кислоту.

Исследования свойств полимеров, полученных окислительной полимеризацией производных анилина, показали, что большинство из них имеют электрическую проводимость меньшую, чем у полианилина, однако обладают повышенной растворимостью.

Сополимеризация ароматических аминов может быть осуществлена обработкой смеси ароматических аминов окислителем, при этом, как правило, образуются статистические сополимеры, если мономеры не слишком различаются по активности в прямом одноэлектронном переносе.

Механизм полимеризации мета- и пара-замещенных анилинов предполагается аналогичным механизму окисления анилина, а п-замещенные анилины полимеризуются с отрывом или миграцией заместителя. Механизм полимеризации ароматических диаминов до настоящего времени остается неясным, однако отмечается тот факт, что полимеры на основе бензидина и п-фенилендиамина имеют свойства диэлектриков. Так, в работе [18] была показана возможность сополимеризации о-фенилендиамина с анилином, приводящая к блочному полимеру (рис. 1).

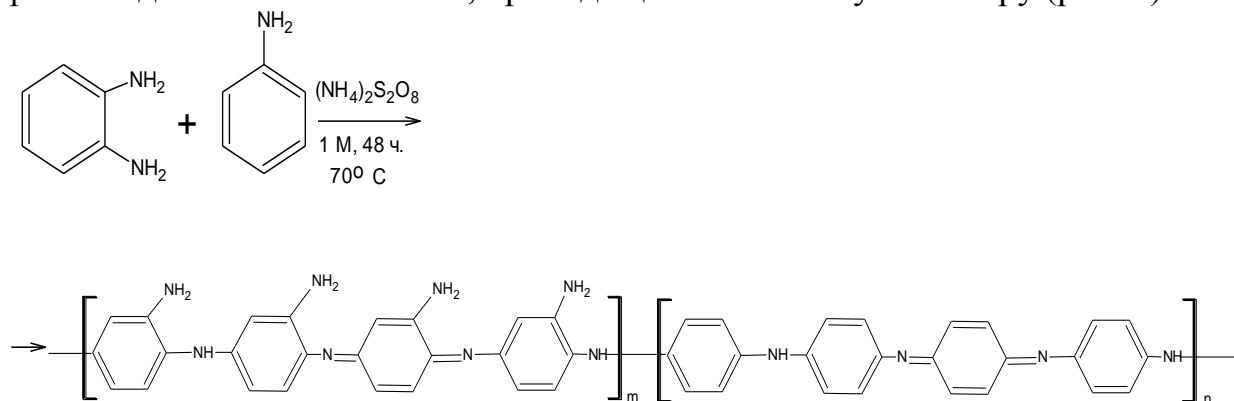


Рис.1. Сополимеризация о-фенилендиамина и анилина

Также методами УФ, ИК и ЯМР спектроскопии была охарактеризована структура поли(п-фенилендиамина), полученного окислительной полимеризацией п-фенилендиамина в кислой среде. Согласно данным работы [19] поли(п-фенилендиамин) представляет собой циклоцепной полисопряженный полимер (рис. 2).

В настоящее время полимеризация производных анилина интенсивно изучается как в направлении разработки методов синтеза материалов с новым комплексом свойств, так и в целях изучения фундаментальных закономерностей полимеризации ароматических аминов и ее механизма.

К настоящему времени имеется значительное разнообразие методов проведения окислительной полимеризации анилина и его производных, что позволяет варьировать свойства полимерных продуктов в широких пределах.

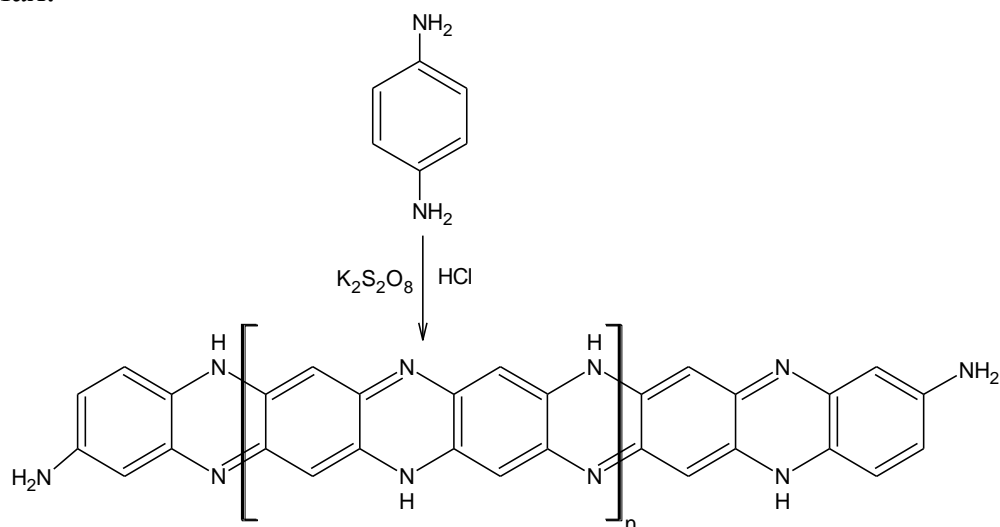


Рис. 2. Окислительная полимеризация п-фенилендиамина

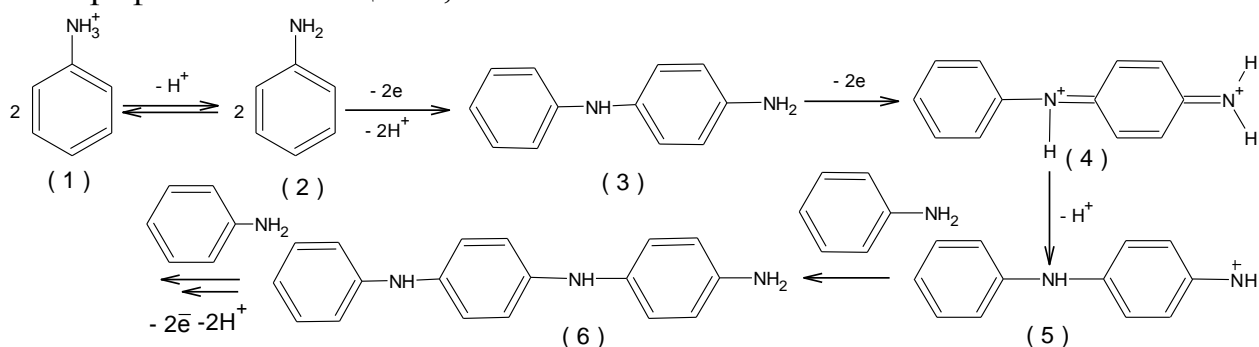
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hagivara T., Demura T., Iwata K. // Synth. Met. 1987. V. 18. P. 317.
2. Manohar S. K., MacDiarmid A. G. // Synth. Met. 1989. V. 29. P. 349.
3. Pron A., Genoud F., Menardo C., Nechtschein M. // Synth. Met. 1988. V. 24. P. 193.
4. Inoue M., Navarro R. E., Inoue M.B. // Synth. Met. 1989. V. 30. P. 199.
5. Матнищян А. А., Ахназарян Т. Л. // Высокомолек. соед. Серия А. 2004. Т. 46, № 12. С. 2004.
6. Morales G. M., Miras M. C., Barbero C. // Synth. Met. 1999. V. 101. P. 686.
7. Pud A.A., Rogalsky G.S. // Synth. Met. 1999. V. 99. P. 175 – 179.
8. Yu L.M., Booroden M.S. // J. Polym. Sci., Polym. 1987. V. 10. P. 2931.
9. Desilvestro J., Scheifele W. // J. Mater. Chem. 1993. V. 3. P. 263 – 265.
10. Yang S.M., Chen J.T. // Synth. Met. 1995. V. 69. P. 153 – 154.
11. Genies E.M., Boyle A., Lapkowsky M., Tsintavis C. // Synth. Met. 1990. V. 36. P. 139 – 182.
12. Хомутов Н. Е., Горбачев С. В. // Журн. физ. Химии. 1950. Т. 24, № 9. С. 1101.
13. Хомутов Н. Е. // Журн. физ. Химии. 1951. Т. 25, № 5. С. 607.
14. Nayak B., Bhakta R. C. // J. Appl. Electrochem. 1983. V. 13. P. 105 – 110.
15. Millard M. Techniques and Application of Plasma Chemistry. New York, 1974. Ch. 5.
16. Shen M. Plasma Chemistry of polymers. New York, 1976.
17. Е Тун Наинг // Дис. ... канд. хим. наук. М., 2007.
18. Xin – Gui Li, Hai – Yan Wang, Mei – Rong Huang // Macromol. 2007. V. 49. P. 1489 – 1496.
19. Li, Mei – Rong, Huang, Run – Feng, Yi Jin, Yu – Liang Yang // J. App. Pol. Sci. 2001. V. 81. P. 3107 – 3116.

МЕХАНИЗМ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АРОМАТИЧЕСКИХ АМИНОВ

Критически рассмотрены различные широко обсуждаемые в литературе механизмы окислительной полимеризации ароматических аминов.

Исследование механизма и кинетических закономерностей окислительной полимеризации анилина остается актуальной проблемой теории окислительной полимеризации. Полианилин находит применение в молекулярной электронике, а также для изготовления сенсорных систем, причем его физические свойства зависят от микроструктуры цепи, которая определяется условиями синтеза. Несмотря на значительный прогресс в области изучения механизма полимеризации ароматических аминов, включая анилин, в литературе не существует единой точки зрения на механизм их полимеризации, причем они часто находятся в противоречии друг с другом [1; 2; 3]. Так, в работе [1] был рассмотрен механизм окислительной полимеризации анилина, включающий окисление анилина (2) до *p*-аминодифениламина (3). Последующее окисление *p*-амино-дифениламина приводит к образованию протонированной формы *N*-фенил-1,4-бензохинондиимина (4), депротонирование которого приводит к образованию нитрениевого катиона (5), который далее взаимодействует с анилином по механизму ароматического электрофильного замещения, как показано ниже на схеме:



Данный механизм вызывает вопросы, так как *N*-незамещенные хинондиимины неустойчивы в кислых водных растворах [4]. Также в кислой среде почти весь анилин протонирован, а катион фениламмония не активен в реакциях электрофильного замещения с участием слабых электрофилов, кроме того процесс окислительной полимеризации анилина сопровождается выделением протонов в реакционную среду, что должно приводить к уменьшению концентрации непротонированного анилина и скорости реакции во времени. Однако общеизвестно, что окислительная полимеризация анилина, напротив, является автокаталитическим процессом [1; 2]. Наличие

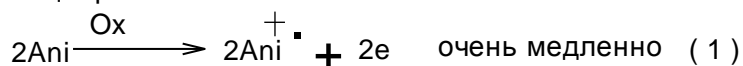
автоускорения при окислительной полимеризации анилина ученые объясняют увеличением склонности к окислению в ряду мономер<димер<тример<...< олигомер и переходом процесса от исчерпания анилина путем его окисления с образованием димера к росту цепи путем электрофильного замещения (схема), протекающему, как предполагается, с большей скоростью. Очевидно, что предложенная схема предполагает образование малых количеств димера, а значит – наличие короткого индукционного периода, что находится в противоречии с экспериментом [2].

Также известно, что ароматические диамины более активны в реакциях электрофильного замещения по сравнению с анилином, что неизбежно должно приводить к разветвлению цепи и последующей сшивке путем электрофильной атаки активным центром растущей цепи по аминокбензойным фрагментам низших олигомеров уже на ранних стадиях процесса полимеризации, что находится в противоречии с экспериментом. В работе [5] сообщается, что гомополимеризация м-нитроанилина в условиях окисления пероксидисульфатом аммония не наблюдается, однако добавление 15 % (мол.) анилина в реакционную систему позволяет осуществить сополимеризацию. Участие м-нитроанилина в окислительной сополимеризации с анилином явно противоречит рассмотренному механизму, так как м-нитроанилин малоактивен по отношению к большинству электрофилов в условиях, близких к нормальным.

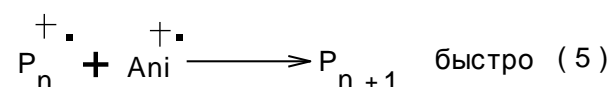
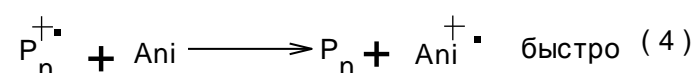
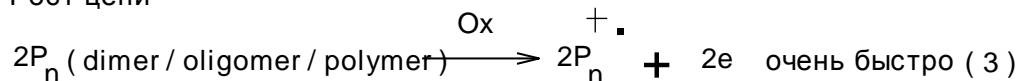
Таким образом, отождествление стадии роста цепи в условиях окислительной полимеризации анилина с актом электрофильного замещения приводит к ряду противоречий с экспериментальными фактами, что ставит под сомнение справедливость рассмотренной схемы.

Альтернативный механизм окислительной полимеризации анилина, предложенный в работе [2], предполагает быстрый одноэлектронный перенос с молекулы мономера на катион-радикалы n-меров анилина с образованием n-меров и катион-радикалов мономера (стадия 4), как показано ниже на схеме:

Инициирование



Рост цепи



Этот процесс маловероятен, так как устойчивость катион-радикалов n-меров анилина существенно выше, чем катион-радикалов мономера, что

согласуется с увеличением скорости одноэлектронного переноса на окислитель при переходе от анилина к его олигомерам, отмеченным в работе [1]. Таким образом, данный механизм предполагает наличие автокатализа, но не объясняет, каким образом n-меры анилина участвуют в формировании активного центра мономера.

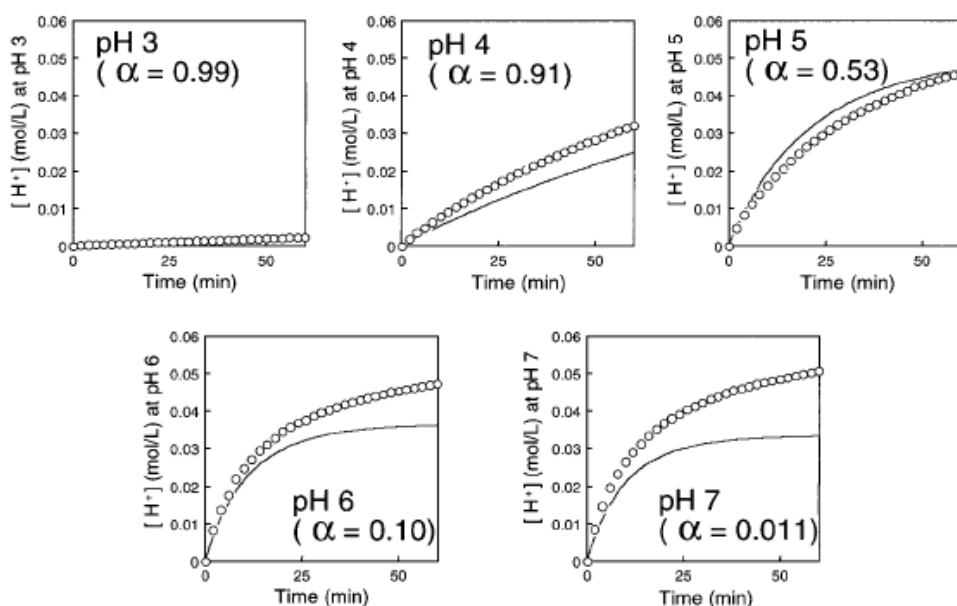
В работе [3] была исследована окислительная полимеризация 3,5-ксилидина в водной среде в присутствии персульфата аммония в качестве окислителя. Реакцию проводили в условиях постоянного рН с добавлением требуемого количества водного раствора КОН. Так как в ходе реакции выделяются протоны, то зависимость объема раствора щелочи известной концентрации от времени позволяет контролировать реакцию. На основании стехиометрии окислительной полимеризации 3,5-ксилидина, допуская второй общий порядок реакции, была построена кинетическая модель процесса

$$d[H^+]/dt = (1-\alpha)k[Xy][Ox], \quad (1)$$

$$[Xy] = [Xy]_0 - [H^+], \quad (2)$$

$$[Ox] = [Ox]_0 - [H^+]/2, \quad (3)$$

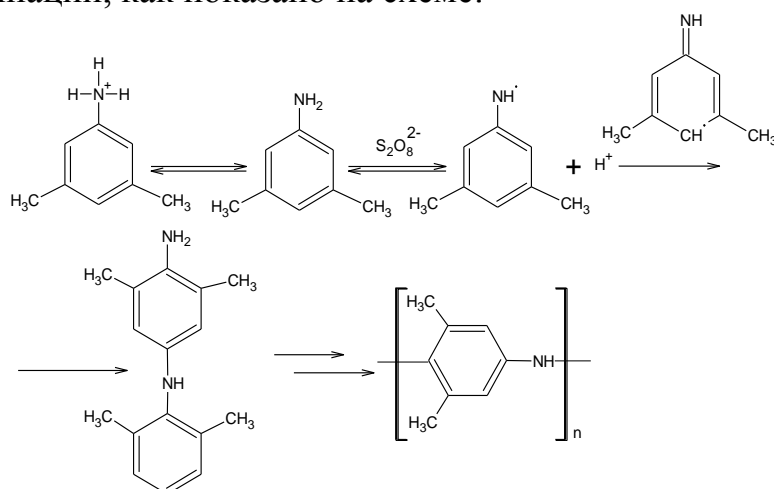
где $[H^+]$ – текущая концентрация протонов, α – степень протонирования (ионизации) 3,5-ксилидина, k – константа скорости, $[Xy]$ – концентрация 3,5-ксилидина, $[Ox]$ – концентрация окислителя.



Зависимости концентрации выделяющихся протонов в условиях окислительной полимеризации 3,5-ксилидина

Экспериментальные зависимости концентрации протонов, выделяющихся при полимеризации 3,5-ксилидина и их сопоставление с теоретическими кривыми, полученными на основании уравнений (1) – (3) при различных значениях рН исходной реакционной смеси приведены на рисунке. Представленные кинетические кривые свидетельствуют об

увеличении скорости окислительной полимеризации 3,5-ксилидина с ростом pH реакционной системы, что связано с уменьшением степени протонирования мономера и свидетельствует об участии в реакции только непротонированной формы 3,5-ксилидина. На основании полученных данных был предложен возможный механизм окислительной полимеризации 3,5-ксилидина, включающий радикализацию мономера под действием пероксидисульфат-иона и дальнейший рост цепи по механизму полирекомбинации, как показано на схеме:



Радикализация ароматических аминов при взаимодействии с персульфатом аммония маловероятна ввиду их ярко выраженной восстановительной активности, а также противоречит экспериментально установленному порядку изменения реакционной способности. Если допустить образование на первой стадии радикалов, стабилизируемых мезомерными эффектами любого знака, то необходимо принять, что скорость полимеризации донорных и акцепторных аминов будет сопоставима, а скорость полимеризации анилина будет наименьшей из всех ароматических аминов, что находится в очевидном противоречии с экспериментальными данными.

Вместе с тем рассмотренный механизм не объясняет автокатализа, наблюдающегося в условиях окислительной полимеризации ароматических аминов, а кинетическая модель, полученная на его основе, систематически занижает скорость окислительной полимеризации 3,5-ксилидина в области высоких конверсий. Таким образом, ни один из рассмотренных механизмов окислительной полимеризации ароматических аминов всесторонне не описывает экспериментально установленных закономерностей этого сложного многостадийного процесса.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yen Wei, Xun Tang, Yan Sun // J. Polymer. Sci. 1989. V. 27. P. 2385 – 2396.
2. Ida May, Majda Zigon // J. Polymer. Sci. 2001. V. 39. P. 2471 – 2481.
3. Minami H., Okubo M., Murakami K., Hirano S. // J. Polymer Sci. Part A. 2000. V.38. P.4238.
4. Karrer P. Lehrbuch der organischen chemie. Stuttgart, 1959.
5. Ando R.A. et al. // Spectrochimica Acta, Part A. 2008. V. 69. P. 319 – 326.

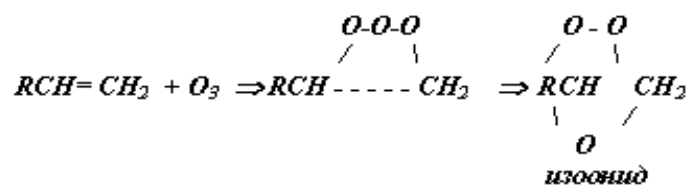
Е. В. Киселёва¹, И. Н. Мешкова¹, А. Н. Щеголихин²¹ Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, г. Москва² Институт биохимической физики им. Н. М. Эмануэля РАН, г. Москва

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ОЗОНИРОВАНИЯ ДВОЙНЫХ С=C СВЯЗЕЙ В КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОЛЕФИНОВ

Разработанный в ИХФ РАН метод озонирования низкомолекулярных и высокомолекулярных органических соединений применён в каталитической полимеризации олефинов для определения молекулярной массы полиолефинов, установления состава и структуры сополимеров на основе этилена (пропилена) и циклического сомономера 5-этилиден-2-норборнена, а также для введения полярных групп в структуру полиолефиновой цепи в постполимеризационных, полимер-аналогичных превращениях.

В 1969–1972 гг. в институте химической физики РАН был разработан и внедрен в практику не имевший аналогов за рубежом метод озонирования для измерения концентрации двойных связей в различных низкомолекулярных и высокомолекулярных органических соединениях [1]. Инструментальное оформление данного метода представлено в виде компактного аналитического прибора широкого спектра действия «Анализатор двойных связей» («АДС») [2]. Принцип действия основан на способности ненасыщенных органических соединений присоединять озон по месту расположения двойной связи (по стехиометрии – одна молекула озона на одну двойную связь) (схема 1) [3].

Схема 1. Озонирование двойной С=C связи



Константа скорости реакции взаимодействия озона с двойными связями какого-либо соединения на несколько порядков превышает константы скоростей с другими функциональными группами, обеспечивая таким образом высокую селективность анализа. Метод обладает высокой чувствительностью (пороговая чувствительность 10^{-11} молей двойных связей), точностью $\pm 1\%$ и быстрым действием (0,5–5 мин на одно определение). «АДС» успешно применяется для исследования структуры полимерных материалов в растворах, порошках (средний размер частиц 0.1–0.2 мкм и менее) и тонких (до 20 мкм) пленках.

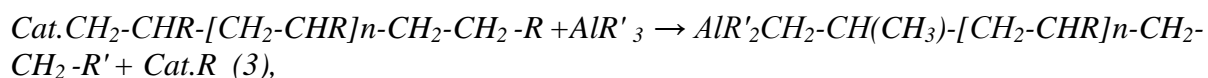
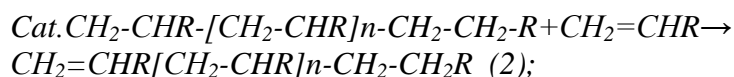
В данной работе метод озонирования был использован для определения молекулярной массы полиолефинов при изучении реакций ограничения роста полимерной цепи, установления состава и структуры

сополимеров этилена (пропилена) с циклическим сомономером и для введения полярных групп в структуру полиолефиновой цепи в реакции озонирования боковых этилиденных групп этилен/5-этилиден-2-норборнен сополимеров.

Определение молекулярной массы полиолефинов.

В полимеризации пропилена с металлоценовыми катализаторами главными реакциями, которыми контролируется длина полимерной цепи, являются передача цепи путем β -H элиминирования на Zr в металлоценовом комплексе (1) и на координированный мономер (2). В определённых условиях полимеризации может иметь место также передача цепи на алюминийорганический сокатализатор (3) [4].

Схема 2. Реакции ограничения роста полимерной цепи в процессе полимеризации олефинов



где $R=H$ или CH_3 , $R'=C_2H_5$, C_4H_9 .

Первые два процесса приводят к образованию в полипропиленовой цепи концевых винилиденных групп. Методом озонирования в образцах ПП, синтезированных с нанесёнными на цеолит *анса*-цирконоценовыми катализаторами ((NaZSM-5) H_2O)/AlMe₃/rac-C₂H₄(Ind)₂ZrCl₂ (I) и ((NaZSM-5) H_2O)/AlMe₃/rac-[1-(9- η^5 -Flu)-2-(5,6-cyclopenta-2-Me-1- η^5 -Ind) C₂H₄]ZrCl₂ (II), определена концентрация концевых винилиденных групп и рассчитаны среднечисленная молекулярная масса полипропилена ($M_{c=c}$) и степень полимеризации полипропилена ($P_{c=c}$). Получены зависимости $P_{c=c}$ от концентрации пропилена. Построенные в обратных координатах, такие зависимости носят линейный характер в широкой области концентраций мономера – от 0,26 до 10,00 моль/л C₃H₆. Это означает, что в полимеризации с нанесёнными *анса*-цирконоценовыми катализаторами из трёх возможных механизмов ограничения роста цепи β -H передача на металл, β -H передача на мономер являются предпочтительными.

Выражение для средней степени полимеризации имеет вид

$$P_{c=c} = K_p[C^*][M]/(K_{tMt}[C^*] + K_{tM}[C^*][M]),$$

где K_p – константа скорости роста цепи, K_{tMt} и K_{tM} – константы β -H передачи на металл и мономер после первичного внедрения пропилена, $[C^*]$ – концентрация центров роста и $[M]$ – концентрация мономера.

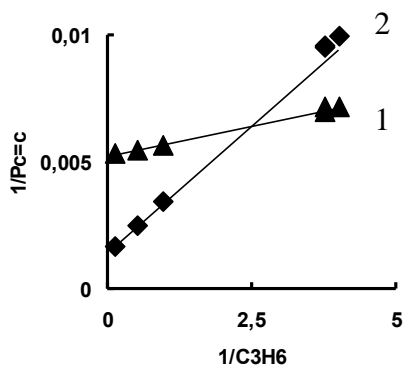


Рис. 1. Зависимость среднечисленной степени полимеризации ПП от концентрации мономера. Катализатор : I (1) и II (2), 40⁰С, [Zr]=1.3 и 2.6μмоль, Al/Zr= 4500 и 3000

Установление состава сополимеров этилена (пропилена) с 5-этилиден-2-норборненом методом озонирования боковых этилиденных групп.

Создание функционализированных полиолефинов непосредственно в полимеризационном процессе до последнего времени было связано со значительными трудностями. В присутствии традиционных катализаторов Циглера–Натта скорость сополимеризации этилена и пропилена с полярными и циклическими мономерами была невысока вследствие отравления активных центров этими мономерами, а также из-за низкой скорости их вхождения в сополимерную цепь. Наиболее подходящими для синтеза полиолефинов с полярными группами оказались цирконоценовые катализаторы. Введение полярных групп в полиолефиновую цепь осуществляется либо одностадийной сополимеризацией олефина с мономером, содержащим полярные группы, либо сополимеризацией олефина с мономерами, обладающими реакционными группами, которые могут участвовать в постполимеризационных полимераналогичных превращениях, приводящих к функционализации полиолефинов.

В настоящей работе для получения новых полимерных материалов, сочетающих высокую температуру стеклования и оптическую прозрачность со способностью к постполимеризационным полимераналогичным превращениям, проводилась сополимеризация этилена (пропилена) с циклическим сомономером 5-этилиден-2-норборненом (ЭН), а озонированием боковых С=СН-СН₃-групп сополимеров в структуру полиолефиновой цепи вводились полярные группы.

Была определена концентрация двойных связей в сополимерах этилен (пропилен)/ЭН, синтезированных с анса-цирконоценовыми системами. Полученные результаты были сопоставлены с данными по содержанию ЭН в сополимерах, найденными из выхода сополимерного продукта и расхода этилена (пропилена) на сополимеризацию (таблица). Применение метода озонирования позволило установить, что в сополимеризации этилена и ЭН с исследованными каталитическими системами образуются сополимеры, в которых каждое звено циклического сомономера содержит боковые ненасыщенные группы. Это означало, что в сополимеризации этилена (пропилена) и ЭН имеет место региоселективное

внедрение эндоциклической двойной связи, этилиденная двойная связь ЭН остается при этом незатронутой (схема 3).

Содержание ЭН и С=C связей в олефин/ЭН сополимерах

Сономер	[ЭН] в сополимере, моль/г	[С=C] в сополимере, моль/г
Этилен	0.0042	0.0044
	0.0057	0.0050
	0.0069	0.0067
Пропилен	0.0062	0.0060

Схема 3. Сополимеризация этилена и 5-этилиден-2-норборнена с металлоценовым катализатором (МЦ):



Введение полярных групп в полиолефиновую цепь реакцией озонлиза боковых этилиденных групп сополимеров этилен/ЭН.

Использование реакции озонлиза в постполимеризационных полимераналогичных превращениях сополимеров олефинов с замещенными норборненами – один из путей получения полиолефинов с полярными группами. Проведено озонирование боковых этилиденных групп сополимеров этилен/ЭН.

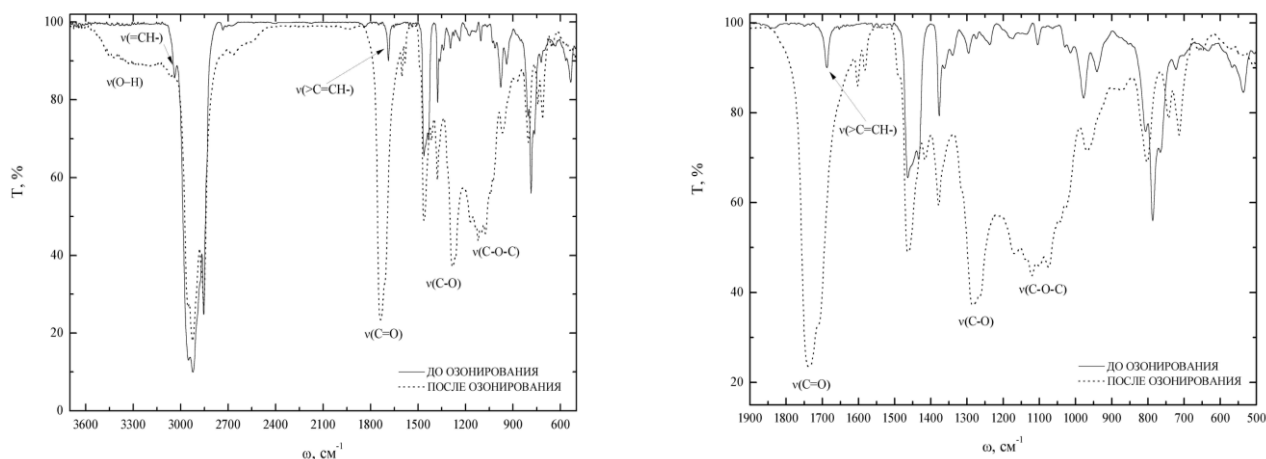
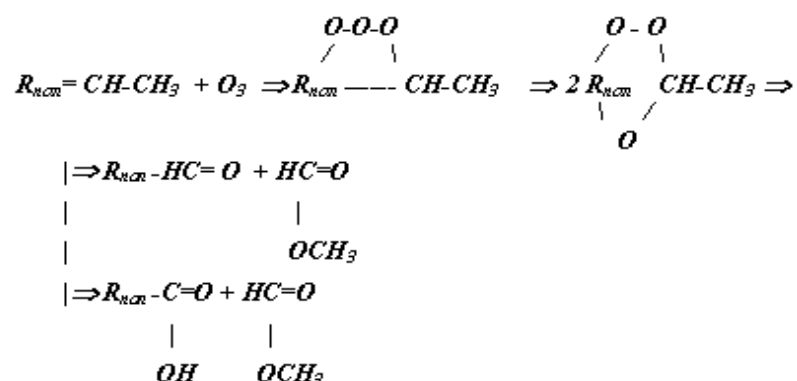


Рис. 2. ИК и КР спектры этилен/ЭН сополимеров до и после озонирования

После озонлиза в ИК и КР спектрах сополимеров исчезают полосы поглощения, характерные для этилиденной группы (3038, 1637 и 808 см⁻¹ [5; 6]), и появляются полосы, которые принадлежат колебаниям карбоксильной, альдегидной и кетонным группам [7].

Схема 4. Образование и распад озонидов-продуктов реакции боковых этилидендовых групп этилене/ЭН сополимеров



Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (№ 08-03-01026а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бражников Е.М., Лисицын Д.М. и др. // А.с.257125 СССР1968//Б.И.№35.1969.
2. Бражников Е.М., Кринский И.В. и др. // А.с. 361430 СССР, 1970.
3. Разумовский С.Д., Лисицын Д.М. // Высокомолек. соед. 2008.Т. 50А, №12. С. 2069.
4. Dietrich Ul., Hackmann M., Rieger B., Klinga M., Leskela M. // J. Am. Chem. Soc. 1999. V. 121, № 18. P. 4353.
5. Kaminsky W., Miri M. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1985. V. 23, № 8. P. 2151.
6. Цыбина В.А., Коробова Л.М., Лифшиц И.А., Новикова Н.Н., Нельсон К.В. // Журн. прикл. спектроскопии. 1972. Т. 17, № 6. С. 1048.
7. Colthup N.B., Daly L.H. Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy. Boston, 1990. P. 547.

УДК 541.182.416.+678.02:66.095.214

Р. С. Арутюнян, Дж. Д. Григорян

Ереванский государственный университет

О МЕХАНИЗМЕ СШИВАНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ ЦЕПЕЙ ЧЕРЕЗ МОЛЕКУЛЫ ДИМЕТИЛАМИНОЭТИЛМЕТАКРИЛАТА

Сопоставлением молекулярных характеристик полихлоропрена и полистирола, полученных в присутствии малых добавок диметиламиноэтилметакрилата (ДМАЭМА), а также полидиметиламиноэтилметакрилата, предложен механизм сшивки полимерных цепей.

Нами было показано, что малые добавки ДМАЭМА улучшают физико-механические свойства и термостабильность полихлоропрена [1;2]. Причем установлено, что ДМАЭМА является многофункциональным мономером и, в частности, обладает сшивающей способностью по отношению к макромолекулам полихлоропрена. Однако некоторые вопросы механизма комплексного действия ДМАЭМА на процесс полимеризации недостаточно освещены. Поэтому мы нашли целесообразным изучить влияние ДМАЭМА на процесс полимеризации стирола в эмульсиях в анаэробных условиях и выяснить сшивающую способность ДМАЭМА. Полимеризация хлоропрена была проведена на воздухе [1; 2].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Кинетические исследования проводились dilatометрическим методом [3], соотношение объема фаз $V_{\text{вода}} : V_{\text{орг.}} = 2 : 1$. В качестве инициаторов применялись водорастворимый персульфат калия (ПК) и маслорастворимый динитрил азоизомаляной кислоты (ДАК). Эмульгатором служит пентадецилсульфонат натрия (ПДСН). Характеристики ПК, ДАК, стирола, ДМАЭМА и ПДСН приведены в [3; 4].

При определении СММ полистирола были использованы метод вязкого течения разбавленных растворов полистирола и вискозиметр типа Уббеллоде [5]. СММ полистирола рассчитывалась по формуле [6]:

$$[\eta] = 1.23 \cdot 10^{-4} (\text{СММ})^{0.74}.$$

Распределение ДМАЭМА по фазам изучалось методом кислотно-основного титрования.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В первой серии опытов в качестве инициатора использован ПК, который с ДМАЭМА составляет иницирующую систему [7]. Установлено, что с увеличением концентрации ПК и ДМАЭМА скорость полимеризации (W_p) растет и после определенной концентрации стремится к «запределиванию». Аналогичная картина получена при эмульсионной

полимеризации (ЭП) стирола в присутствии других третичных аминов (инициатор ПК) [8]. Причем характер изменения СММ антибатен изменению W_p (рис. 1 и 2).

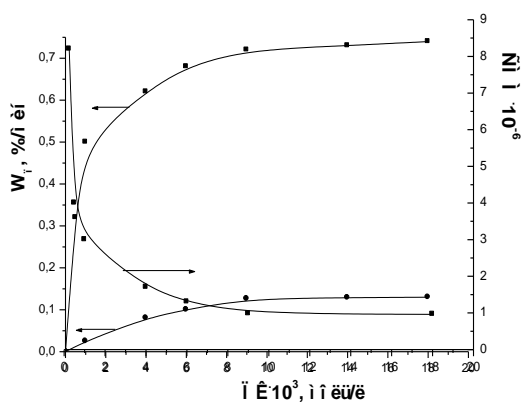


Рис. 1. Кривые зависимости W_p стирола (1) и СММ полистирола (2) от концентрации ПК. $T = 303 \text{ K}$, $[\text{ДМАЭМА}] = 0.1 \text{ моль/л}$, $[\text{ПДСН}] = 6.4 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$

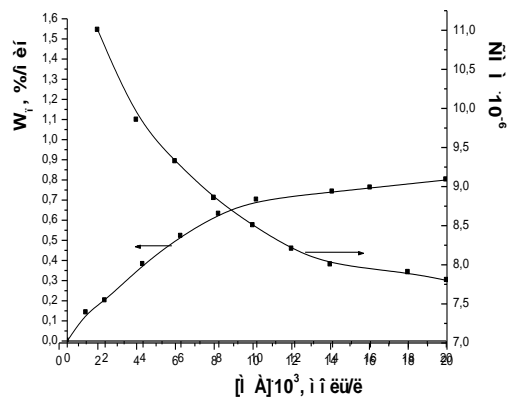


Рис. 2. Кривые зависимости W_p стирола (1) и СММ полистирола (2) от концентрации ДМАЭМА. $T = 303 \text{ K}$, $[\text{ПК}] = 2 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$, $[\text{ПДСН}] = 6.4 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$

Увеличение скорости полимеризации стирола с ростом концентрации ДМАЭМА, по-видимому, связано как с актом иницирования цепи, так как ДМАЭМА является третичным амином [8]



так и с понижением межфазного натяжения и увеличением стабильности исходной эмульсии в присутствии ДМАЭМА (таблица) Известно [9], что понижение межфазного натяжения и увеличение стабильности эмульсионной системы в конечном счете приводят к росту скорости ЭП. Однако ДМАЭМА участвует и в других актах полимеризации:

1. Рост цепи



где M – молекула стирола, а M_1 – ДМАЭМА.

2. Передача цепи. Как третичный амин ДМАЭМА является передатчиком цепи



3. Обрыв цепи:



Участие ДМАЭМА в актах (2) и (3) приводит к уменьшению СММ полистирола (рис. 1 и 2). В случае полихлоропрена превалирует акт сшивания цепей и поэтому с ростом концентрации ДМАЭМА СММ полихлоропрена увеличивается [1; 2]. Несмотря на то что ДМАЭМА

водорастворимый, его переход из водной фазы в органическую обеспечивает его участие в различных реакциях, протекающих в органической фазе. Наши исследования показали, что примерно 60% ДМАЭМА переходят в органическую фазу. В присутствии ПДСН эта цифра увеличивается.

Из температурной зависимости W_n определена энергия активации $E_{акт.}$ этого процесса, равная 65,3 КДж/моль, что намного меньше значения $E_{акт.}$ для ЭП стирола в отсутствие ДМАЭМА ($E_{акт.} = 86,0$ КДж/моль).

Чтобы выявить роль иницирующей системы ПК + ДМАЭМА в качестве инициатора применялся ДАК, так как известно, что ДАК не взаимодействует с аминами[10]. Методом ингибитора нами установлено, что ДМАЭМА также не взаимодействует с ДАК. Естественно, что в этом случае увеличение W_n с ростом концентрации ДМАЭМА (рис. 3) не обусловлено актом иницирования.

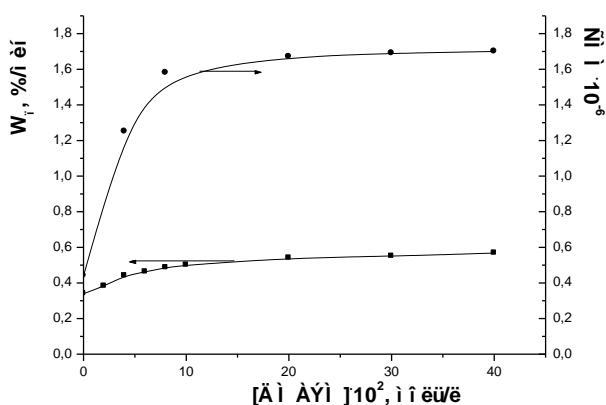


Рис. 3. Кривые зависимости W_n стирола (1) и СММ полистирола (2) от концентрации ДМАЭМА. $T = 303$. $[ДАК] = 3.6 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $[ПДСН] = 6.4 \cdot 10^{-2}$ моль/л

увеличивается и СММ. Сопоставление данных рис. 1–3 приводит к выводу, что уменьшение СММ с увеличением концентрации ПК и ДМАЭМА во многом обусловлено актом иницирования. Интенсивное радикалообразование обуславливает участие обоих сортов первичных радикалов в акте обрыва цепи, приводящей к уменьшению СММ.

Значения межфазного натяжения (γ) и времени полураспада исходной эмульсии ($t_{1/2}$). $[ПДСН] = 6.4 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $[ДМАЭМА] = 0.1$ моль/л

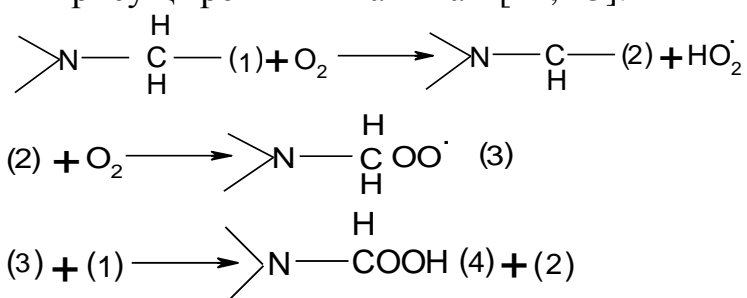
Система	γ , мН/м	$t_{1/2}$, сек
СТ/Н ₂ О	25,6	7
СТ/Н ₂ О + ДМАЭМА	19,6	15
СТ/Н ₂ О + ПДСН	1,3	35
СТ/Н ₂ О + ПДСН + ДМАЭМА	0,97	82

Полученные результаты не дают возможность выдвинуть рабочую гипотезу для объяснения механизма сшивания макромолекул в присутствии

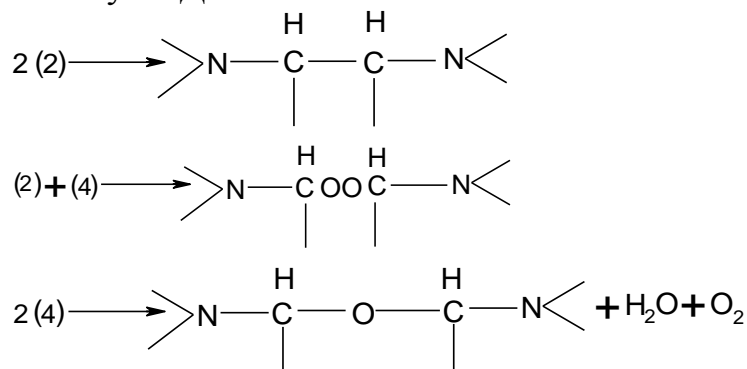
По-видимому, это может быть связано с участием ДМАЭМА в акте роста цепи. Об этом говорят и значения $E_{акт.}$ в присутствии и отсутствие ДМАЭМА. Следует учесть то, что ДМАЭМА уменьшает межфазное натяжение и увеличивает стабильность эмульсии (табл.), которые, в свою очередь, должны ускорить процесс полимеризации. В этом случае изменение СММ характерно процессу ЭП, т.е. с увеличением W_n

ДМАЭМА. Поэтому в первую очередь рассмотрим механизм сшивки макромолекул гомополимера ДМАЭМ (ПДМАЭМ).

В [11] выяснено, что когда выделение ПДМАЭМ из реакционной среды и сушка полимера протекают на воздухе, то получается нерастворимый полимер. А когда сушка осуществляется в вакууме, то полимер растворимый. После длительного хранения (несколько недель) опять получается нерастворимый ПДМАЭМ. Из этих данных следует, что сшивка молекул происходит не в процессе полимеризации, а при выделении и сушки полимера на воздухе. По-видимому, на воздухе макромолекулы окисляются молекулярным кислородом по механизму, который присущ третичным аминам [12; 13]:



Образовавшиеся макрорадикалы впоследствии приводят к сшиванию макромолекул ПДМАЭМ:



Интересно, что в идентичных условиях окисление мономера протекает значительно медленнее, чем полимера.

Естественно, что макромолекулы полихлоропрена, содержащие ДМАЭМ, в процессе полимеризации (процесс осуществляется на воздухе при 313 К), будут подвергаться окислению по вышеприведенному механизму, вследствие чего происходит сшивка макромолекул. Если полимеризацию провести в инертной среде, то растворимость образовавшегося сополимера оказывается больше (растворимость в хлороформе увеличивается с 30 до 50%), что указывает на уменьшение степени сшивания. Однако даже при полном исключении кислорода из реакционной среды получается частично сшитый полихлоропрен. Необходимо учесть тот факт, что ДМАЭМ, являясь третичным амином, участвует в акте передачи цепи и образовавшиеся радикалы, находящиеся в различных макромолекулах, могут привести к их сшивке, о чем было

отмечено выше. Наши исследования показали, что когда в качестве инициатора применяется ПК, а не ДАК, то степень сшивки увеличивается. При непосредственном бимолекулярном взаимодействии ПК с молекулами ДМАЭМ образуются аминные радикалы, часть которых индуцирует гомолиз ПК. Но так как молекулы ДМАЭМ участвуют в акте роста цепи, то часть аминных радикалов может оказаться в составе макромолекул сополимера полихлоропрен–ПДМАЭМ. Это, в свою очередь, приведет к сшивке макромолекул. Естественно, в случае ПК степень сшивки должна быть гораздо выше, чем в случае ДАК. Это и наблюдается на практике. Дело в том, что ПК легко может взаимодействовать с α -СН связью амина, находящегося в сополимере.

Необходимо учесть и возможность образования ненасыщенного растущего макрорадикала в акте обрыва цепи, приводящего к структурированию с участием «висящих» виниловых групп ДМАЭМ

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Арутюнян Р.С., Григорян В.В., Егоян Р.В., Бейлерян Н.М. // Способ получения сшитого полихлоропрена. А.С. № 1548185, Бюлл. изобр. №9. 1990.
2. Арутюнян Р.С., Григорян В.В., Григорьева И.И., Кабалян Ю.К., Бейлерян Н.М. // Арм. хим. ж. 1990. Т. 43, №9. С. 604.
3. Бейлерян Н.М., Григорян Дж.Д. // Высокомолек. соед. 1974. Т. 16 Б, №7. С. 540.
4. Beyleryan N.M., Eghoyan R.V., Grigoryan V.V., Nakopian R.M., Harutyunyan R.S. // Oxidation Commun. 2004. V. 27, №4. P. 918.
5. Рафиков Р.С., Павлова С.А., Твердохлебова Н.Х.. Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений. М., 1963. С. 301.
6. Липатов Ю.С., Нестеров А.Е., Гриценко Т.М., Веселовский Р.А. Справочник по химии полимеров. Киев, 1971. С. 117.
7. Акопян Р.М., Кайфаджян А.М. // Химия и химическая технология. 1988. №3. С. 19.
8. Григорян Дж.Д. // Дис. ... канд. хим. наук. Ереван, 1990.
9. Арутюнян Р.С., Бейлерян Н.М. // Арм. хим. ж. 1979. Т. 32, №5. С. 408.
10. Погосова Ж.А. // Дис. ... канд. хим. наук. Ереван, 1989.
11. Григорян В.В. // Дис. ... канд. хим. наук. Ереван, 1991.
12. Грагеров И.П., Скунц К.Л., Геллер Б.А. // Успехи химии. 1982. Т. 51, № 1. С. 119.
13. Александров А.Л. // Дис. ... д-ра. хим. наук. Черноголовка, 1987.

ОПТИМИЗАЦИЯ СВОЙСТВ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРОВ АКРИЛОНИТРИЛА

Проведены исследования железосодержащих катализаторов на основе модифицированных сополимеров акрилонитрила с метилакрилатом. Показано, что эффективность катализатора зависит от количества сомономерных метилакрилатных звеньев. Наибольшей активностью обладают катализаторы, изготовленные на полимерном носителе, содержащем 2% метилакрилата.

Задача создания высокоэффективных и при этом простых в получении и удобных в монтаже и эксплуатации катализаторов, позволяющих проводить процессы очистки сточных вод химических производств, не теряет своей актуальности. Опыт использования для этих целей полимерных сеток из ПАН [1; 2] с внедренными в структуру полимера атомами железа или других металлов показывает, что не всегда такие катализаторы работают достаточно эффективно. Как правило, это связано с недостаточным содержанием в полимере металла или с его плохой доступностью. В то же время исследования сополимеров акрилонитрила (АН), проведенные в работах [3; 4], позволяют рассчитывать на то, что присутствие сомономерных звеньев поможет реализовать более благоприятные условия для закрепления металла на модифицированной полимерной матрице. При этом появляется возможность контролировать его содержание и в какой-то степени распределение на поверхности полимерного носителя, что повышает точность прогноза времени жизни и эффективности катализатора.

Выбор сополимера АН связан с обеспечением наилучших условий химической модификации полимерной матрицы в ходе ее подготовки для создания полидентатного лиганда – основы железосодержащего катализатора. Подробное описание процесса, включающее обработку полимера солянокислыми гидразином и гидроксиламином, а также щелочью, приведено в работе [1]. Внедрение железа в полимерную матрицу осуществлялось из водного раствора хлорида железа.

В настоящем исследовании сравнивались свойства железосодержащих катализаторов, полученных в ходе модификации сополимеров АН с метилакрилатом (МА). Определялась корреляция каталитической активности с количеством сомономера. Были изучены сополимеры, содержащие 1, 2, 5, 10 и 50 % звеньев МА, синтезированные методом гетерофазной радикальной полимеризации, описанном в [2]. Все результаты получены на пленочных образцах.

Структурные исследования модифицированных сополимеров и готовых катализаторов производились методом ИК спектроскопии на Фурье-спектрометре ФСМ 1201.

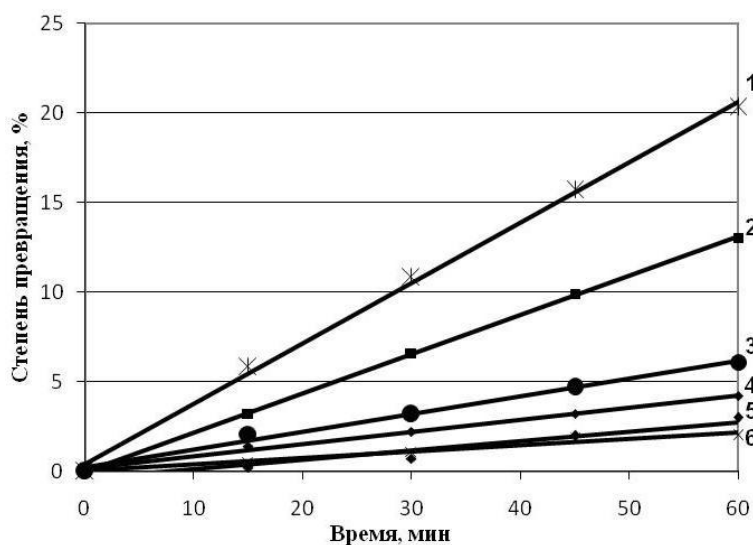


Рис. 1. Зависимость объема выделившегося кислорода от времени: $T = 40^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 3$, $m_{\text{кат}} = 0,01 \text{ г}$, $V_{\text{реактора}} = 30 \text{ мл}$: 1 – АН-МА (98:2); 2 – АН-МА (95:5); 3 – АН-МА (99:1); 4 – ПАН; 5 – АН-МА (50:50); 6 – АН-МА (90:10)

Для изучения эффективности работы катализатора использовалась тестовая методика разложения пероксида водорода. На рис. 1 представлена зависимость объема кислорода, выделившегося в ходе реакции, от времени для ряда катализаторов на основе сополимеров АН с МА и гомополимера ПАН при температуре 40°C . Аналогичные зависимости были получены для температур 30 и 50°C .

Как видно из рис. 1, наибольшая степень превращения пероксида водорода в процессе разложения наблюдается при использовании катализатора с 2 % содержанием метилакрилатных звеньев.

По полученным экспериментальным данным была рассчитана скорость разложения пероксида водорода для каждого катализатора. Результаты расчетов представлены в таблице и на рис. 2.

Скорость разложения пероксида водорода

Образцы		$t = 50^{\circ}\text{C}$	$t = 40^{\circ}\text{C}$	$t = 30^{\circ}\text{C}$
АН, %	МА, %	$W, \text{ млO}_2/\text{мин}$	$W, \text{ млO}_2/\text{мин}$	$W, \text{ млO}_2/\text{мин}$
100	0	0,04	0,03	0,018
99	1	0,07	0,04	0,02
98	2	0,32	0,14	0,075
95	5	0,1	0,09	0,05
90	10	0,023	0,015	0,0043
50	50	0,026	0,02	0,015

Из рис. 2 отчетливо видно, что скорость процесса разложения пероксида имеет явно выраженный максимум при применении катализатора, в качестве полимерной основы которого использовали сополимер АН с МА (98:2).

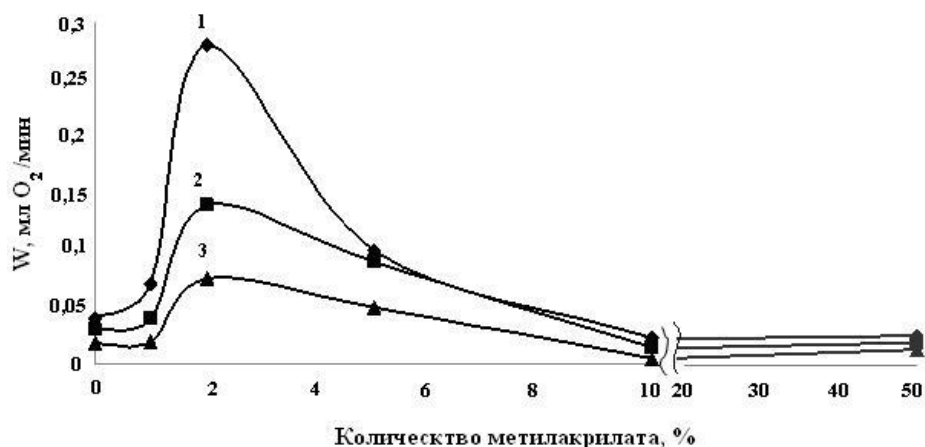


Рис. 2. Зависимость скорости процесса от количества метилакрилата при различной температуре: 1 – 50, 2 – 40; 3 – 30 °С. рН = 3, $m_{\text{кат}} = 0,01$ г, $V_{\text{реактора}} = 30$ мл

В работах [1–3] было установлено, что в ходе химической модификации полимерного носителя с целью создания полидентатного лиганда функциональными группами, способными вступать в координационное взаимодействие с ионами железа (III), являются амино-, иминокарбоксильные и карбонильные группы, а также короткие гетероциклические структуры – N-оксиды, возникающие при кратковременном щелочном воздействии в кислородсодержащей среде. Оказалось, что именно участие в координировании циклических N-оксидов позволяет осуществить прочное закрепление металла и обеспечивает его каталитическую активность.

Согласно [5] полоса $\nu_{(N \rightarrow O)}$ поглощения свободных N-оксидов должна быть расположена в области 1220–1270 см^{-1} . В спектрах ПАН, обработанного солянокислыми гидразином и гидроксиламином, в области 1280–1220 см^{-1} появляется полоса 1240 см^{-1} , которую можно отнести к колебаниям $\nu_{(C-N)}$ промежуточных структур, описанных в [1]. После щелочного воздействия регистрируется полоса с двумя максимумами 1260 и 1220 см^{-1} . В случае сополимеров поглощение в этой области имеет более сложный контур, так как в него вносят вклад колебания эфирной группы. По-видимому, полоса в области 1260 см^{-1} соответствует поглощению $\nu_{(N \rightarrow O)}$ N-оксидов, а полоса 1220 см^{-1} принадлежит аквакомплексу N-оксидов с водой. При образовании комплекса частота поглощения $\nu_{(N \rightarrow O)}$ в оксидах сдвигается в низкочастотную сторону [5].

В спектрах модифицированных пленок ПАН и сополимеров, обработанных раствором FeCl_3 , происходит перераспределение интенсивностей полос в указанной области в пользу полосы 1220 см^{-1} (рис. 3). Разностный спектр (рис. 4), полученный вычитанием из спектра пленки, обработанной раствором FeCl_3 , спектра пленки после щелочного воздействия выявил, что с низкочастотной стороны регистрируемого контура находятся на самом деле две полосы – 1229 и 1203 см^{-1} , которые

можно отнести к комплексам циклических N-оксидов с водой и Fe^{3+} соответственно.

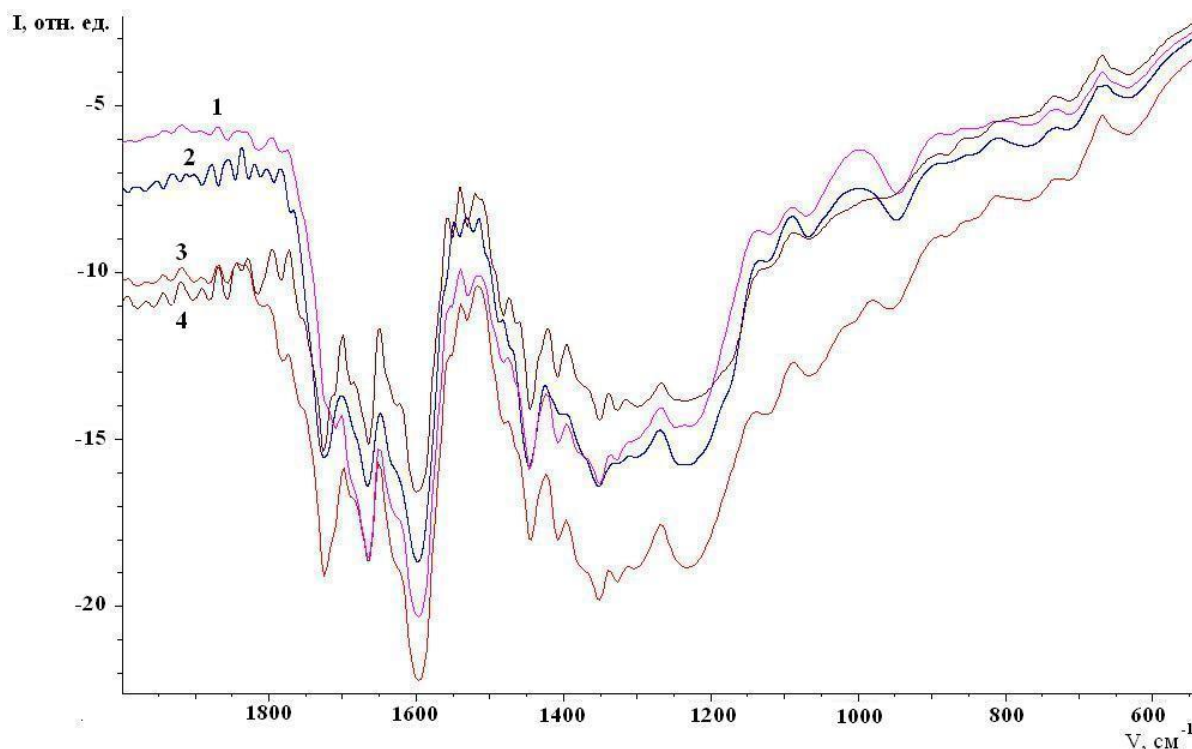


Рис. 3. ИК спектры модифицированных полимерных пленок: 1 – ПАН; 2 – АН:МА (98:2); 3 – АН:МА (92:8); 4 – АН:МА (90:10)

Аналогичная картина проявляется в спектрах всех сополимеров. Следует отметить, что наиболее интенсивная полоса комплекса Fe^{3+} с N-оксидами наблюдается при соотношении звеньев АН и МА, равном 98:2. Затем по убывающей следуют сополимер с содержанием 5% МА, и гомополимер (ПАН). Самое низкое количество комплексов регистрируется в сополимере, содержащем 10% звеньев, чуть больше у 50% (рис. 3).

Из представленных экспериментальных данных следует, что использование сополимеров АН с МА для создания железосодержащего катализатора оказывается более целесообразным по сравнению с гомополимером АН. Однако качество сополимеров как основы полидентатного лиганда сильно зависит от количества сомономера – МА. Если МА фактически играет роль малой добавки к АН, а именно, составляет 2 мольных процента, катализатор оказывается наиболее эффективным. Возможно, что при гидролизе сополимера с малым количеством МА-звеньев, происходящем, скорее всего, по схеме нуклеофильного анхимерного содействия, реализуются благоприятные локальные конформации модифицированной полимерной цепи, в которых увеличивается число коротких циклических последовательностей. Процентное содержание МА регулирует в этом случае стереохимические условия доступности CN-групп, а тем самым глубину конверсии и скорости макромолекулярных реакций.

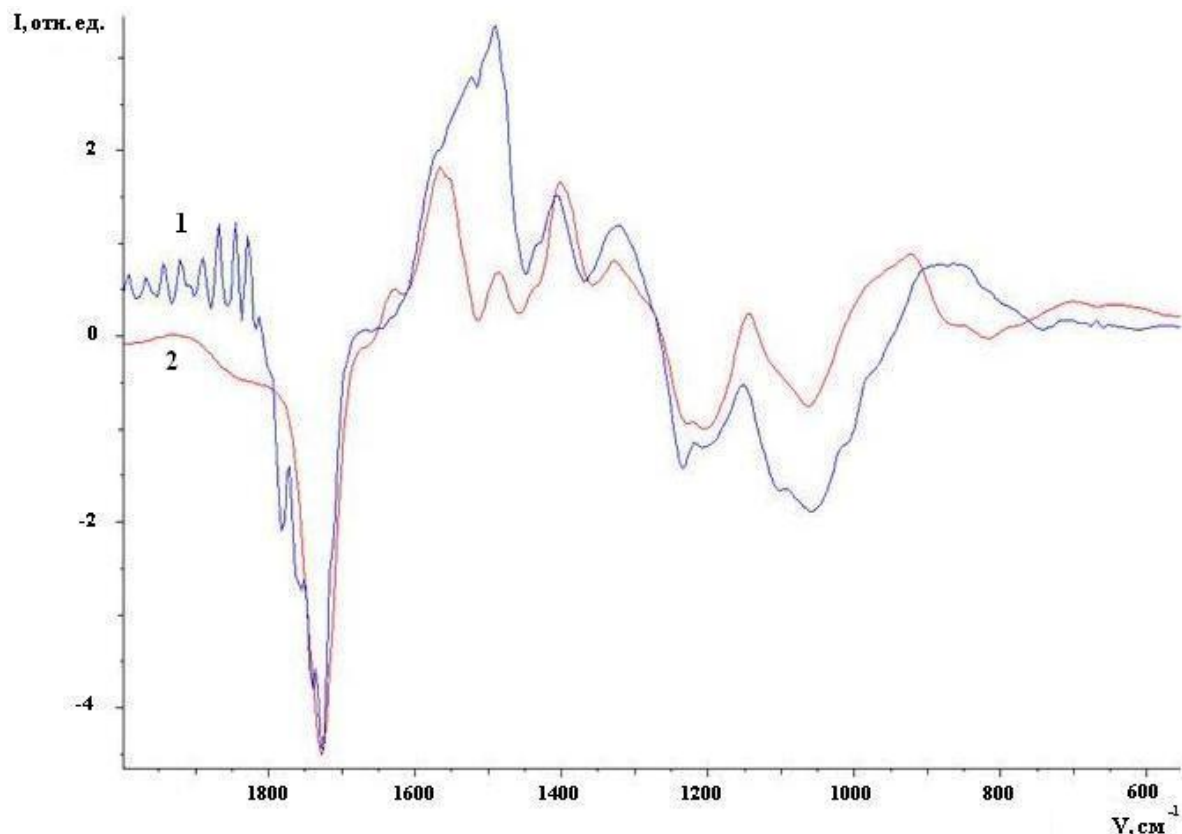


Рис. 4. Разностные ИК спектры ПАН (2) и АН:МА (98:2) (1) после обработки FeCl_3 относительно тех же пленок, обработанных солянокислыми гидразином, гидроксил-амином и щелочью

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Витковская Р.Ф., Румынская И.Г., Смирнов А.Ю. // Хим. волокна. 2008. № 3. С. 26 – 28.
2. Румынская И.Г., Агранова С.А., Новоселова А.В., Романова Е.П., Френкель Я. // Высокомолек. соед. 1999. Т.41Б, № 7. С. 1195 – 1199.
3. Романова Е.П., Румынская И.Г., Папцова И.М., Емец Л.В. // Хим. волокна. 1999. № 2. С. 47 – 50.
4. Румынская И.Г., Романова Е.П., Витковская Р.Ф. // Физико-химия полимеров. Тверь, 2009. Вып.15. С. 240 – 244.
5. Кукушкин Ю.Н. Химия координационных соединений. М., 1985.

В. В. Мужев, А. Е. Нестеров

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины, г. Киев

ОЦЕНКА СТЕПЕНИ СЕГРЕГАЦИИ КОМПОНЕНТОВ В ЭПОКСИПОЛИУРЕТАНОВЫХ КОМПОЗИЦИЯХ В ПРИСУТСТВИИ КОМПАТИБИЛИЗАТОРА

По полученным методом ДСК инкрементам теплоемкостей разделившихся фаз, что происходит в процессе индуцированной реакцией фазового разделения в эпоксиполиуретановых композициях в присутствии компатибилизатора – эпоксиуретанового сополимера, рассчитаны степени сегрегации компонентов, доли межфазных областей и доли компонентов в них в зависимости от химической активности отвердителя для эпоксидного олигомера и удельной концентрации уретановых фрагментов в таких системах. Полученные результаты обсуждены в пределах влияния конкуренции скоростей реакции отверждения и процесса фазового разделения.

Известно, что в эпоксидные композиции с целью повышения их прочности при ударе, эластичности, стойкости к знакопеременным нагрузкам и температуры при эксплуатации вводят эластомеры (в основном низкомолекулярные каучуки с различными концевыми функциональными группами) [1–3], а также компатибилизаторы [4, 5] (статистические, блок- или привитые сополимеры). Введенные компатибилизаторы (максимум до 5%), как правило, размещаются на границе раздела фаз, понижая межфазное натяжение [5], в результате чего уменьшаются размеры доменов в этих фазах (эффект эмульсифицирования) и, как следствие, улучшаются физико-механические свойства таких композиций, в частности ударной вязкости.

В ряде публикаций при исследовании процессов формирования структуры модифицированных эластомерами эпоксидных смол было установлено, что в процессе реакции отверждения вследствие увеличения молекулярной массы эпоксидного компонента уменьшается энтропия смешения, а свободная энергия смешения Гиббса [6–8] увеличивается. Это приводит к тому, что в процессе реакции смесь, которая вначале была совместима, при достижении определенной степени конверсии начинает разделяться на две фазы с образованием структур различных типов [7]. Формирование структур различных типов в полимеризующихся смесях обусловлено конкуренцией двух факторов: скоростью реакции отверждения и процесса фазового разделения в ходе реакции [6]. Регулировать этими факторами можно с помощью подбора отвердителей с различной химической активностью, температурой проведения реакции, введением компатибилизаторов и т.п. [8].

Ранее нами было показано [9], что при введении сегментированных полиуретанов (ПУ) в исходную смесь – эпоксидный олигомер–отвердитель

(вначале однофазную систему), в процессе реакции отверждения происходит фазовое разделение (так называемое, индуцированное реакцией фазовое разделение) подобное, хорошо экспериментально и теоретически исследованному, термически индуцированному фазовому разделению [10]. Было найдено, что введение компатибилизатора – эпоксиуретанового сополимера – в такие смеси приводит к изменению как кинетических параметров реакции отверждения, так и скорости фазового разделения в процессе реакции, что наблюдалось и ранее для подобных систем [9; 11]. В результате этого улучшаются физико-механические и адгезионные свойства отвержденных композиций. Также было показано, что, изменяя соотношение скоростей реакции отверждения и процесса фазового разделения, можно получать как гомогенные, так и гетерогенные (с морфологической точки зрения) композиции для термодинамически несовместимых систем [12]. Во всех случаях результатом процесса фазового разделения является образование неравновесных структур. При этом в зависимости от энергии межфазного взаимодействия компонентов, стерических ограничений и т. п. может образовываться довольно протяженный межфазный слой, что оказывает существенное влияние на структуру и физико-механические свойства конечных продуктов [13].

Авторами работ [14; 15] был предложен метод расчета степени сегрегации гибких блоков в блочных полиуретанах, основанный на сопоставлении экспериментально определенных инкрементов теплоемкостей исходных и сегрегированных в блочном полиуретане (или полиуретанмочевине) ингредиентов в результате фазового разделения блоков:

$$w_{\text{гиб.бл.}} = \Delta C_{P2} / \Delta C_{P1}^0. \quad (1)$$

Здесь ΔC_{P2} – инкремент теплоемкости на грамм гибких блоков (олигомеров) в сополимере, ΔC_{P1}^0 – инкремент теплоемкости для индивидуального ингредиента (олигомера). Величина $(\Delta C_{P1}^0 - \Delta C_{P2})$ определяет количество гибких блоков, которые располагаются в межфазном слое и в фазе, обогащенной жесткими блоками. Расчет доли гибких блоков с помощью уравнения (1) основывается на допущении, которое впервые высказали авторы работы [16]. Так, при исследовании сегментированных полиуретанов, синтезированных на основе бутадиеновых олигомеров с различным содержанием жестких блоков (2,4-толуилендиизоцианат-1,4-бутандиол), было определено, что в процессе их стеклования инкремент теплоемкости столь незначительный, что не может гарантированно детектироваться методом ДСК. То есть примеси жестких блоков в фазе, обогащенной гибкими блоками, не влияют на оценку теплоемкости этой фазы. Формально это допущение может быть перенесено и на оценку теплоемкости фазы, обогащенной жесткими блоками, так как количество гибких блоков в ней тоже незначительно.

Поэтому уравнение (1) можно использовать и для расчета степени сегрегации жестких блоков.

На основе этих допущений (незначительное количество одного компонента в фазе, обогащенной другим компонентом) можно рассчитать и долю компонента i в межфазной области $w_{i, межф}$ по соотношению типа

$$w_{i, межф} = w_{i0} - w_i = w_{10} - \Delta C_{Pi} / \Delta C_{Pi}^0 \quad (2)$$

где ΔC_{Pi} – теперь уже инкремент теплоемкости на грамм сополимера (или смеси), а ΔC_{Pi}^0 – инкремент теплоемкости на грамм индивидуального компонента i , w_{i0} – массовая доля компонента i в исходной смеси (до фазового разделения). Соотношения, подобные уравнению (2), для расчета доли компонентов в межфазных областях были получены и авторами работы [17].

В данной работе на примере эпоксиполиуретановых смесей в присутствии привитого эпоксиуретанового сополимера (ПСПУ) как компатибилизатора методом дифференциальной сканирующей калориметрии нами были получены инкременты теплоемкостей исходных компонентов и фазово-разделенных смесей. Целью было определение влияния удельной концентрации уретановых фрагментов в цепи ПУ (и при такой же концентрации в ПСПУ) и активности отвердителя на степень сегрегации компонентов смеси, долю образующихся межфазных слоев и доли компонентов в них в результате индуцированного реакцией фазового разделения.

В качестве объектов исследования были взяты эпоксиполиуретановые композиции, представляющие собой смесь (70/30) эпоксидианового олигомера ЭД-20 ($M_n = 413$) с ПУ, в присутствии и без ПСПУ. Полиуретаны получены на основе олигооксипропиленгликолей (ООПГ) с $M_n = 2160$, Г.Ч. 52 ± 3 (ПУ-1 и ПУ-2), $M_n = 1140$, Г.Ч. 105 ± 2 (ПУ-3 и ПУ-4) и 2,4–2,6 толуиленизоцианата (65/35) (ТДИ). Удлинителем цепи служил 1,4-бутандиол (БД). Композиции, содержащие ПСПУ, готовили традиционным методом (введением заранее синтезированного сополимера), а получали его непосредственно в эпоксидном олигомере за счет реакции гидроксильных групп олигомера с изоцианатными группами соответствующего преполимера ПУ. В результате образуется смесь ПУ с ПСПУ в эпоксидной смоле. Образование привитых сополимеров и их содержание в полученных смесях детектировали методом эксклюзионной хроматографии [18].

Эпоксидная смола и ее смеси с ПУ и ПСПУ отверждались низкомолекулярным полиаминоолигоамидом Л-19 и Л-20 при температуре 298 и 339 К. Отвердители [6] представляют собой продукты конденсации димеризованных жирных кислот льняного масла с триэтилентетрамином (Л-19) и тетраэтиленпентамином (Л-20). Для Л-19 $M_n = 1150$, А.Ч. $= 215 \pm 10$,

коэффициент стехиометрии – 3,86, для Л-20 $M_n = 830$, А.Ч.=300±15, коэффициент стехиометрии – 2,77, т.е. активнее Л-20 [7].

Композиции с ПСПУ обозначены как ЭПУ с соответствующим номером ПУ. Композиция ЭПУ-4 получена традиционным способом, т.е. смешением эпоксидного олигомера и заранее синтезированного ПУ-4, и не содержала ПСПУ. Характеристики смесей композиций приведены в табл. 1.

Характеристики исходных компонентов

Компонент смеси или смесь	Соотношение ООПГ/ТДИ/БД в СПУ	M_n^* 10^{-3}	Концентрация уретановых фрагментов в СПУ, C_{COONH} , г/моль/1000 г	T_g , К	ΔC_p , кДж/кг*К
ЕД-20	-	0.413	-	259	0,621
ПУ-1 ЕПУ-1	4/6/1	~10.0	1.3	210	0.709
	-	-	-	243	0,610
ПУ-2 ЕПУ-2	4/8/3	~23.0	1.6	211	0.710
	-	-	-	244	0,621
ПУ-3, ЕПУ-3	15/30/14	~23.0	2.7	-	-
	-	-	-	252	0,631
ПУ-4 ЕПУ-4 ^{*)}	15/30/14	~23.0	2.7	238	0.808
	-	-	-	250	0,720

* Смесь без сополимера.

Степень сегрегации и доли межфазных областей, а также доли компонентов в них [19] рассчитывали в основном для термоциклированных образцов (выдержка при 77 К – 30 мин, затем в термошкафу при температуре 423 К – 30 мин, количество циклов – 10). В результате термоциклирования должен состояться процесс более полного фазового разделения, доотверждение эпоксиполимерной матрицы и т.п. Результаты расчетов приведены в табл. 2.

Степень сегрегации гибких и жестких компонентов, доля межфазных областей и компонентов в фазово-разделенных эпоксиполиуретановых композициях

Композиция	Степень сегрегации гибких блоков, %	Степень сегрегации жестких блоков, %	Доля гибких блоков в межфазной области, %	Доля жестких блоков в межфазной области, %	Общая доля межфазной области, %
ЕПУ-1+Л-19	53,3	50,6	9,1	39,9	49,0
ЕПУ-1+Л-20	74,5	34,9	5,4	52,1	56,6
ЕПУ-2+Л-19	43,4	57,3	11,2	34,3	45,5
ЕПУ-2+Л-20	93,2	20,3	1,0	62,2	63,3
ЕПУ-4+Л-19 ^{*)}	17,4	18,7	16,4	65,1	81,5

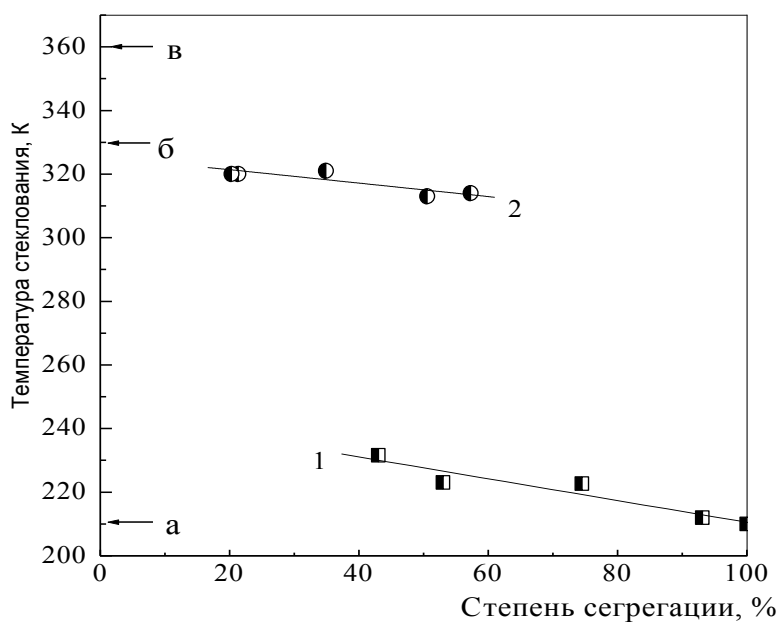
Из таблицы видно, что при отверждении смеси более активным отвердителем уменьшается степень сегрегации «жестких» компонентов (доменов ЕД-20+отвердитель) и увеличивается степень сегрегации

«гибких» компонентов (смесь индивидуального ПУ с ПСПУ). При этом наблюдается четкая корреляция с долями компонентов в межфазных областях, а именно, уменьшение доли гибких и увеличение доли жестких компонентов в этих областях. Кроме того, такая же корреляция наблюдается и в зависимости общей доли межфазных областей от активности отвердителя (при использовании более активного отвердителя увеличивается доля межфазных областей). Как правило, во всех случаях доля жестких компонентов в межфазных областях значительно выше, чем доля гибких компонентов. Возможным объяснением этих эффектов может быть более высокая скорость реакции отверждения: при использовании более активного отвердителя скорость реакции отверждения больше, что приводит к уменьшению времени начала фазового разделения [9], а продолжающийся процесс отверждения проходит в фазово-разделенной системе. То есть при использовании более активного отвердителя фиксируется более неравновесная структура конечного продукта. Характерным является факт, что при увеличении удельной концентрации уретановых фрагментов в макромолекуле ПУ уменьшение скорости процесса фазового разделения также приводит к формированию более неравновесной структуры (с увеличением содержания уретановых фрагментов увеличивается доля межфазной области). Более того, при значительной величине удельной концентрации уретановых фрагментов образуется однофазная композиция (ЕПУ-3+Л-19 и ЕПУ-3+Л-20), а у композиции ЕПУ-4+Л-19, что без сополимера, наименьшие степени сегрегации компонентов и наибольшая доля межфазной области (табл. 2).

Поскольку часть гибких компонентов может диспергироваться в доменах из жестких компонентов и, наоборот, жесткие компоненты могут диспергироваться в фазе из гибких компонентов, то температуры стеклования разделенных фаз должны отличаться от температур стеклования индивидуальных компонентов смесей. То есть наличие жестких фрагментов в фазе, обогащенной гибкими компонентами, должно приводить к повышению T_g , а наличие примесей гибких компонентов в фазе, обогащенной жесткими компонентами, – к понижению T_g в сравнении с индивидуальными компонентами. На рисунке как пример приведена типичная зависимость температур стеклования разделенных фаз от степени их сегрегации. Видно, что для фазы, обогащенной гибкими компонентами, эта зависимость практически линейна. Экстраполяция температуры стеклования до 100% содержания этой фазы, показывает, что она практически совпадает с температурой стеклования индивидуального ПУ. Зависимость температуры стеклования жесткой фазы от степени сегрегации также практически линейна независимо от химической активности.

Это говорит о том, что наличие некоторой части привитого к эпоксидной матрице ПУ практически не сказывается на подвижности сегментов ПУ применяемого отвердителя. Но она существенно отличается

от температур стеклования индивидуальных эпоксиполимерных матриц и почти линейна, но при экстраполяции этой зависимости до 100% ее содержания в композиции, температура стеклования намного ниже, чем для индивидуальных эпоксиполимеров. Это может быть связано с наличием в фазе, обогащенной жесткими компонентами, привитых примесей из гибких компонентов, что значительно понижает ее температуру стеклования. Результатом этого могут быть значительное повышение эластичности и физико-механических свойств, понижение температур текучести такого рода систем.



Зависимость температуры стеклования сегрегированной фазы из ПУ (1) и эпоксидной матрицы (2) от степени сегрегации. Температура стеклования индивидуального ПУ (а), ЭД-20+Л19 (б) и ЭД-20+Л20 (в)

Таким образом, проведенные исследования влияния химической активности отвердителя и концентрации уретановых фрагментов на степени сегрегации компонентов при индуцированном реакцией фазовом разделении эпоксиполиуретановых композиций в присутствии компатибилизатора – привитого эпоксиуретанового сополимера – показали, что при использовании более активного отвердителя увеличивается степень сегрегации гибкого компонента, а степень сегрегации жесткого – уменьшается. В то же время доля гибких компонентов в межфазной области уменьшается, а доля жесткого компонента увеличивается с ростом химической активности отвердителя, при этом доля жесткого компонента в межфазной области в несколько раз превышает долю гибкого компонента, что, как было показано нами ранее [9; 11], может быть связано с увеличением скорости реакции, что приводит к уменьшению времени начала фазового разделения в процессе реакции, и

последующим ходом реакции отверждения в гетерогенной среде. Увеличение общей доли межфазной области при росте концентрации уретановых фрагментов может быть связано с повышением межмолекулярного взаимодействия между эпоксидной матрицей и сегментированным полиуретаном. Все эти эффекты определенным образом должны отражаться на физико-механические свойства такого рода систем.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРА

1. Kinloch A.J., Gilbert D.G., Shaw S.J. // *J. Mater. Sci.* 1986. V. 21, N 3. P. 1051 – 1056 .
2. Koo K., Inoue T., Miyasaka K. // *Polym. Engng. Sci.* 1985. V. 25, N 12. P. 741–746.
3. Hedrick J., Yilgor I., Wilkes G.I., McGrath J.E. // *Polym. Bull.* 1994. N 13. P. 201.
4. Lin M.S., Yang T., Huang K.Y. // *Polymer.* 1994. V. 35, N 3. P. 594–599.
5. Полимерные смеси / под ред. Д. Пола, С. Ньюмена. М., 1981. Т 2, гл. 12.
6. Williams R.J., Borrajo J., Adabbo H.E., Rojas A.J. // *Adv. Chem. Ser.* 1984. V. 128. P. 195–199.
7. Varquez A., Rojas A., Adabbo H. E., Borrajo J., Williams P.J. // *Polymer.* 1987. V. 28. N 7. P. 1156–1164.
8. Yamakawa K., Takagi Y., Inoue T. // *Polymer.* 1989. V. 30, N 3. P. 1839.
9. Horichko E.Y., Kuksin A.N., Horichko V.V., Nesterov A.E., Muzhev V.V., Lebedev E.V. // *Reactive & Functional Polymers.* 1997. N 3. P. 351–357.
10. Lipatov Y., Nesterov A. *Thermodynamics of polymer blends.* Lancaster–Basel, 1997.
11. Куксин А.М., Мужев В.В., Нестеров А.Е., Лебедев Е.В. // *Укр. хим. ж.* 2002. Т. 68. N 4. С. 121–122.
12. Teng K. Ch., Chang F.H. // *Polymer.* 1993. V. 34, N 20. P. 4291–4299.
13. Липатов Ю.С. *Межфазные явления в полимерах.* Киев, 1980.
14. Camberlin Y., Pascault J.P. // *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.* 1983. V. 21. P. 415–423.
15. Camberlin Y., Pascault J.P. // *J. Polym. Sci.: Phys. Ed.* 1984. V. 22. P. 1835–1844.
16. Brunette C.M., Hsu S. L., Rossman M., MacKnight M.J., Schneider N.S. // *Polym. Engng Sci.* 1981. V. 22, N 11. P. 668–672.
17. Hourston D.J., Song M., Hammiche A., Pollock H.M., Reading M. // *Polymer.* 1997. V. 38, N 1. P. 1–7.
18. Файнерман А.Е., Лебедев Е.В., Куксин А.Н., Мужев В.В. // *Укр. хим. ж.* 1990. Т. 56, № 10. С. 1110.
19. Мужев В.В., Нестеров А.Е. // *Физико-химия полимеров.* Тверь, 2010. Вып. 16. С. 174.

УДК 541.124-16

Ж. А. Внутских

Институт технической химии УрО РАН

ТЕРМООКСИЛИТЕЛЬНАЯ ДЕСТРУКЦИЯ ФТОРОПЛАСТА Ф-32Л(В), ФТОРКАУЧУКА СКФ-26, ФТОРСИЛОКСАНОВОГО ЭЛАСТОМЕРА СКТФТ-50

Изучена термоокислительная деструкция фторопласта, фторкаучука, фторсилоксанового эластомера в изотермических и неизотермических условиях. Отмечена стадийность процесса разложения полимеров. Определены энергия активации и удельные скорости процесса деструкции фторполимеров.

Уникальные свойства фторсодержащих полимеризационных пластмасс выдвинули их в ряд ведущих полимерных материалов XXI века. Класс фторполимеров включает самые разнообразные по свойствам продукты: жёсткие пластики, эластомеры и эластопласты [1–4], обладающие уникальным комплексом свойств, сочетая химическую стойкость с теплостойкостью. Эти свойства соответствуют высоким требованиям, предъявляемым предприятиями химической, нефтяной, газовой, металлургической и энергетической промышленности, машиностроением [5].

Поскольку переработка и эксплуатация полимеров связаны с воздействием высоких температур, а при этом полимерные материалы обычно находятся в контакте с воздухом, наибольшее значение имеют термическая и термоокислительная деструкция полимеров [6].

Целью настоящей работы являлось изучение процесса термической деструкции фторсодержащих полимерных материалов разного химического состава и строения полимерных цепей в изотермических и неизотермических условиях в атмосфере воздуха.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали фторопласт Ф-32Л(В) $[(-CF_2CFCl-)_n-CF_2-CH_2-]_m$, фторкаучук СКФ-26 $[(-CF_2CF_2-)_n-(CF(CF_3)-CF_2-)_m]$, фторсилоксановый эластомер СКТФТ-50 $[HO-(CH_3-SiO-CH_2CH_2CF_3-)_n(CH_3-SiO-CH_3-)_m(CH_3-SiO-CH=CH_2)_p]_k$.

Термическое разложение фторполимеров в неизотермических условиях изучали методом дифференциально-термического анализа в сочетании с термогравиметрическим методом на дериватографе Q-1500D в алундовых тиглях при скорости нагрева 2,5°C/мин.

При изучении процесса в изотермическом режиме электропечь СУОЛ 0,3.2/12 нагревали до заданной температуры, устанавливали в кварцевой ампуле исследуемый образец и через определенные промежутки

времени регистрировали изменение массы образца фторполимера во времени при данной температуре.

Кинетические параметры процессов термоокислительной деструкции полимеров рассчитаны по ТГ-кривым изменения массы образца с использованием интегрального метода Горювита–Метцгера [7]

$$\exp(-E/RT) \approx \exp(-E/R) \cdot (1/T_m + Q/T_m^2), \quad (1)$$

где Q – разность значений текущей температуры T_i и характеристической температуры T_m .

Расчетное уравнение имеет вид

$$\ln(1-C_i^{1-n}) = \ln(1-n) + E/RT_m^2 Q, \quad (2)$$

где $C_i = 1 - \alpha_i$ при температуре T_i , а величина "n" находится из соотношения

$$C_m = 1 - \alpha_m = n^{1/(1-n)}. \quad (3)$$

Величину $E_{\text{акт}}^{\text{эфф}}$ определяли по тангенсу угла наклона прямых в координатах $\ln(1-C_i^{1-n}) - Q$. При нагревании фторполимеров с постоянной

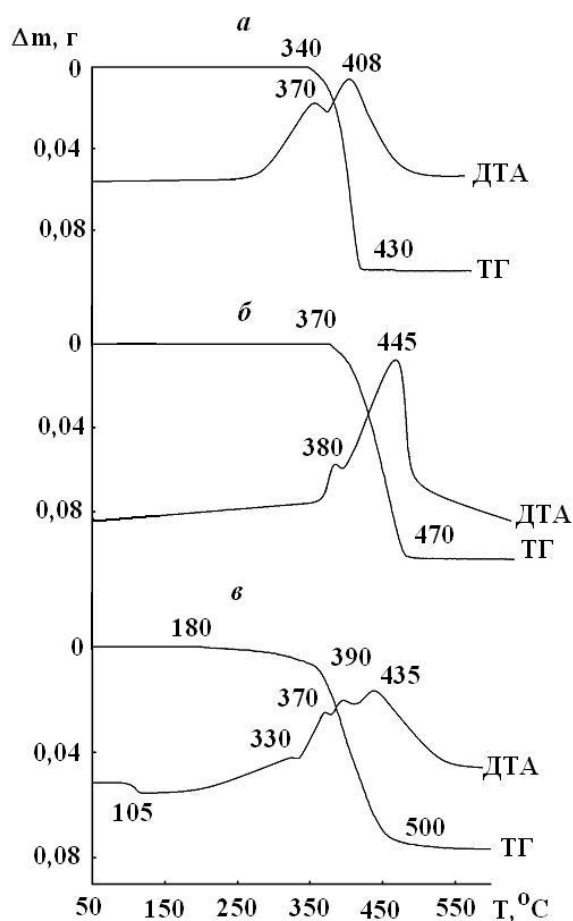


Рис. 1. Дериватограммы фторполимеров Ф-32Л(В) (а), СКФ-26 (б), СКТФТ-50 (в)

интервале 180–360°C протекает медленно с незначительным изменением массы образца (8,2% от общей массы навески). С повышением температуры удельная скорость изменения массы фторполимера увеличивается в 37 раз и составляет $3,87 \cdot 10^{-2}$ г/мин. Характеристические

скоростью установлено, что разложение на воздухе происходит в несколько стадий. Ф-32Л(В) и СКФ-26 разлагаются в 2 стадии в интервале температур 340–430°C и 370–470°C соответственно, причем последняя характеризуется потерей 98–99% массы образца (рис. 1а, б). Меньшее содержание фтора, наличие значительного количества атомов водорода и концевой ОН-группы в макромолекулах СКТФТ-50 в отличие от СКФ-26 смещает начало разложения фторполимера в область более низких температур и приводит к увеличению числа стадий процесса разложения (рис. 1в). Первая стадия в

температуры, соответствующие максимальной скорости деструкции, равны 390, 425, 440 °С. Масса остатка равна массе оксида кремния в составе исходного материала, что подтверждается данными ИК спектроскопии.

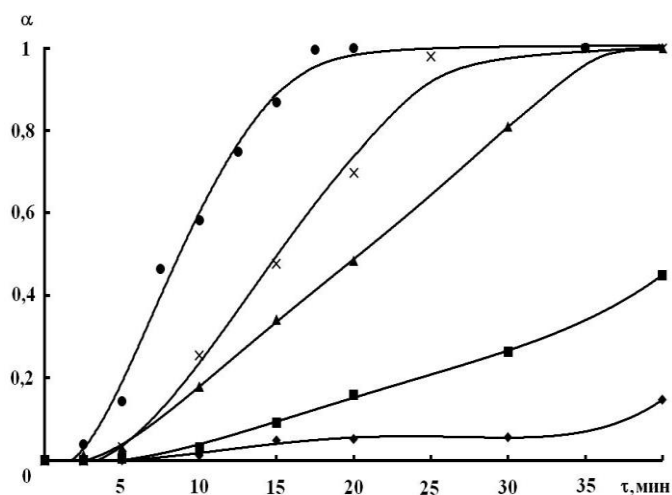


Рис. 2. Кривые зависимости глубины протекания реакции термоокислительной деструкции Ф-32Л(В) от времени при температуре (°С): ◆ – 360; ■ – 370; ▲ – 385; × – 395; ● – 405

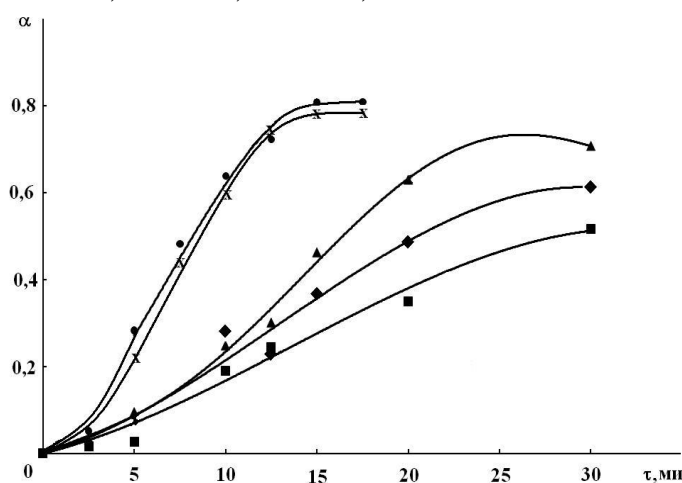


Рис.3. Кривые зависимости глубины протекания реакции термоокислительной деструкции СКТФТ-50 от времени при температуре (°С): ■ – 365; ◆ – 380; ▲ – 395; × – 410; ● – 425

описываются уравнением Ерофеева для топохимических реакций [8] (таблице):

$$\alpha(\tau) = 1 - e^{-k\tau} \quad (4)$$

Уменьшение величины эффективной энергии активации обусловлено разным содержанием атомов фтора и строением связи С-Ф в полимере. Наибольшая энергия активации характерна для полностью фторированных соединений, замена атома фтора на менее электроотрицательный атом приводит к её уменьшению.

Процессы деструкции фторполимеров сопровождаются экзотермическими эффектами на ДТА-кривой, что соответствует одновременному протеканию эндотермического процесса разложения фторполимеров и экзотермического процесса окисления образующихся фрагментов распада (рис. 1).

Рассчитанная из данных неізотермического эксперимента по ТГ-кривым изменения массы образца величина кажущейся энергии активации представлена в таблице.

На основе термогравиметрических исследований изучена кинетика термоокислительной деструкции Ф-32Л(В) (рис.2), СКФ-26, СКТФТ-50 (рис.3) в изотермических условиях в атмосфере воздуха в интервале температур 360–405, 400–475, 365–425°С соответственно. Полученные кинетические зависимости удовлетворительно

Термостойкость фторуглеводородных полимеров при разложении на воздухе

Образец	Температура, °С	Удельная скорость изменения массы, $W_{уд} \cdot 10^2$, г/мин	$E_{акт}^{эфф}$, кДж/моль	
			неизотермический	изотермический
Ф-32Л(В)	340-430	8,79	279	269
СКФ-26	370-470	7,79	238	129
СКТФТ-50	180-480	3,87	119	99

Таким образом, величина эффективной энергии активации термоокислительной деструкции для Ф-32Л(В) и СКТФТ-50 при динамическом нагреве мало отличается от значений энергии активации процесса, проведенного в изотермическом режиме, что свидетельствует о применимости используемых методов расчета.

С увеличением в молекуле атомов фтора повышается энергия С–С-связей между фторированными атомами углерода, что приводит к повышению эффективной энергии активации фторполимера.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бузник В.М. // Рос. хим. ж. 2008. Т.ЛII, № 3. С. 7–12.
2. Новицкая С.П., Нудельман З.Н., Донцов А.А. Фторэластомеры. М., 1998.
3. Логинов Б.А. Удивительный мир фторполимеров. М., 2007.
4. Паншин Ю.А., Малкевич С.Г., Дунаевская Ц.С. [Фторопласты. Л., 1978.](#)
5. Нудельман З.Н. Фторкаучуки: основы, переработка, применение. М., 2006.
6. Семчиков Ю.Д. Высокомолекулярные соединения: учеб. для вузов. М., 2005.
7. Шестак Я. Теория термического анализа: Физико-химические свойства твердых неорганических веществ. М., 1987.
8. Розовский А. Я. Кинетика топочимических реакций. М., 1974.

Б. И. Лирова, Е. А. Лютикова, О. В. Гранитова, Н. Ю. Шерстобитова

Уральский государственный университет им. А. М. Горького, г. Екатеринбург

ПОВЕДЕНИЕ ПЛАСТИФИЦИРОВАННЫХ ПЛЕНОК ДИАЦЕТАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ РАЗНОГО СПОСОБА ПРОИЗВОДСТВА В ВОДЕ

Методами гравиметрии и ИК спектроскопии изучено поведение непластифицированных и пластифицированных триацетином и пластификатором марки ЭДОС пленок диацетата целлюлозы гетерогенного и гомогенного способов производства в водной среде.

Практический интерес к пластифицированным материалам на основе диацетата целлюлозы (ДАЦ) связан с перспективой их широкого использования в качестве упаковочных материалов, так как они получают на основе природного ежегодно возобновляемого сырья. Предлагается также замена традиционно используемого для пластификации ДАЦ дорогостоящего импортного пластификатора триацетина (ТА) на более дешевый отечественный пластификатор марки ЭДОС [1; 2]. Эксплуатационные свойства пластифицированных полимерных материалов, их стабильность и экологическая надежность в значительной степени определяются процессами миграции из них пластификаторов в контактирующие среды.

В работах [3; 4] показано, что миграция пластификаторов ЭДОС и ТА из пластифицированных пленок диацетата целлюлозы в воздушную среду зависит от природы пластификатора и способа производства диацетата целлюлозы. При этом для пленок ДАЦ как гетерогенного, так и гомогенного способов производства коэффициент диффузии при 90⁰С ЭДОС почти в три раза меньше чем ТА.

Данная работа посвящена изучению поведения пленок ДАЦ гомогенного и гетерогенного способов производства, пластифицированных ЭДОС и ТА, в водной среде.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования являлись плёнки ДАЦ толщиной ~0,2 мм, полученные из растворов в ацетоне. Для приготовления плёнок использовали образцы промышленного диацетата целлюлозы отечественного производства, полученные методами гомогенного (ДАЦ_{гом}) и гетерогенного (ДАЦ_{гетер}) ацетилирования и омыления. Содержание ацетатных групп в ДАЦ_{гом} – 56,5%, ДАЦ_{гетер} – 54,2%.

Изучали непластифицированные и пластифицированные пленки ДАЦ_{гом} и ДАЦ_{гетер}. В качестве пластификаторов использовали пластификатор марки ЭДОС, представляющий собой смесь диоксановых спиртов

и их высококипящих эфиров [5] и ТА. Содержание пластификаторов составляло 20 масс%.

Миграцию низкомолекулярных веществ из ДАЦ пленок в воду оценивали по изменению массы образцов при комнатной температуре во времени и анализу состава жидкой фазы, находящейся в контакте с ними.

Изменение массы образцов, выдерживаемых в воде, определяли весовым методом и рассчитывали по формуле $\Delta m = [(m - m_0) / m_0] \times 100$ (%), где m_0 – исходная масса образца, m – масса образца в момент времени t . Относительную массу веществ, выделившихся из пленки за время опыта в водную среду, рассчитывали по формуле $\Delta m_v = [(m_c - m_0) / m_0] \times 100$ (%), где m_0 – исходная масса образца, m_c – масса образца после высушивания до постоянной массы в вакуумном шкафу при комнатной температуре. По значениям Δm и Δm_v рассчитывали степень набухания образца (α):

$$\alpha = \Delta m + |\Delta m_v| \text{ (%)}$$

Проводили две серии опытов. В первом случае изучали изменение массы пленки в воде во времени, периодически доставая пленку из воды и, промокнув фильтровальной бумагой, определяя ее массу. В конце опыта пленку высушивали до постоянной массы и рассчитывали Δm_v и α . Во втором случае помещали образцы одной и той же пленки в разные бюксы и последовательно для каждого выбранного времени от начала опыта доставали образцы из воды и определяли для этого времени Δm , Δm_v и α .

Для определения качественного состава веществ, выделяющихся из пленок в воду, производили выпаривание воды после опыта до «сухого остатка». «Сухой остаток» заливали тетрагидрофураном (ТГФ) и переносили на окно из КВг, ТГФ испаряли и снимали ИК спектр «сухого остатка». ИК спектры регистрировали на спектрометре Specord 75-IR в области 4000–400 см⁻¹.

Все, что происходило в пленках под действием воды, изучали по изменению спектральных параметров полос поглощения функциональных групп компонентов. ИК спектры записывали на ИК Фурье спектрометре Nicolet 6700 фирмы «Thermo Scientific».

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис.1 приведены данные по изменению массы ДАЦ пленок в воде во времени. Для всех пленок наблюдаются кривые с максимумом, особенно выраженным для пластифицированных пленок. Максимумы на кривых могут быть результатом одновременно происходящих процессов набухания полимерных пленок в жидкости и вымывания компонентов, входящих в их состав. Данные по разделению вкладов набухания пленок в воде и вымывания из них компонентов для конечной точки опыта (рис. 1) приведены в таблице и действительно подтверждают наличие этих двух процессов. ИК спектры веществ, выделяющихся из пленок в воду,

свидетельствуют о том, что в случае непластифицированных пленок, по-видимому, выделяются низкомолекулярные фракции ДАЦ, а из пластифицированных пленок в основном вымываются пластификаторы, входящие в состав пленок.

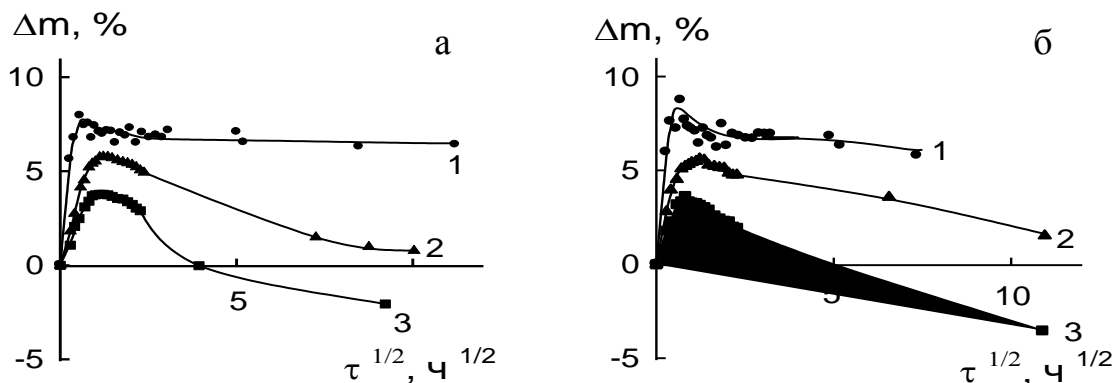


Рис. 1. Зависимость изменения массы образцов в водной среде ДАЦ_{гетер} (а) и ДАЦ_{гом} (б) непластифицированных (1) и пластифицированных ЭДОС (2) и ТА (3)

Разделение вкладов вымывания компонентов и набухания ДАЦ плёнок в водной среде в конечной точке опыта (рис. 1)

Образец	Δm, %			Δm _в , %			α, %		
	–	ЭДОС	ТА	–	ЭДОС	ТА	–	ЭДОС	ТА
ДАЦ									
ДАЦ _{гетер}	7,0	-1,34	-4,5	-2,9	-18,5	-19,1	9,9	18,4	14,6
ДАЦ _{гом}	6,2	0,8	-5,0	-3,6	-18,2	-18,5	9,8	19,0	13,5

Для непластифицированных пленок ДАЦ известна зависимость их степени набухания по кривой с максимумом за счет изменения структуры ДАЦ под действием молекул растворителя [6; 7]. Исследования проводились авторами с предварительно отмытыми в воде образцами. На рис. 2 (кривая 1) приведены данные по изменению массы изученных нами образцов в воде, предварительно отмытых от низкомолекулярных фракций. Для отмытых пленок максимум не наблюдался и кривая изменения массы, являющаяся для отмытого образца кривой набухания, идет выше, чем для неотмытого (кривая 2).

На рис. 3 приведены данные по разделению процессов набухания пленки и вымывания компонентов для пластифицированных образцов во времени. Для всех пластифицированных пленок независимо от химической природы пластификатора и способа производства ДАЦ наблюдается высокая степень набухания. О значительном поглощении воды свидетельствуют и

ИК спектры образцов до и после набухания в области валентных колебаний ν_{O-H} (рис. 4). При этом происходит также значительное вымывание веществ в водную среду из пластифицированных пленок (рис.3). Вымывание большого количества пластификаторов может быть связано, с одной стороны, с высокой степенью набухания пленок а, с другой, – с гидрофильностью используемых пластификаторов [8; 9].

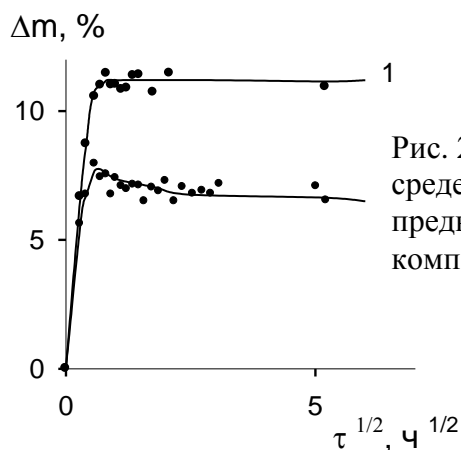


Рис. 2. Зависимость изменения массы в водной среде непластифицированных образцов ДАЦ_{гетер}, предварительно отмытых от низкомолекулярных компонентов (1) и не отмытых (2)

Сравнение кривых набухания плёнок ДАЦ (рис. 5) и данных, приведенных в таблице, показывает, что степень набухания пластифицированных образцов больше чем непластифицированного, а для образца, содержащего ЭДОС, выше, чем для образца с ТА независимо от способа получения ДАЦ. Бóльшая степень набухания для пластифицированных пленок может быть связана с тем, что при пластификации ДАЦ наблюдается разрыхление структуры полимера под действием пластификаторов [4].

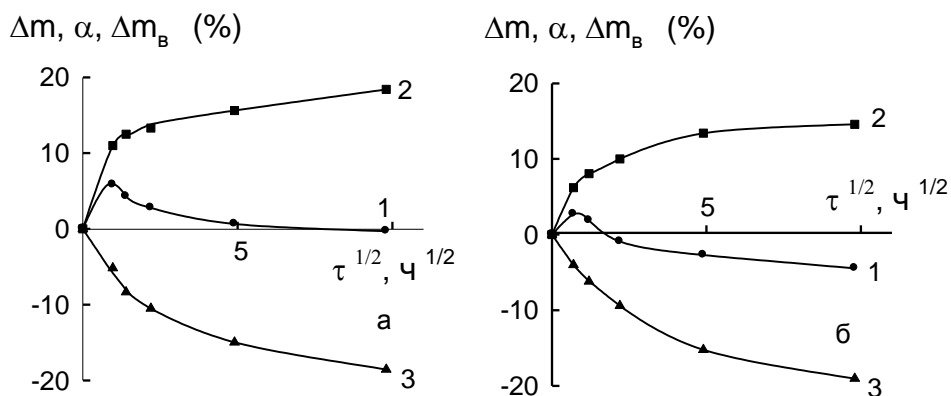


Рис. 3. Зависимость изменения массы образцов в водной среде Δm (1), степени набухания α (2) и количества вымываемых компонентов Δm_b (3) для пленок ДАЦ_{гетер}, пластифицированных ЭДОС (а) и ТА (б)

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о том, что использование пластификаторов ЭДОС и ТА в материалах на основе ДАЦ гетерогенного и гомогенного способов производства не обеспечивает необходимой стабильности их эксплуатационных свойств и экологической надежности при контакте с влажной средой.

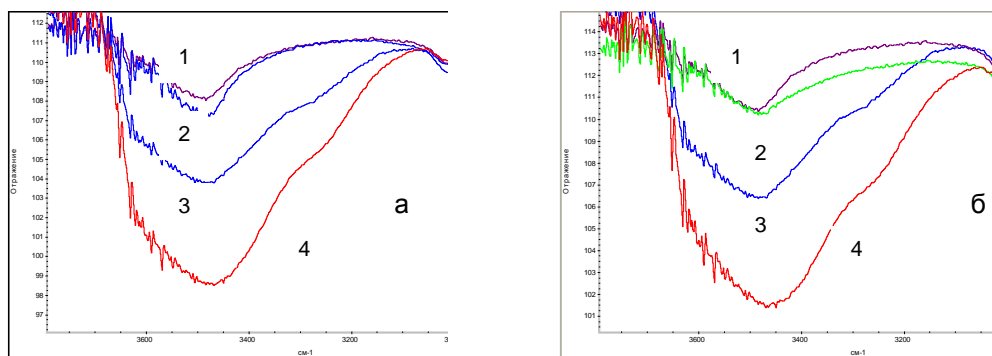


Рис. 4. ИК спектры в области валентных колебаний ОН-групп пленок ДАЦ_{ГОМ}, непластифицированной (1, 3) и пластифицированной (2, 4) до набухания (1, 2) и после набухания (3, 4). Пластификатор: а – ЭДОС, б – ТА

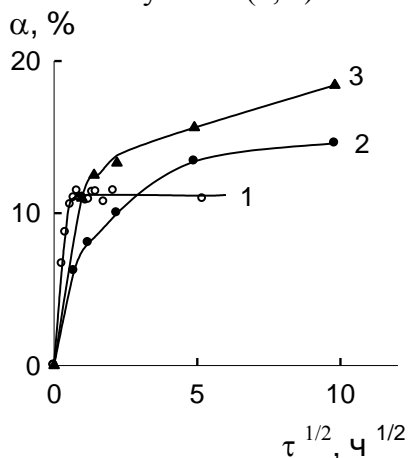


Рис. 5. Кинетические кривые набухания в воде пленок ДАЦ_{гетер} непластифицированной (1) и пластифицированных ТА (2) и ЭДОС (3)

Выражаем благодарность Е.М. Готлиб и Р.Н. Халилуллину за предоставленные образцы диацетата целлюлозы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гараева М.Р., Готлиб Е.М., Никитина Н.Н. // Пласт. массы. 2007. № 2. С.50.
2. Гараева М.Р. // Дис. ... канд. техн. наук. Казань, 2007.
3. Лирова Б.И., Лютикова Е.А., Готлиб Е.М., Щапова Е.А., Халилуллин Р.Н. // Физико-химия полимеров. Тверь, 2009. Вып.15. С.197.
4. Лирова Б.И., Лютикова Е.А., Щапова Е.А. // Физико-химия полимеров. Тверь, 2010. Вып. 16. С. 318.
5. Технические условия ТУ 2493-003-13004749-93. Пластификатор ЭДОС.
6. Белокурова А.П., Бурмистров В.А., Щербина А.А., Росин М.В., Герасимов В.К., Чалых А.Е. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2006. Т. 49, № 6. С. 42.
7. Белокурова А.П., Герасимов В.К., Щербина А.А., Аркадьева Ю.А., Чалых А.Е. // Пласт. массы. 2009. № 10. С. 19.
8. Готлиб Е.М., Колтун Э.Е., Аверко-Антонович И.Ю. // Каучук и резина. 1999. № 5. С. 5.
9. Гороновский И.Т., Назаренко Ю.П., Некряч Е.Ф. Краткий справочник по химии. Киев, 1987.

М. С. Федосеев, Л. Ф. Державинская, Т. Е. Ощепкова, В. И. Карманов

Институт технической химии Уральского отделения РАН, г. Пермь

СОЗДАНИЕ ТЕРМОУСТОЙЧИВЫХ ВЛАГОСТОЙКИХ ЭПОКСИДНЫХ СВЯЗУЮЩИХ И КЛЕЕВЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ЛАТЕНТНЫХ САМООТВЕРЖДАЮЩИХСЯ ОЛИГОМЕРОВ, ЭПОКСИДИАНОВЫХ И ЭПОКСИНОВОЛАЧНЫХ СМОЛ

Синтезированы новые самоотверждающиеся под действием температуры и катализаторов эпоксидные олигомеры N-глицидил-о-хлоранилин и 4,4'-бис(глицидиламино)-3,3'-дихлордифенилметан. Методами ИК спектроскопии и дифференциальной сканирующей калориметрии изучены их химическое взаимодействие с различными реагентами и кинетика отверждения и самоотверждения. Разработаны и испытаны новые термоустойчивые влагостойкие эпоксидные связующие и полимерные композиционные материалы на их основе. По результатам испытаний установлена их более высокая теплостойкость по сравнению с известными эпоксидными связующими, применяемыми для изготовления органо- и углепластиков.

Полимерные композиционные материалы (ПКМ) благодаря уникальному сочетанию высокой прочности с низкой плотностью, высокой устойчивостью к ударным механическим и абразивным воздействиям находят широкое применение в авиастроении, судостроении, ракетной и космической технике. В зависимости от состава и структуры они применяются для изготовления изделий различного назначения – конструкционного, электро- и радиотехнического, теплоизоляционного. Традиционно применяемые ПКМ (углепластики) на основе эпоксидных связующих имеют основные недостатки – плохие ударные свойства, хрупкость и невысокую температуру стеклования и теплостойкость – ограничивающие температурный предел их применения. Температура стеклования применяемых эпоксидных ПКМ: ЭДТ-69М – 125⁰С, ЭДТ-10 – 100⁰С, УП-318 – 70⁰С, УП-2217 – 150⁰С, ЭХД-МК – 160⁰С, ЭХД-МД – 150⁰С, УП-352 – 160⁰С, ЭНФБ – 160⁰С [1]. В настоящее время за рубежом в качестве перспективных связующих рассматриваются полиимиды и бисмалеимиды, отличающиеся от эпоксидных материалов высокой термо- и теплостойкостью [2]. Для теплонагруженных конструкционных изделий в качестве матриц предлагаются высоконаполненные, в том числе и армированные пластиком, полиимидные составы типа PMR, LARC, NR (в России АПИ-2). Образование сетчатого полимера из имидообразующих мономеров за счет сложных химических превращений происходит на поверхности наполнителя (технология PMR). Указанная технология позволила обеспечить необходимые условия совмещения связующего с наполнителем, повысить качество пропитки. Однако на практике пока не

удаётся достичь высокого уровня физико-механических характеристик, сравнимого с уровнем ПКМ, изготавливаемых на основе эпоксидных связующих. Это связано с тем, что жесткоцепная сетчатая структура полиимидных матриц характеризуется высокими остаточными микронапряжениями, возникающими при высокотемпературном отверждении. В связи с этим в последние годы усилия ученых направлены на поиски путей решения проблемы повышения теплостойкости, влагостойкости и других характеристик композиционных материалов, изготавливаемых традиционно на основе эпоксидных связующих.

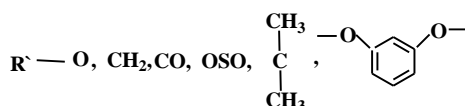
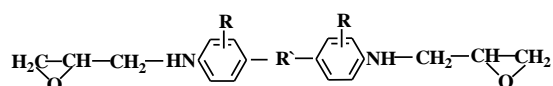
Широкое распространение как в России, так и за рубежом получил метод химической и структурной модификации исходных олигомеров и образующихся полимеров. В качестве модификаторов предложены самые разнообразные по химической природе соединения, например бисмалеимиды [3], глицидиловые эфиры некоторых бензойных кислот [4], гибридное связующее [5], имидазолы с мочевиными или уретановыми группами, лактон-имидазольные комплексы [6], азотсодержащие гетероциклы и N-(2,3-эпоксипропил)замещенные сульфонамиды [7]. С помощью химических модификаторов удастся повысить теплостойкость на 20–30%, что кардинально не решает проблемы создания конкурентоспособных полиимидов ПКМ на эпоксидной основе. Это связано еще и с тем, что полимерные композиты, образующиеся в ходе реакций полиприсоединения или полимеризации, являются неравновесными системами, так как химические процессы формирования макромолекул сопровождаются физическими процессами фазового разделения. Последнее обусловлено несовместимостью составляющих компонентов при возрастании их молекулярной массы. В таких системах, как правило, фазовое разделение остается незавершенным вследствие диффузионных ограничений и высокой вязкости реакционной системы. Незавершенность процесса фазового разделения в связующем обуславливает его термодинамическую и агрегативную неустойчивость, вследствие которой микроструктура полимерной матрицы и свойства композиционного материала изменяются во времени при воздействии повышенных температур, термовлажностных испытаний и при деформировании. В реальных связующих фазовое разделение наблюдается уже на стадии их приготовления и хранения. Введение отвердителей в состав связующего на порядок повышает мутность системы [8]. В связи с этим актуальной задачей является разработка новых термоустойчивых эпоксидных связующих и полимеров на их основе с минимальным содержанием в их составе реакционноспособных олигомеров и отвердителей, в том числе самоотверждающихся. Создание теплостойких эпоксидных композиций, самоотверждающихся под действием различных факторов, представляет большой интерес для различных областей техники. В настоящее время известны эпоксидные композиции, состоящие из смеси эпоксидного

олигомера и латентного отвердителя. В качестве латентных отвердителей известны основания Шиффа – продукты взаимодействия аминов и кетонов, которые при повышенной температуре в присутствии воды распадаются на амин и кетон по схеме $R'R''C=NR + H_2O \leftrightarrow R'R''C=O + H_2NR$. Выделившийся амин вступает во взаимодействие с эпоксидными группами олигомера. Кетон или остаётся в композиции, ухудшая её свойства, или улетучивается [9]. Наибольшее распространение в качестве латентных отвердителей получили комплексы фторида бора с кислород- и азотсодержащими соединениями, например аминами, которые обеспечивают высокую жизнеспособность композиций при умеренных температурах и разлагаются при высоких температурах на исходные борфтористоводородную кислоту и амин, которые быстро отверждают эпоксидные олигомеры. Однако полученные полимеры имеют недостаточную термостабильность [10].

Что касается синтеза и применения самоотверждающихся эпоксидных олигомеров, то такие сведения в литературе ограничены. В работе [11] сообщается о способе получения олигомеров взаимодействием избытка диглицидилового эфира бисфенола А с цианэтилированными алкиламинами с молекулярной массой 900–5000. В конденсированном состоянии вязкие олигомеры превращаются в твердые нерастворимые продукты, что свидетельствует о прохождении реакции гомополимеризации эпоксидных групп под действием температуры и третичных аминных групп. Однако отвержденные полимеры такого состава имеют небольшую температуру стеклования и соответственно теплостойкость.

Предложенное в работе [12] метакрилирование эпоксиаминных азофункционализированных олигомеров позволило авторам разработать способ получения самоотверждающихся сетчатых полимеров для оптоэлектроники. Полученные авторами тонкие оптические прозрачные пленки на предмет теплостойкости не изучались. По всей вероятности, эти полимеры, содержащие в основной цепи молекулы 4-амино-4'-нитроазобензольной группы, можно отнести к более теплостойким материалам, сравнимым с эпоксидными полимерами аминного отверждения.

Развивая латентный подход, нами разрабатываются новые латентные самоотверждающиеся эпоксидные олигомеры общей формулы:

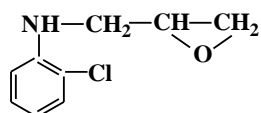


на основе которых могут быть созданы термоустойчивые влагостойкие полимерные материалы с высокими физико-механическими, адгезионными и теплофизическими характеристиками.

Синтез одного из группы латентного самоотверждающегося олигомера 4,4'-бис(глицидиламино)-3,3'-дихлордифенилметана (ГАХФМ)

осуществлен при взаимодействии эпихлоргидрина с 4,4'-диамино-3,3'-дихлордифенилметаном с последующим дигидрохлорированием едким натром. Обе стадии процесса проводили в среде этилового спирта по следующей методике. В четырехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой, термометром, обратным холодильником и капельной воронкой, загружают 133,5г (0,5 г-моль) 4,4'-диамино-3,3'-дихлордифенилметана, 95г (1,03 г-моль) эпихлоргидрина и 150 см³ этилового спирта. Содержимое колбы кипятят (Т кип. 82–83⁰С) в течение 12 часов. После охлаждения раствора до 40–45⁰С к нему при интенсивном перемешивании прибавляют по каплям в течение 30 мин раствор 42,3г (1,05 г-моль) едкого натра в 55 см³ воды. После окончания добавления щелочи систему выдерживают 1 ч при той же температуре. Далее в колбу заливают 150 см³ не смешивающегося с водой растворителя (толуол, дихлорметан, этилацетат). Полученный раствор трижды промывают водой по 200 см³ от хлорида натрия. Отгоняют растворитель, в остатке получают 169 г (89,18% от теоретического) олигомера с массовой долей эпокси групп 19,68%, динамической вязкостью при 50⁰С 4,35 Па·с, массовой долей NH-групп 7,1%, омыляемого хлора 0,08 %. Олигомер представляет собой прозрачную вязкую жидкость коричневого цвета, хорошо совмещается с эпоксидиановыми и эпоксиноволачными смолами, различными отвердителями и пластификаторами.

Реакционную способность такого строения олигомеров целесообразно изучать на модельных системах, в которых должен присутствовать структурный фрагмент олигомера. С этой целью нами синтезирован олигомер с одной эпокси группой и одной вторичной группой N-глицидил-ортохлоранилин (НГХА) общей формулы



Его синтез проводили по сходной методике путем взаимодействия ортохлоранилина с эпихлоргидрином. Полученный смолообразный олигомер имеет массовую долю эпокси групп 19,7 %, массовую долю вторичного азота 7,09 %, омыляемого хлора 0,1 %. По результатам элементного анализа (С – 59,18 %, Н – 5,55 %, N – 7,42 %), проведенного на установке LECO corporation (США), полученный олигомер соответствует приведенной формуле.

Реакционную способность НГХА изучали методом ИК спектроскопии на Фурье спектрометре IFS-66 («Bruker», Германия) (табл.1). Условия регистрации: окна KBr, 100 сканов, плёнка, придавленная на стекле. В результате исследований однозначно установлены химическое взаимодействие НГХА с анилином, п-аминобензойной кислотой, бензойной кислотой, изометилтетрагидрофталевым ангидридом, фенилизоцианатом, 4,4'-диамино-3,3'-дихлордифенил-

метаном и его самоотверждение под действием катализаторов 2-этил-4-метилимидазола, 2,4,6-трис(диметиламинометил)фенола при температуре 100⁰С с образованием полимерных пленок. Механизм отверждения олигомера ГАХФМ изучали по расходованию реакционных эпоксидных групп – уменьшается интенсивность полос 825, 905 и 962 см⁻¹ (эпоксидное кольцо) (рис. 1). Присутствие катализатора (2-этил-4-метилимидазола) значительно снижает температуру и скорость отверждения (рис. 2).

Олигомер ГАХФМ, так же как и НГХА, вступает в химическое взаимодействие со всеми известными аминными и ангидридными отвердителями, образуя соответствующие сетчатые полимеры. Кинетику реакции отверждения ГАХФМ изучали методом ДСК на калориметре DSC 822^e швейцарской фирмы «Mettler-Toledo» (табл. 2). Реакцию проводили в динамическом режиме в диапазоне температур 20–250⁰С со скоростью нагрева 5⁰С в мин. На термограммах фиксировались температура начала реакции ($T_{нач}$) и температура максимума ($T_{пик}$) (рис. 3).

Таблица 1. Химическое взаимодействие олигомера N-глицидил-ортохлоранилина с различными соединениями

Реагент	Температура реакции, время	Продукт реакции
Анилин	100 ⁰ С, 30 мин	
п-аминобензойная кислота	80 ⁰ С, 90 мин	
Изометилтетра-гидрофталевый ангидрид	80 ⁰ С, 150 мин	
Фенилизоцианат	80 ⁰ С, 150 мин	
Самоотверждение		
N-глицидил-ортохлоранилин	160 ⁰ С, 30 мин	
С катализатором 2-этил-4-метилимидазолом	80 ⁰ С, 60 мин	
С катализатором 2,4,6-трис(диметиламинометил)фенолом	80 ⁰ С, 150 мин	

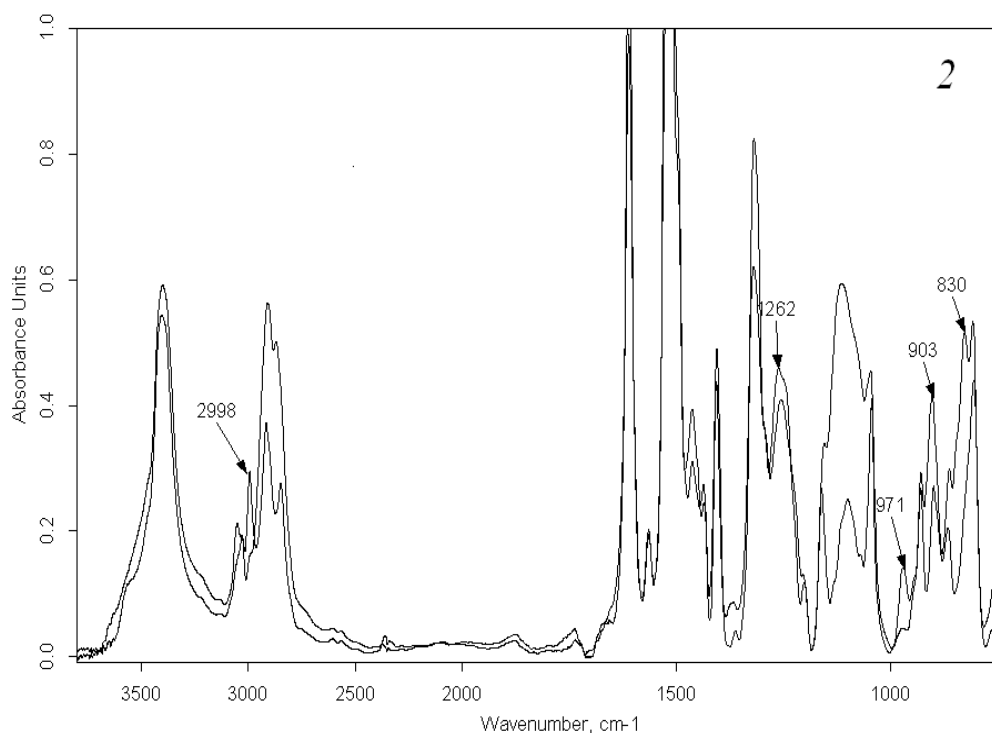


Рис. 1. ИК спектр олигомера ГАХФМ: 1 – исходный, 2 – отверждение 160⁰С, 3 ч

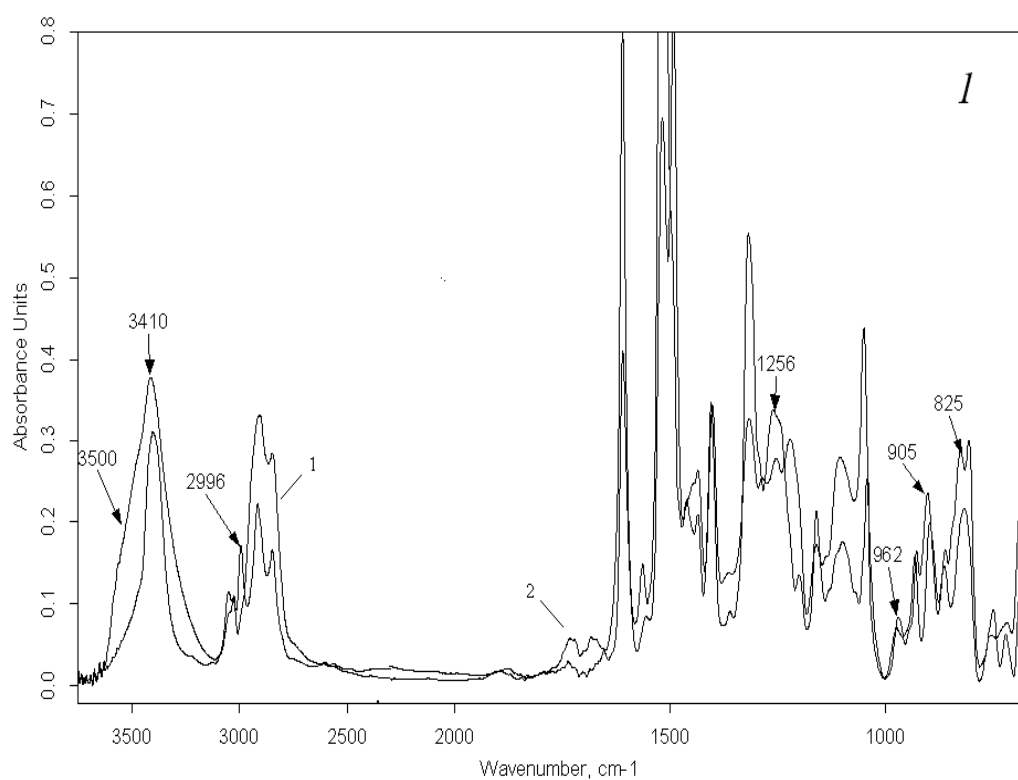


Рис. 2. ИК спектр олигомера ГАХФМ: 1 – исходный, 2 – отверждение в присутствии 2-этил-4-метилимидазола 100⁰С, 2 ч

Рассчитывали тепловой эффект реакции (Q) и эффективную энергию реакции взаимодействия (E). Установлено: олигомер ГАХФМ отверждается самостоятельно при температуре 160⁰С в течение 4–6 ч ($T_{нач}$

= 90⁰С, $T_{\text{пик}} = 228^{\circ}\text{C}$, эффективная энергия активации $E = 95$ кДж/моль). При введении катализаторов 2-этил-4-метилимидазола, 2,4,6-трис(диметиламинометил)-фенола, 1-метилимидазола, температура отверждения снижается до 100–110⁰С. Рассматривая механизм отверждения таких олигомеров, следует отметить, что тип химических превращений, сопровождающихся образованием сетчатой структуры полимера, до конца не выяснен. Результаты исследований реакционной способности олигомеров ГАХФМ и НГХА методами ДСК и ИК спектроскопии позволяют предполагать протекание реакции гомополимеризации эпоксидных групп. При умеренных температурах (20–25⁰С) ГАХФМ сохраняет свои свойства в течение 6 месяцев без изменения вязкости. Таким образом, его можно характеризовать как латентный олигомер.

Температура стеклования отвержденного ГАХФМ, установленная методом термомеханического анализа на приборе УИП-70 (Россия), составляет 299–300⁰С. Полимеры с таким уровнем температуры стеклования относятся к теплостойким. Нами были разработаны новые теплостойкие эпоксидные связующие ЭСК-1, ЭСК-2, не содержащие в своем составе отвердителей. Предполагалось, что они должны в процессе отверждения сформировать высокопрочную теплостойкую матрицу, а в результате ее химической или структурной модификации должны обладать высокой энергией когезии. В качестве химических модификаторов были исследованы трехфункциональные эпоксидные олигомеры – триглицидиловый эфир п-аминофенола (УП-610) и эпоксиновалачная формальдегидная смола (УП-643). В табл. 3 приведены результаты испытаний эпоксидных полимеров, характеризующие их термические и теплофизические свойства.

Проведены сравнительные со штатными составами испытания новых самоотверждающихся связующих в составе органо- и углепластиков (табл. 4 и 5). Результаты испытаний новых теплостойких эпоксидных связующих показали возможность их применения в технологии изготовления органо- и углепластиков. По физико-механическим свойствам они не уступают штатным связующим, а по теплостойкости и технологичности существенно их превосходят.

Водопоглощение новых материалов определяли по увеличению массы образца в холодной и горячей воде. Водопоглощение в холодной воде за 24 ч составило для ЭСК-1 и ЭСК-2 0,028 и 0,036% соответственно. В горячей воде при кипячении в течение 8 ч масса изменилась на 0,71 и 0,78% соответственно. Это позволяет отнести материалы ЭСК-1 и ЭСК-2 к водостойким.

В рамках данной работы представляло интерес оценить адгезионные свойства разработанных связующих по отношению к алюминию. Адгезию определяли на отрыв на алюминиевых грибках по ГОСТ 209-75 на разрывной машине модели 2167 Р-50. Результаты испытаний приведены в

таблице 6. Когезионный характер разрыва по материалу свидетельствует о высокой адгезии разработанных составов к алюминию.

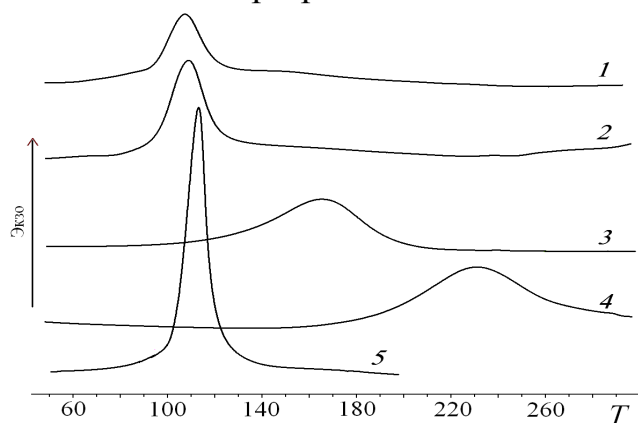


Рис. 3. Кривые ДСК процесса отверждения латентных олигомеров: **1** – НГХА + 2,4,6-трис(диметиламинометил)-фенол; **2** – ГАХФМ + 2,4,6-трис(диметиламинометил)-фенол; **3** – ГАХФМ + изометилтетрагидрофталевый ангидрид; **4** – ГАХФМ; **5** – ГАХФМ + 2-этил-4-метилимидазол. T – температура ($^{\circ}\text{C}$)

Таблица 2. Данные ДСК процесса отверждения латентных олигомеров

Олигомер, катализатор	$T_{\text{нач}}$	$T_{\text{пик}}$	Q , $\text{Дж}\cdot\text{г}^{-1}$	E , $\text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$
	$^{\circ}\text{C}$			
НГХА 2,4,6-трис(диметиламинометил)фенол	62	107,3	147,4	116,4
ГАХФМ	133	228	296,8	103,2
ГАХФМ Изометилтетрагидрофталевый ангидрид	65	165,5	252	63,9
ГАХФМ 2,4,6-трис(диметиламинометил)фенол	55	108,8	187,1	100,9
ГАХФМ 2-этил-4-метилимидазол	75	113,1	345,8	113,8

Таблица 3. Влияние состава эпоксидного связующего на температуру стеклования и физико-механические свойства полимеров

Марка связующего	Состав связующего	$T_{\text{ст}}, ^{\circ}\text{C}$	Физико-механические свойства при разрыве при разных температурах			
			25°C		150°C	
			σ , МПа	ε , %	σ , МПа	ε , %
ЭСК-1	ГАХФМ	290-300	40	6	40	6
ЭСК-3	ГАХФМ-50 УП-610-50 ДиаметХ-25	200	50	8	45	10
ЭСК-4	ГАХФМ-50 УП-643-50 ДиаметХ-25	153	50	8	30	18
ЭСК-5	ГАХФМ-50 УП-643-50 ИМТГФА УП 606/2	140	40	8	11	20

Таблица 4. Сравнительные результаты испытаний органопластиков

Связующее	Наполнитель	Разрывная нагрузка, МПа
Штатное связующее УП-2217	Армос	152
	Русар	165
Связующее ЭСК-1 Олигомер ГАХФМ - 70 Этилацетат - 30	Армос	154
	Русар	176
Связующее ЭСК-2 Олигомер ГАХФМ - 70 Этилацетат - 30 2-этил-4-метилимидазол-1%	Армос	153
	Русар	177

Таблица 5. Сравнительные результаты испытаний углепластиков

Штатное связующее ЭНФБ			Связующее ЭСК-1		
Температура испытаний	σ , МПа	Потеря прочности, %	Температура испытаний	σ , МПа	Потеря прочности, %
Испытания на изгиб					
20 ⁰ С	864		20 ⁰ С	631	
Выдержка 1ч 45 мин 150 ⁰ С	290	66,4	Выдержка 1ч 45 мин 150 ⁰ С	458	27,4
Выдержка 40мин 150 ⁰ С, охлаждение, выдержка 1 ч 45 мин, 260 ⁰ С	116	86,6	Выдержка 40мин 150 ⁰ С, охлаждение, выдержка 1ч 45 мин 260 ⁰ С	154	75,6
Испытания на разрыв					
25 ⁰ С	160		25 ⁰ С	160	
100 ⁰ С	105	34	100 ⁰ С	160	0
150 ⁰ С	95	41	150 ⁰ С	140	12,5
200 ⁰ С	90	44	200 ⁰ С	120	25

Таблица 6. Адгезионные свойства эпоксидных связующих

Марка связующего	σ , кг/см ²	Характер разрушения
ЭСК-1	80	Когезионный
ЭСК-2	95	Когезионный
ЭСК-3	85	Когезионный
ЭСК-4	105	Когезионный
ЭСК-5	120	Когезионный

Таким образом, можно сделать выводы:

1. Синтезирован новый латентный эпоксидный олигомер 4,4'-бис(глицидиламино)-3,3'-дихлордифенилметан с эпоксидными и вторичными аминными группами, обладающий латентностью при низких и способностью к самоотверждению при повышенных температурах с образованием теплостойкого сетчатого полимера.
2. Методами ИК спектроскопии и дифференциальной сканирующей калориметрии изучена кинетика отверждения и самоотверждения

модельного олигомера N-глицидил-ортохлоранилина и показана его реакционная способность по отношению к различным отвердителям и реагентам.

3. Разработаны новые теплостойкие эпоксидные связующие, предназначенные для изготовления по существующим технологиям композиционных материалов конструкционного назначения. Проведены их испытания в составе органо- и углепластиков и установлено, что по физико-механическим свойствам они не уступают существующим материалам, а по теплостойкости существенно их превосходят.

4. Определена прочность адгезионных соединений новых эпоксидных связующих к алюминию и показано, что они обладают достаточно высокой адгезией.

Работа выполнена при финансовой поддержке Уральского отделения РАН (проекты «Создание термоустойчивых влагостойких эпоксидных связующих для клеевых соединений нового поколения на основе латентных самоотверждающихся эпоксидных олигомеров, эпоксидиановых и эпоксиноволачных смол» и «Разработка физико-химических основ создания термо-, тепло- и влагостойких эпоксиполимерных материалов с улучшенными упругодеформационными характеристиками»).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Федосеев М.С., Терешатов В.В., Державинская Л.Ф., Москвичев А.Н. // Матер. XLVII Междунар. конф. «Актуальные проблемы прочности». Н.Новгород, 2008. Ч. 2. С. 99–101.
2. Михайлин Ю.А. Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы. СПб, 2006.
3. Катухова А.М. и др. // Пластмассы. 2006. №8. С. 9–12.
4. Садычов М.Ф., Ищенко Н.Я., Агеева С.А. // Пластмассы. 2008. №3. С.24.
5. Кленин Ю.Г., Коробко А.П. и др. Патент РФ 2255097. Б.И. №18. 2005.
6. Патент США 5250638. 1993.
7. Карат Л.Д., Стрельцов В.И., Кулик Т.А., Григоренко Т.И. // Тез. докл. IX Междунар. конф. по химии и физикохимии олигомеров. Одесса, 2005. С. 50.
8. Кобец Л.П., Деев И.Г. // Российский химический журнал. 2010. LIV, № 1. С. 67–78.
9. Сорокин М.Ф., Шодэ Л.Г., Алексагин А.В. // Химия и хим. технология. 1980. № 7. С. 900–904.
10. Лукашева В.И., Лобачева Д.Н. // Пластмассы. 1987. № 94. С. 46–48.
11. Шевчук А.В., Грищук О.И., Шевченко В.В., Шилов В.В. // Тез. докл. VII Междунар. конф. по химии и физикохимии олигомеров «Олигомеры 2000». Пермь, 2000. С. 101.
12. Вахонина Т.А., Шулындин С.В., Иванова Н.В. // Тез. докл. X Междунар. конф. по химии и физикохимии олигомеров. Волгоград, 2009.

УДК 541.64

О. В. Бондалетов, Л. И. Бондалетова, В. В. Бочкарев, В. Г. Бондалетов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСОВ АКРИЛОВЫХ ЭФИРОВ С ТЕТРАХЛОРИДОМ ТИТАНА

Взаимодействие акриловых эфиров с тетрахлоридом титана приводит к образованию комплексов, исследованных методами ЯМР ^1H -спектроскопии и полуэмпирическим методом РМб, способных реагировать с мономерами жидких продуктов пиролиза с образованием модифицированных нефтеполимерных смол.

Одной из актуальных задач современной нефтехимии является получение новых (со)полимеров с реакционноспособными группами в их составе. Наличие функциональных групп в (со)полимерах позволит проводить химическую модификацию, структурирование и другие полимераналогичные превращения с целью получения продуктов с заданным комплексом свойств.

Ввиду ограниченности применения нефтеполимерных смол (НПС) в качестве самостоятельного пленкообразующего возникает необходимость их функционализации, что может быть достигнуто как введением функциональных групп в структуру предварительно полученной молекулы НПС или введением различных добавок в ее состав, так и сополимеризацией исходного сырья (жидких продуктов пиролиза) с различными ненасыщенными компонентами [1].

Наиболее перспективным способом получения модифицированных НПС являются метод введения полярных сомономеров в исходное сырье и его дальнейшая полимеризация. Следует учитывать, что в катионной полимеризации активны все непредельные углеводороды, входящие в состав фракций жидких продуктов пиролиза. В это же время выбранные в качестве модифицирующих агентов акриловые мономеры не способны полимеризоваться под действием катионных катализаторов, таких, как апротонные кислоты (тетрахлорид титана или тетрахлорид олова) или алкилпроизводные металлов (триэтилалюминий, диэтилалюминийхлорид) [2]. Известно также, что инициаторами многих процессов ионной полимеризации являются донорно-акцепторные комплексы или процессы, протекающие через промежуточные стадии их образования. Образование таких соединений сопровождается значительным изменением полярности, что свидетельствует о смещении электронной плотности при комплексообразовании или переносе заряда от одного компонента к другому [3].

Процессы комплексообразования тетрахлорида титана (ТХТ) с производными акриловой кислоты изучались методами криоскопического и диэлектromетрического титрования и ИК спектроскопии в работе [4], где

показано, что образование комплексов состава 1 : 2 происходит постадийно: вначале при избытке ТХТ образуются соединения состава 1 : 1, затем при дальнейшем добавлении донора – соединения состава 1 : 2.

Цель данного исследования – изучение комплексов ТХТ с эфирами метакриловой кислоты и их сополимеризации с непредельными соединениями жидких продуктов пиролиза.

При смешении ТХТ и бутилового эфира метакриловой кислоты (БМА) в соотношении 1 : 2 нами было получено окрашенное соединение, в ЯМР ^1H -спектре которого наблюдалось смещение сигналов олефиновых протонов БМА (5,469 и 6,024 м.д.) в область слабых полей (5,794 и 6,459 м.д.). Аналогичное смещение сигналов олефиновых протонов наблюдается в спектрах комплексов ТХТ с метиловым и *изо*-бутиловым эфиром метакриловой кислоты. Следует также отметить смещение в слабое поле сигнала протона, расположенного в α -положении к кислороду эфирной группы, для всех исследованных эфиров. Поскольку величина химического сдвига в первую очередь определяется электронной плотностью на атоме водорода, которая зависит от электроотрицательности соседнего атома, полученные результаты свидетельствуют об изменении электронной плотности на двойной связи и атоме кислорода карбонильной группы, т.е. группах, способных участвовать в комплексообразовании с ТХТ. Сигналы олефиновых протонов исходных мономеров в спектрах полученных комплексов полностью отсутствуют, что указывает на высокую прочность образующихся комплексов. Таким образом, полученные результаты подтверждают образование комплексов состава эфир – ТХТ – эфир, подобных описанным в литературе [4; 5].

Также были получены комплексы БМА с ТХТ состава 1 : 0,3 и 1 : 1, в ЯМР ^1H -спектрах которых замечено подобное смещение в слабое поле сигналов олефиновых протонов (табл. 1). Анализируя данные таблицы, можно заключить, что при недостатке ТХТ в основном образуется комплекс ТХТ–БМА состава 1 : 2, а при избытке ТХТ – состава 1 : 1, что согласуется с литературными данными [4; 5].

Образование π -комплексов ТХТ с винильной группой БМА подтверждают и ИК спектры, в которых наблюдается снижение частоты поглощения валентных колебаний двойной связи на 53 см^{-1} , комплексообразование по карбонильной группе подтверждает смещение полосы поглощения валентных колебаний С=О-группы на $29,3\text{ см}^{-1}$.

Попытка провести полимеризацию комплексов ТХТ–БМА состава 1 : 2 под действием каталитической системы ТХТ – диэтилалюминийхлорид, взятых в мольном соотношении 1 : 1, при концентрации ТХТ, равной 2 %, при $80\text{ }^\circ\text{C}$, в течение 2 ч не привела к образованию значимых количеств полимера. В этих же условиях при сополимеризации комплекса с мономерами жидких продуктов пиролиза образуются 40...50 % НПС [6; 7].

Таблица 1. Значения химических сдвигов протонов бутилметакрилата и его комплексов с тетрагалоидом титана различного состава

Вещество	Значения химических сдвигов δ протонов, м.д.						
							
	1	2	3	4	5	6	7
БМА	5,469	6,024	1,870	4,078	1,570	1,340	0,902
Комплекс БМА:ТХТ=1 : 0,3	5,793	6,434	1,992	4,467	1,717	1,420	0,939
$\Delta\delta^*$	0,324	0,410	0,122	0,389	0,147	0,080	0,037
Комплекс БМА:ТХТ=1 : 0,5	5,794	6,459	1,971	4,501	1,700	1,383	0,911
$\Delta\delta^*$	0,325	0,435	0,101	0,423	0,130	0,043	0,033
Комплекс БМА:ТХТ=1 : 1	5,981	6,62	2,069	4,632	1,780	1,460	0,976
$\Delta\delta^*$	0,512	0,596	0,199	0,554	0,210	0,120	0,098

*Разность химических сдвигов протонов мономера и комплекса

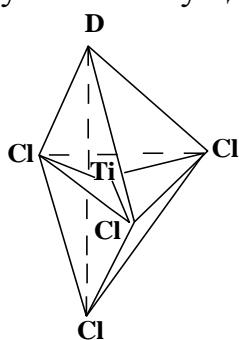
Изучение строения органических соединений и механизма реакций тесно связано с использованием квантово-химических расчетов, позволяющих понять электронное строение и геометрию молекул, оценить суммарные заряды на атомах, энтальпию образования и другие характеристики, а также изменение электронной плотности на двойной связи мономера при образовании донорно-акцепторного комплекса [3]. В таких комплексах мономер обычно выступает как нуклеофильный агент, что влечет за собой понижение электронной плотности его двойной связи по сравнению со свободным мономером.

Исследование полученных комплексов необходимо для установления механизма инициирования сополимеризации непредельных соединений жидких продуктов пиролиза с эфирами. Для решения поставленной задачи были смоделированы комплексы метилакрилата (МА) как наиболее простой молекулы из рассматриваемых эфиров и ТХТ различного состава и строения – эквимольного (1 : 1), при избытке ТХТ (1 : 2) и недостатке (2 : 1) и рассчитаны заряды на атомах, дипольные моменты, кратности образующихся связей с помощью полуэмпирического метода РМ6 программы МОРАС 2009.

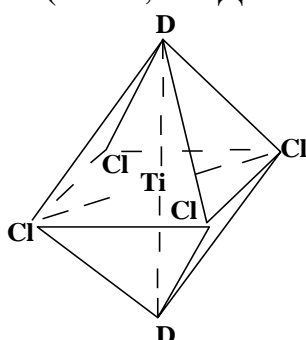
Молекула МА обладает двумя реакционными центрами (карбонильная и винильная группы) в процессе комплексообразования с ТХТ, следовательно, существует возможность образования комплексов типа nV (n – неподеленная пара электронов донора, V – вакантная орбита акцептора) или πV (π – электроны ненасыщенных связей донора). А тетрагалогениды олова и титана дают с соединениями кислорода

комплексы двух типов: состава ТХТ–донор (Д) с координацией металла 5 и состава Д–ТХТ–Д с координацией металла 6 [4; 5].

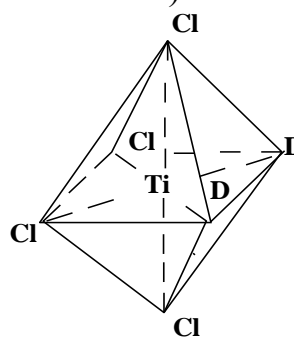
При образовании пятикоординационного комплекса ТХТ–МА состава 1 : 1 с координацией металла преимущественно по карбонильной группе получена конформация тригональной бипирамиды (комплекс 1). При добавлении донора (МА) идет образование шестикоординационных комплексов ТХТ–МА состава 1 : 2 октаэдрической конформации *цис*- и *транс*-формы с координацией атома металла ТХТ по карбонильной и двойной связи МА. Вероятность образования комплексов с участием двух карбонильных групп доноров выше (-1464,32 кДж/моль, комплекс 3), но это не исключает комплексообразования по двойной связи и карбонильной группе молекул доноров (-1463,18 кДж/моль, комплекс 2).



Комплекс 1



Комплекс 2



Комплекс 3

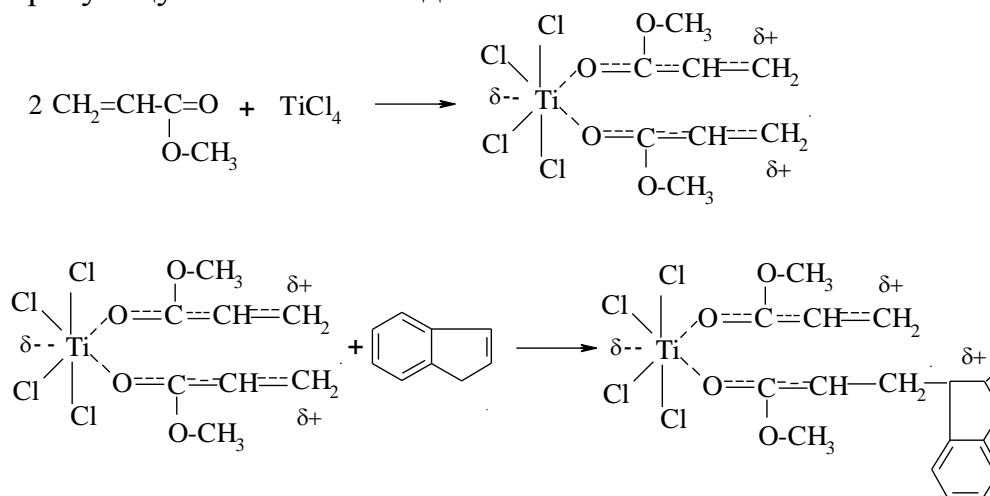
Образование комплекса приводит к поляризации π -электронов двойной связи, снижению общего заряда и кратности связи, перераспределению зарядов в молекуле донора – метилакрилата (табл. 2).

Таблица 2. Значения заряда на двойной связи и дипольного момента соединений

Соединение	Заряд на двойной связи	Дипольный момент
Метилакрилат	-0,463	2,507
МА–ТХТ–МА, комплекс 3	-0,432	8,244
Стирол	-0,449	0,029
Инден	-0,306	0,792
Циклопентадиен	-0,310	0,724
Дициклопентадиен	-0,385 (норборненовая) -0,318 (циклопентеновая)	0,376

В этой же таблице приведены рассчитанные значения заряда на двойной связи и дипольного момента некоторых мономеров жидких продуктов пиролиза. Как видно, двойная связь метилакрилата в комплексе (табл. 2) становится более электронодефицитной, чем в исходной молекуле мономера, в результате чего становится возможной сополимеризация полученного комплекса с мономерами жидких продуктов пиролиза (инденом, циклопентадиеном, стиролом и др.), имеющими избыток

электронной плотности на двойной связи и высокую полярность, характеризующуюся значением дипольного момента:



Таким образом, следует отметить, результаты исследования сополимеризации акриловых мономеров с непредельными соединениями жидких продуктов пиролиза [6; 7] согласуются с результатами расчетов (табл. 2) и показывают, что на реакционную активность мономеров в процессе сополимеризации оказывают влияние и полярность мономера, и значение заряда на двойной связи. Но более значимым в исследуемом процессе является полярность мономера, определяющая высокую активность индена и циклопентадиена в сополимеризации с акриловыми мономерами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Думский Ю.В., Но Б.И., Бутов Г.М. Химия и технология нефтеполимерных смол. М., 1999.
2. Киреев В.В. Высокомолекулярные соединения. М., 1992.
3. Ерусалимский Б.Л. Ионная полимеризация полярных мономеров. Л., 1970.
4. Гурьянова Е.Н. // Успехи химии. 1968. Т. XXXVII, № 11. С. 1981–2002.
5. Севастьянова Т.Н., Суворов А.В. // Координационная химия. 1997. Т. 23, № 11. С. 812–821.
6. Бондалетов О.В., Бондалетов В.Г., Огородников В.Д., Бондалетова Л.И., Уварова А.С. // Нефтепереработка и нефтехимия. 2009. № 9. С. 20–24.
7. Бондалетов О.В., Бондалетова Л.И., Огородников В.Д., Бондалетов В.Г. и др. // Известия Томского политехнического университета. 2010. Т. 316, № 3. С. 77–82.

Т. М. Ушакова, И. Н. Мешкова, Е. Е. Старчак, В. Г. Гринев, Т.А. Ладыгина,
А. А. Самойленко, В.Г. Крашенинников, Л. А.Новокшонова

Институт химической физики РАН им. Н. Н. Семенова

МОДИФИКАЦИЯ ПЭВП СОПОЛИМЕРАМИ ЭТИЛЕН/ α -ОЛЕФИН В ПРОЦЕССЕ СИНТЕЗА НА ЦИРКОНОЦЕНОВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Последовательной гомо- и сополимеризацией этилена с гексен-1 и октен-1 на гомогенных катализаторах на основе Cp_2ZrCl_2 и $Me_2Si(Ind)_2ZrCl_2$ и $C_2H_4(Ind)_2ZrCl_2$, активированных метилалюмоксаном (МАО), синтезированы полимерные композиции ПЭВП с различным содержанием сополимеров этилена с указанными олефинами. Установлено, что компоненты композиций способны к сокристаллизации непосредственно в процессе синтеза. Проведено сравнение физико-механических свойств ПЭВП и ПЭВП, модифицированного сополимерами.

Создание полимерных композиций путем введения в ПЭ матрицу добавок олефиновых сополимеров (СП) расширяет возможности модификации структуры и улучшения свойств материала. Такие композиции традиционно получают механическим смешением компонентов в расплаве [1]. В работе исследован новый «реакторный» метод получения полимерных материалов на основе ПЭВП, который является аналогом интенсивно развивающихся в настоящее время технологических процессов, использующих мультиреакторные схемы [2]. Метод состоит в проведении многостадийных процессов гомополимеризации этилена с последующей сополимеризацией этилена с высшими α -олефинами. Особенно интересным для введения в ПЭ матрицу СП представлялось использование металлоценовых катализаторов. В отличие от традиционных катализаторов Циглера–Натта в присутствии металлоценовых систем с высоким выходом образуются полимерные продукты с различной в зависимости от природы прекатализатора ММ и СП с высоким содержанием высшего α -олефина [3]. Это позволяет в более широких пределах варьировать структуру и свойства компонентов «реакторных» композиций (РК), влиять на кристаллизационные процессы, морфологию и на физико-механические свойства материала.

В настоящей работе с целью получения ПЭВП, модифицированного сополимерами этилен/гексен-1 (СЭГ) или этилен/октен-1 (СЭО), исследован двухстадийный процесс полимеризации этилена (ст. I) с последующей сополимеризацией этилена (C_2) с гексен-1 (C_6) или октен-1 (C_8) (ст. II) с применением гомогенных катализаторов на основе Cp_2ZrCl_2 (1), $Me_2Si(Ind)_2ZrCl_2$ (2) и $C_2H_4(Ind)_2ZrCl_2$ (3), активированных метилалюмоксаном (МАО). Изучены состав и молекулярно-массовые характеристики как «реакторных» композиций ПЭВП/СП, так и их компонентов. Проведено сравнение термического поведения и

деформационно-прочностных свойств ПЭВП и модифицированного ПЭВП.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Двухстадийную полимеризацию проводили при 30°C в стеклянном реакторе, снабженном мешалкой и системой термостатирования. Реактор вакуумировали, подавали 70 мл толуола, MAO и соединение циркония, затем этилен. После окончания стадии полимеризации этилена в зону реакции подавали расчетное количество сомономера.

Составы сополимеров и сополимерных компонентов реакторных композиций определяли методами ИК и ^{13}C ЯМР спектроскопии. Составы сополимерных компонентов РК рассчитывали с учетом поглощения этилена на стадиях гомо- и сополимеризации. ИК и ^{13}C ЯМР спектры получали соответственно на спектрометрах «Beckman IR 4260» и «AM-400 WB» (370 К). Молекулярно-массовые характеристики полимеров измеряли на гель-хроматографе "Waters 150" в о-дихлорбензоле при 140°C. Кривые плавления образцов снимали на дифференциальном сканирующем калориметре «Perkin-Elmer DSC» при скорости нагревания 20 град/мин. Показатель текучести расплава (ПТР) полимеров определяли при 190°C и нагрузках 2.16 и 21.6 кг. Механические испытания проводили с использованием разрывной машины «JJ Instruments» при комнатной температуре и скорости растяжения образцов 1 мм/мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 для примера представлены кинетические кривые двухстадийных последовательных процессов гомополимеризации этилена с последующей его сополимеризацией с гексен-1 на катализаторе 2/MAO при различных отношениях концентраций сомономеров в зоне реакции на стадии сополимеризации $F=[\text{C}_6]/[\text{C}_2]$.

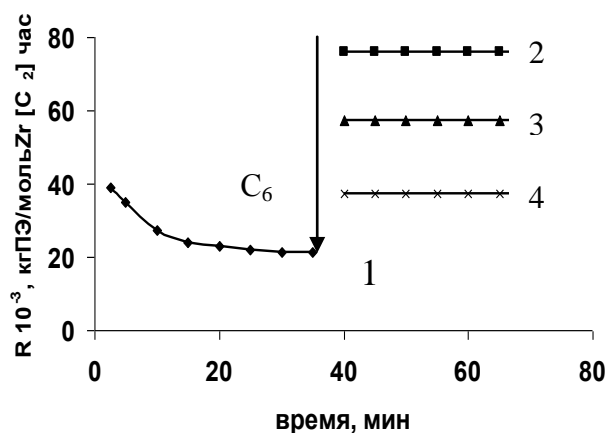


Рис. 1. Кинетические кривые двухстадийных последовательных процессов гомополимеризации этилена (1) и сополимеризации этилен/гексен-1 (2-4) на 2/MAO: 30°C, $[\text{C}_2] = 5.3 \times 10^{-2}$ моль/л, F: 1.9 (2), 3.8 (3), 12.6 (4)

Видно, что в последовательных процессах наблюдается мономерный эффект (МЭ), т.е. увеличение поглощения C_2 в присутствии сомономера. Это характерно и для одностадийной сополимеризации этилена с α -олефинами на Ц-Н катализаторах. Подробно МЭ обсуждается в [4].

Анализ данных, полученных при сравнении составов сополимеров, синтезированных в одинаковых условиях в одностадийной сополимеризации и на ст. II последовательных процессов, показал, что пре-полимеризация этилена не влияет на состав СЭГ и СЭО (таблица).

Состав СП и молекулярно-массовые характеристики полимерных продуктов (30°C, [Zr]=5 × 10⁻⁶ моль/л, [Al]:[Zr]=2000)

№	Zr-цен	τ ст. I, мин	оле-фин	$F = \frac{[C_\alpha]}{[C_2]}$	C _α в СП, мол%	СП в РК, масс. %	M _w × 10 ⁻³	ММР
1	1		C ₆	-	-	ПЭВП	320	3.1
2		0		2.0	4.4	100	47	2.5
3		30		2.0	4.8	50	131	7.0 бм.
4		82		2.0	4.9	30	117	8.7 бм.
5	2			-	-	ПЭВП	1000	3.7
6		0		1.9	7.1	100	131.4	2.5
7		25		2.0	6.1	30.8	416	5.1 бм.
8		0		3.8	15.9	100	110	2.5
9		40		3.7	16.0	30.3	370	5.0 бм.
10		0		12.6	19.3	100	63	2.5
11		32		10.1	20.5	31.5	350	7.9 бм.
12		47		10.8	17.7	7.8	400	6.7 бм.
13	3		C ₈	-	-	ПЭВП	165	2.9
14		0		14.3	18.5	100	30	2.0
15		38		14.3	19.0	57	104	3.9
16		52		14.3	18.6	37	110	3.9
17		90		14.3	18.2	26	120	3.4

Из данных, представленных в таблице и на рис. 2, видно, что молекулярная масса ПЭВП и СП, полученных в одностадийных процессах, а для ПЭВП и на ст. I последовательных, зависит от природы прекатализатора. Индекс полидисперсности (ММР) ПЭВП и СП составил соответственно 2,9–3,7 и 2,0–2,5, что характерно для одноцентровых металлоценовых катализаторов. Введение сополимеров в ПЭВП приводит к увеличению индекса полидисперсности РК, причем в ряде РК, включающих СЭГ с различным содержанием сомономера, наблюдаются высокие значения ММР (6,7 8,7, таблица, оп. 3, 4, 7, 9, 11, 12) и ярковыраженная бимодальность (бм.) кривых ММР (рис. 2).

На кривых ММР указанных РК присутствуют по два пика в областях низких и высоких ММ, причем положение каждого совпадает с положением пиков для немодифицированного ПЭВП и СЭГ. Характер кривых ММР особенно в области низких ММ позволяет сделать предположение, что преполимеризация этилена не влияет существенно на молекулярно-массовые характеристики СП. Это означает что путем выбора сомономера, каталитической системы и условий отдельных стадий

последовательного процесса возможно введение в ПЭ матрицу сополимеров с заданными и контролируруемыми составами и свойствами.

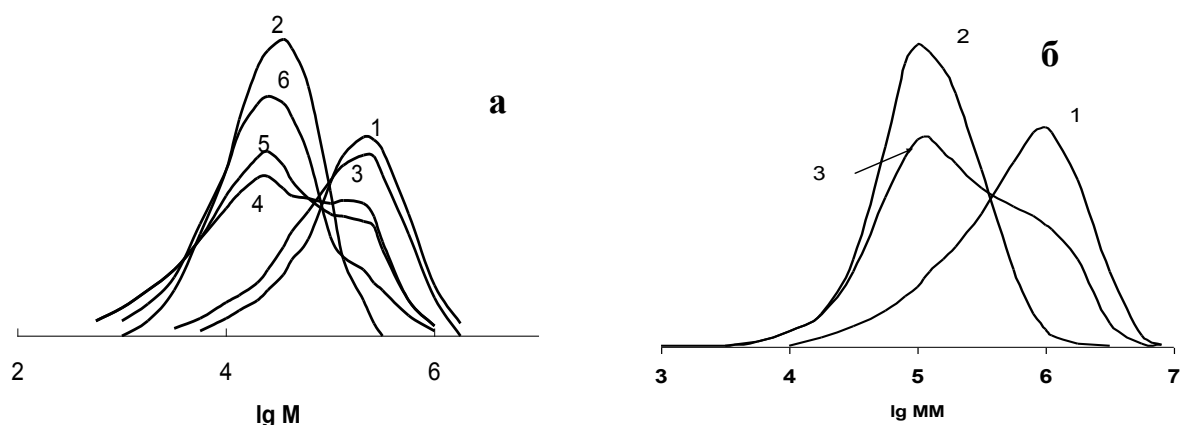


Рис. 2. Кривые молекулярно-массового распределения ПЭВП, сополимеров этилена с гексен-1 и РК на их основе, полученных на катализаторах **1**/MAO (а) и **2**/MAO (б): а – ПЭВП с ММ=320000 (1); СЭГ с $C_6 = 4$ мол. % (2); РК с содержанием СЭГ, масс. %: 15 (3), 30 (4), 50 (5), 90 (6). б – ПЭВП с ММ= 1000000 (1), СЭГ с $C_6 = 15,9$ мол. % (2), РК с содержанием СЭГ 30 масс. % (3)

Были получены 3 серии РК: **I** – ПЭВП с ММ=320000 и различным содержанием СЭГ (4,8 мол. % C_6); **II** – ПЭВП с ММ=1000000 и 30 мас. % СЭГ различного состава (от 10 до 37 мол. % C_6) и **III** – ПЭВП с ММ=165000 и различным содержанием СЭО (18 мол. % C_8). Методом ДСК показано, что модификация ПЭВП сополимерами реакторным методом приводит к уменьшению температуры плавления ПЭ части РК, причем для ряда композиций наблюдался единичный пик плавления (рис.3). Это можно объяснить тем, что непосредственно в синтезе композиций протекают процессы сокристаллизации между ПЭ макроцепями и сегментами цепи, находящимися между разветвлениями в макромолекулах СП [1], приводящие к изменению морфологии материала.

Исследование деформационно-прочностных характеристик РК и их компонентов показало, что при введении СЭГ с содержанием $C_6=10-37$ мол. % в ПЭВП меняется тип кривых напряжение-деформация. Вид кривых композиций ПЭВП/СЭГ сходен с кривыми напряжение-деформация эластомеров. Повышение содержания СЭГ, например, в композиции **I** от 15 до 90 мас. % сопровождается снижением его прочностных показателей. Однако ПЭВП, модифицированный 30 и 50 мас. % СЭГ, характеризуется достаточно высокими величинами предела текучести ($\sigma_T = 18$ и 16 МПа) и прочности при разрыве ($\sigma_p = 23$ и 21 МПа), превышающими характеристики модифицирующего СЭГ ($\sigma_T = 13$ и $\sigma_p = 16$ МПа) (рис. 4). Зависимости удлинения при разрыве для РК **I** от содержания СЭГ (рис. 5) и РК **II** от состава сополимера (рис. 6) имеют экстремальный характер, причем, как

видно из рисунков, для ряда композиций этот показатель намного превышает ϵ_p немодифицированного ПЭВП.

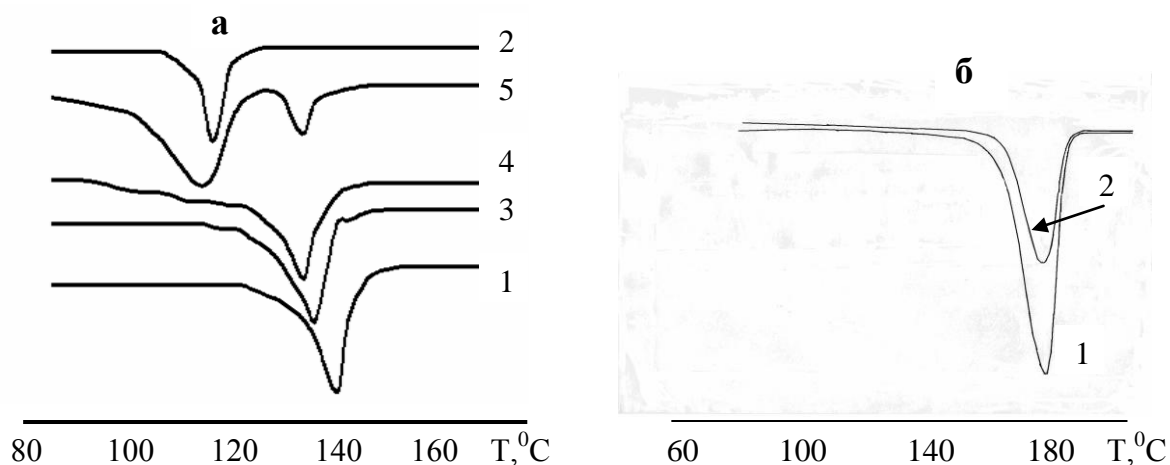


Рис. 3. Кривые ДСК для ПЭВП, СЭГ и РК на их основе. (а) 1 – ПЭВП (ММ=320000), 2 – СЭГ ($C_6=4,8$ мол. %); РК с содержанием СЭГ, мас. %: 3 – 30, 4 – 50, 5 – 90; (б) 1 – ПЭВП (ММ=1000000), 2 – РК с содержанием СЭГ ($C_6=16$ мол. %) 30 мас. %

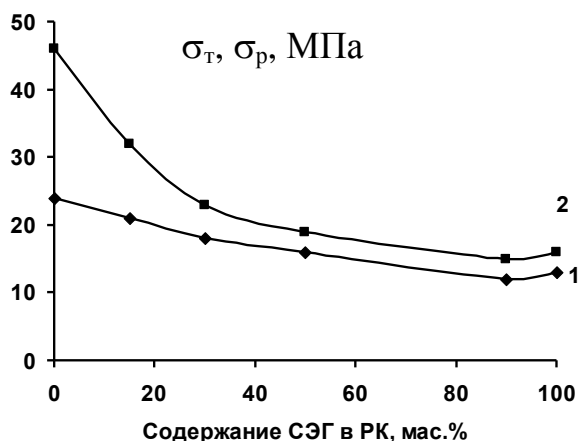


Рис. 4. Влияние содержания СЭГ на σ_T (1) и σ_p (2) РК на основе ПЭВП (ММ=320000 и СЭГ ($C_6=4.8$ мол. %)

Следует отметить, что все рассмотренные выше РК обладают широким бимодальным ММР (таблица). Исследование свойств РК III показало, что введение СЭО (18 мол. % C_8) в ПЭВП с ММ=165000 привело к ухудшению деформационно-прочностных свойств материала.

Модификация ПЭВП сополимерами приводит к увеличению ПТР материала. Показатель текучести расплава ПЭВП при 190°C и нагрузке 21,6 кг составляет 0,08, а РК I с 30 и 50 мас% СЭГ – 5.5 и 16.4 г/10 мин.

Таким образом, использование предлагаемого в работе «реакторного» метода позволяет получать полимерные композиции на основе ПЭВП и модифицирующего СП, обладающего заданными свойствами. Компоненты РК способны к сокристаллизации непосредственно в ходе синтеза.

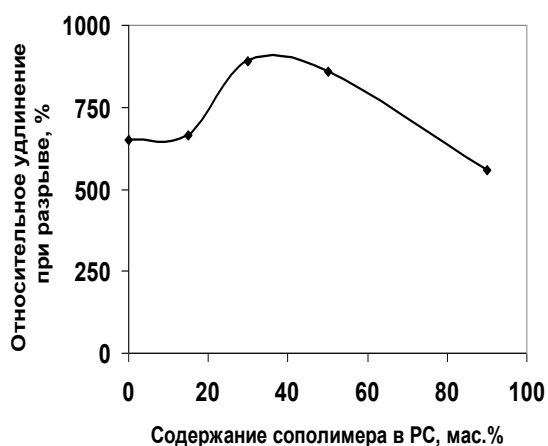


Рис. 5. Зависимость ϵ_r от состава РК I

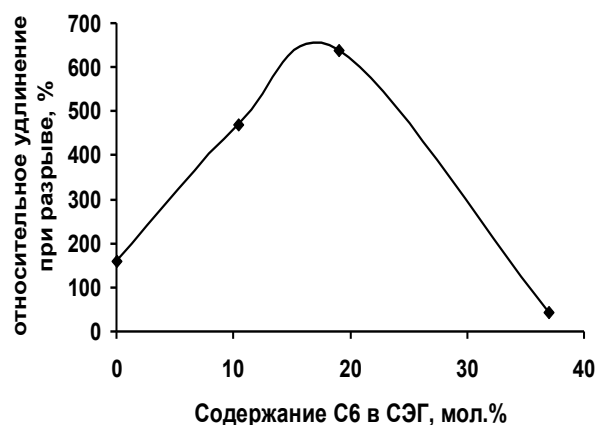


Рис. 6. Зависимость ϵ_r от состава СЭГ в РК II с 30 мас.% СЭГ

Показано влияние состава и ММ сополимерной составляющей РК, а также характера молекулярно-массового распределения РК на свойства материала. Синтезированы композиции ПЭВП/СЭГ, сочетающие достаточно высокую прочность и пластические свойства с высоким относительно немодифицированного ПЭВП индексом текучести расплава.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (№ 08-03-01026а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhao Y., Liu S., Yang D. // Macromol. chem. phys. 1997. V. 198. P. 1427.
2. Gally P., Collina G., Sgazzi P et al. // J. of Applied Polymer Science. 1997. V. 66. P. 1831.
3. Stevens J.C. // 11th International Congress on Catalysis – 40th Anniversary Studies in Surface Science and Catalysis, 1996. V. 101. P. 11.
4. Мешкова И.Н., Ушакова Т.М., Гульцева Н.М., Гринев В.Г., Ладыгина Т.А., Новокшенова Л.А. // Высокомолек. соед. 2008. Т. 50А., № 11. С. 1985–2000.

УДК 678. 5. 04623

В. А. Коротеев, С. И. Казаков*, М. Л. Кербер, И. Ю. Горбунова

Российский химико-технологический университет им Д. И. Менделеева

* ОАО «Институт пластмасс им. Г. С. Петрова»

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ МОДИФИКАТОРОВ НА ТЕПЛОСТОЙКОСТЬ ЭПОКСИАМИННОЙ КЛЕЕВОЙ КОМПОЗИЦИИ

Изучено влияние термопластичных полимерных модификаторов на свойства клеевой композиции на основе эпоксидного олигомера ЭД-20 и латентного отвердителя дициандиамида. Показана взаимосвязь между степенью химического взаимодействия в системе полимер-олигомер, параметрами фазового взаимодействия и теплостойкостью отверждённой композиции.

Эпоксидные системы нашли широкое распространение в промышленности в качестве клеевых материалов и связующего для различных композитов благодаря своим выдающимся механическим свойствам. Однако большинство эпоксидных систем обладает недостаточной прочностью из-за их густосшитой структуры. Многие работы посвящены изучению увеличения прочности сшитых эпоксидных смол за счёт введения в них различных каучуков, термопластов, волокнистых материалов и нанонаполнителей [1–5]. Наиболее популярными материалами, используемыми для увеличения прочности и сопротивления ударным нагрузкам отверждённых эпоксидных систем, являются каучуки. Но введение каучуков приводит к снижению теплостойкости материала и уменьшению адгезионной прочности [1]. Этого можно избежать, если использовать в качестве модификаторов линейные термостойкие полимеры, совместимые с эпоксидными олигомерами. Введение таких добавок позволяет увеличить температурный режим эксплуатации клеевых систем и повысить сопротивляемость ударным нагрузкам.

Влияние термопласта на процесс отверждения может проявляться через следующие эффекты:

1. разбавление и повышение вязкости реакционной системы, приводящее к снижению скорости реакции отверждения и более раннему наступлению стеклования вследствие уменьшения сегментальной подвижности;
2. химическое взаимодействие термопластичного полимера с отверждающейся эпоксидной матрицей;
3. фазовое разделение в процессе отверждения и выделение термопласта в самостоятельную фазу.

Целью настоящей работы являлось получение клеевой композиции с улучшенными свойствами на основе эпоксидного олигомера ЭД-20, модифицированного различными термопластами, и латентного

отвердителя дициандиамида. Использование дициандиамида в качестве отвердителя эпоксидного олигомера обусловлено продолжительной жизнеспособностью композиций на его основе, необходимой для одноупаковочных клеев, и их высокими прочностными характеристиками. Дициандиамид (ДЦДА) в настоящее время является одним из основных латентных отвердителей, применяемых не только в нашей стране, но и за рубежом. При этом особое внимание уделялось повышению температуры стеклования полученных композиций и их адгезионной прочности.

Были изучены композиции, содержащие 10 м.ч. термопластичного модификатора, и композиция на основе немодифицированной ЭД-20, отверждённые дициандиамидом при температуре 160 °С. Отверждение образцов проводилось в течение 8 ч. Из проведённого в работе исследования кинетики отверждения клеевых композиций можно сделать вывод, что данный режим отверждения позволяет достигнуть в образцах максимально возможной степени превращения для рассматриваемой температуры.

Известно, что добавление термопластичных модификаторов влияет на температуру стеклования отверждённых композиций, так как в процессе отверждения часть молекул введённого термопласта не выделяется в отдельную фазу, а остаётся в сплошной фазе сшитого эпоксиды. Молекулы термопласта ограничивают подвижность сегментов сшитой структуры, таким образом повышая температуру стеклования исследуемых материалов, а значит, и их теплостойкость [2]. Температура стеклования в значительной степени определяется фазовым составом композиции. Если система однофазная, то она имеет лишь одну температуру стеклования. Однако ранее проведённые исследования [3] показывают, что в большинстве систем, модифицированных термопластами, в процессе отверждения происходит фазовое разделение, следовательно, отверждённая композиция будет иметь две температуры стеклования. Но так как фаза термопласта разбавлена некоторым количеством непрореагировавшего эпоксидного олигомера, то её температура стеклования снижается, а температура стеклования сплошной эпоксидной фазы, как было изложено выше, растёт. Температуры стеклования обеих фаз сближаются. Поэтому не всегда удаётся определить температуру стеклования фазы, насыщенной модификатором, особенно в композициях с небольшим количеством введённого термопласта.

В работе применяли два метода определения температуры стеклования отверждённых композиций: 1) динамический механический анализ (ДМА) при помощи крутильного маятника МК-3 методом свободно-затухающих колебаний с определением тангенса угла механических потерь и динамического модуля упругости; 2) термический механический анализ (ТМА) при помощи консистометра Хепплера с

определением линейной деформации образца и комплекса ТМА Mettler TA3000 с определением деформации сжатия.

Температура стеклования образцов определялась по максимуму на кривой зависимости тангенса угла механических потерь от температуры. Результаты представлены на рис. 1.

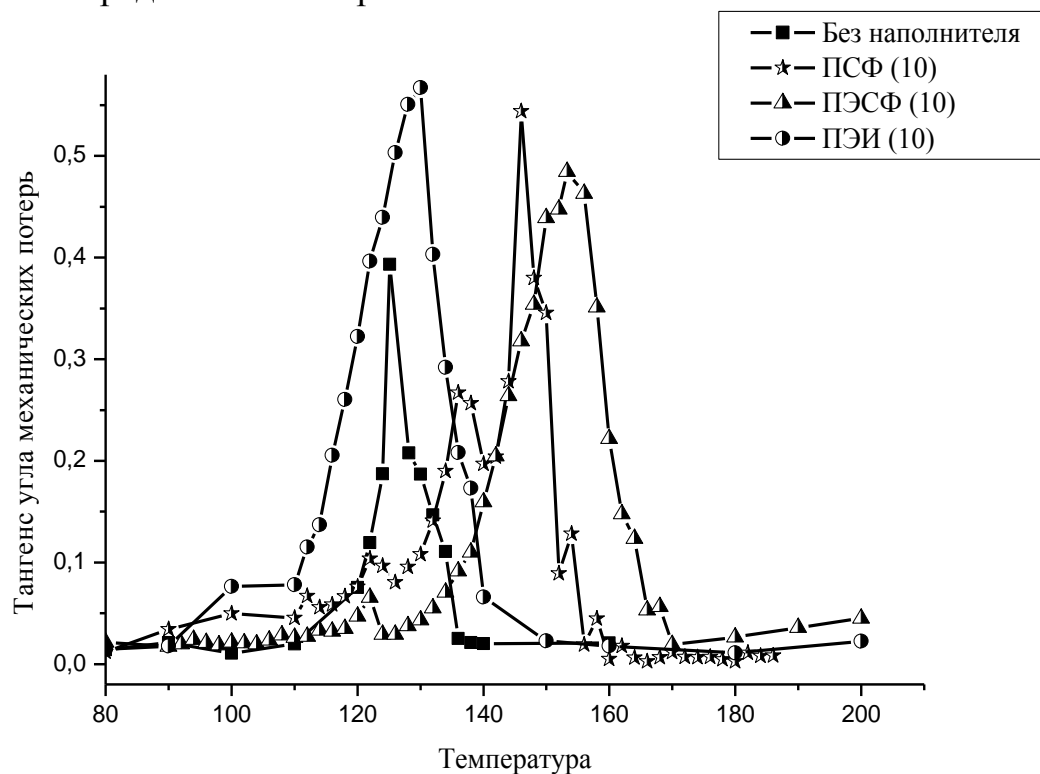


Рис. 1. График зависимости тангенса угла механических потерь от температуры для немодифицированной ЭД-20 и композиций, содержащих 10 м.ч. ПСФ, ПЭСФ, ПЭИ, отверждённых при 160 °С в течение 8 ч

Из данного графика видно, что введение 10 м.ч. полисульфона приводит к росту температуры стеклования на 20 °С, а введение 10 м.ч. полиэфирсульфона – на 25 – 30 °С. Температура стеклования композиции, содержащей 10 м.ч. полиэфиримида, существенно не отличается от температуры стеклования отверждённой немодифицированной эпоксидной смолы. Это можно объяснить тем, что ПЭИ участвует в процессе отверждения и вступает в химическое взаимодействие с эпоксидной смолой [4]. При данной температуре этот процесс проходит более полно и мешает образованию сшитой структуры, плотность сшивки отверждённого образца уменьшается, что и приводит к падению температуры стеклования.

Метод ДМА не позволяет определить температуру стеклования модификатора, возможно, из-за того, что определяющее значение в падение модуля вносит сплошная фаза, в которой преобладает сшитая смола. Температура стеклования в данной работе также определялась методом ТМА. Зависимость деформации сжатия от температуры для композиции, содержащей 10 м.ч. полисульфона, представлена на рис. 2.

Как видно из графика, на температурной зависимости деформации наблюдаются две области стеклования, что свидетельствует о наличии второй фазы в системе. Метод ТМА в данном случае оказался более чувствительным, чем динамический механический анализ.

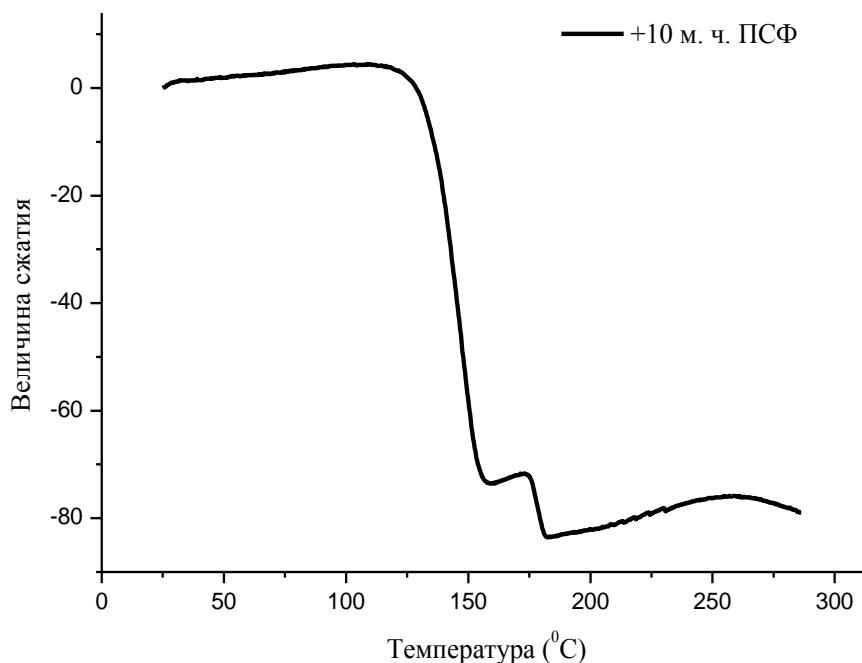


Рис. 2. Зависимость величины сжатия от температуры для композиции, содержащей 10 м.ч. полисульфона

Аналогичное поведение исследуемого материала наблюдается и при проведении ТМА при помощи консистометра Хепплера. Это видно из графика, представленного на рис. 3. Введение модификатора с температурой стеклования выше, чем у эпоксидной матрицы, повышает общий модуль системы. Образовавшаяся фаза полимера также выступает в роли ультрадисперсного наполнителя, который способен равномерно распределять возникающие в системе внутренние напряжения, делокализуя опасные зоны разрушения. С повышением температуры значение модуля немодифицированной системы убывает быстрее, чем для модифицированных, что сказывается на температурной зависимости прочности.

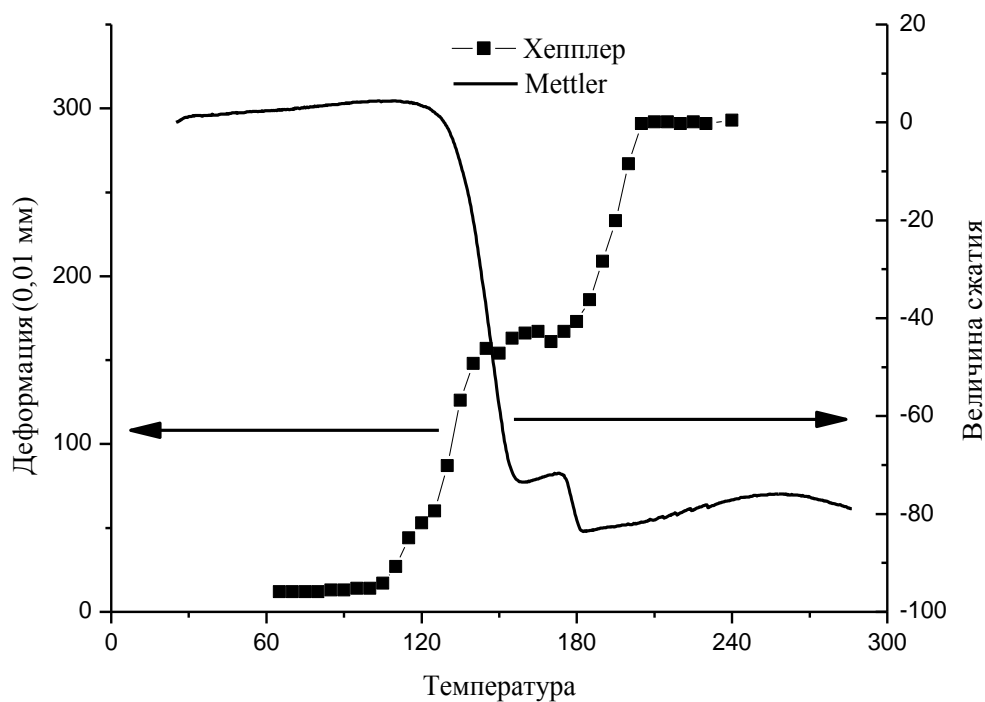


Рис. 3. Зависимость линейной деформации и величины сжатия от температуры для композиции, содержащей 10 м.ч. полисульфона

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hong S. G., Chan C. K. // *Thermochim. Acta*. 2004. № 417. P. 99 – 106.
2. Overbeke E. van, Devaux J. // *Polymer*. 2003. № 44. P. 4899 – 4908.
3. Tribut L., Fenouillot F. // *Polymer*. 2007. № 48. P. 6639 – 6647.
4. Казаков С. И., Кербер М. Л., Горбунова И. Ю. // *Высокомолек. соед.* 2005. Т. 47 А, № 9. С. 1691 – 1697.
5. Kortaberria G., Arruti P. // *European Polymer J.* 2004. №40. P. 129 – 136.
6. Розенберг Б. А. // *Рос. хим. ж.* 2001. Т. 45, №5 – 6.

А. В. Орешкина¹, А. В. Стеблевский²¹Московский педагогический государственный университет²Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КИСЛОГО ГЕКСАМОЛИБДЕНОФЕРАТА (III) С КАДМИЙ-АММИАЧНЫМ КАТИОНОМ

Синтезирован и исследован масс-спектральным, термогравиметрическим и рентгенофазовым методами гексамолибденоферрат (III) с кадмий-аммиачным катионом состава $[Cd(NH_3)_6] \cdot H[FeMo_6O_{18}(OH)_6] \cdot 6H_2O$ (I). Кристаллы I моноклинные, $a=10,81 \text{ \AA}$, $b=3,70 \text{ \AA}$, $c=11,92 \text{ \AA}$, $\beta=91,12^\circ$, $V=468,98 \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{выч}}=2,45 \text{ г/см}^3$, $Z=2$.

Гетерополисоединения (ГПС) – это сложные в теоретическом отношении координационные соединения, которые используют в разных областях науки и техники. ГПС построены из металлокислородных октаэдров MO_6 , которые соединяются вершинами и ребрами, образуют прочный каркас – гетерополианион (ГПА), в центре которого располагаются один или несколько гетероатомов. ГПС имеют уникальные окислительно-восстановительные и кислотно-основные свойства, благодаря чему их используют в качестве гомогенных, гетерогенных, кислотных и окислительных катализаторов [1].

К настоящему времени известны гетерополианионы более 60 элементов, в качестве катионов которых могут выступать ионы водорода, щелочных, щелочноземельных и других металлов. Впервые комплексные молибдаты железа (III) получены Ф. Бекером в 1935 г. Авторами был получен и исследован декамолибденодиферрат калия [2].

Настоящая работа посвящена получению и исследованию термических свойств гексамолибденоферрата с кадмий-аммиачным комплексным катионом состава $[Cd(NH_3)_6] \cdot H[FeMo_6O_{18}(OH)_6] \cdot 6H_2O$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Данное ГПС получено взаимодействием растворов гексамолибденоферрата аммония и ацетата кадмия (1:4) при нагревании на водяной бане до 60°C и постоянном перемешивании. Через несколько суток после остывания полученных растворов в эксикаторе над щелочью выпадали светло-синего цвета кристаллы (рис. 1), которые отфильтровывали, промывали дистиллированной водой и этанолом.

Необходимый для синтеза гексамолибденоферрат (III) аммония был получен по методике [1]. К горячему раствору парамолибдата аммония, подкисленному до pH 3, добавляли раствор нитрата железа (III). Полученные смеси нагревали в течение нескольких часов на водяной бане, затем охлаждали в эксикаторе, спустя несколько суток выпадали белые

кристаллы гексамолибденоферрата аммония, которые отфильтровывали, промывали дистиллированной водой и этанолом.

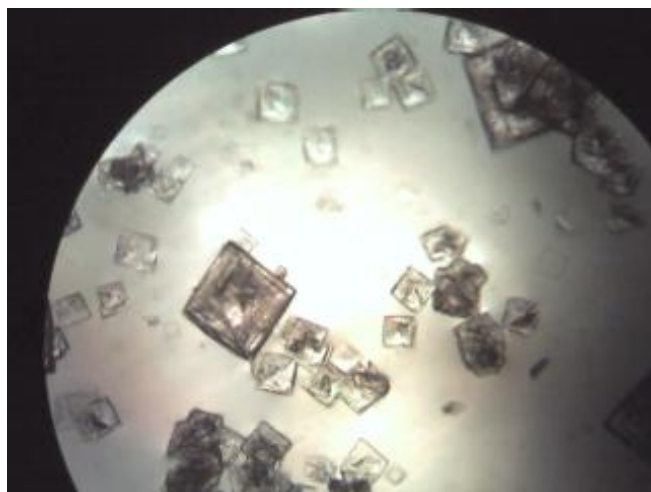


Рис. 1. Микрофотография $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_6] \cdot \text{H}[\text{FeMo}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Для определения количественного и качественного состава соединений был проведен масс-спектральный анализ, данные которого здесь представлены. Найдено (мас.%): Cd – 8,35; N – 6,26; Fe – 4,14; Mo – 42,83; O – 28,55; H₂O – 8,02.

Для $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_6] \cdot \text{H}[\text{FeMo}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Вычислено (мас.%): Cd – 8,37; N – 6,27; Fe – 4,11; Mo – 42,87; O – 28,58; H₂O – 8,14.

Соединение исследовано рентгенофазовым (РФА) и термогравиметрическим (ТГА) методами анализа. РФА проводили на дифрактометре XRD-6000 (CuK_α-излучение, Ni фильтр), в качестве внешнего стандарта использовали кремний. Образцы предварительно перетирали в яшмовой ступке. Обработка рентгенограмм включала в себя два этапа: на первом этапе проводили уточнение положения максимума пика, который определяли с помощью пакета программ WinXrow; на втором этапе для индцирования штрихрентгенограмм использовали пакет программ Powder-2. Идентификацию фаз проводили с помощью банка порошковых рентгенографических данных JCPDS 2001 года обновления.

ТГА проводили на установке Паулик–Паулик–Эрдей Q-1500 в области температур 20 – 1000°C со скоростью нагрева 10 град/мин и массой навески 100 мг. Эталонном служил прокаленный оксид алюминия.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для подтверждения индивидуальности и чистоты соединения I, а также для получения кристаллографических данных был проведен РФА. Сопоставление штрихрентгенограммы с базой данных PCPDFWIN позволило заключить, что соединение $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_6] \cdot \text{H}[\text{FeMo}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ индивидуально и не содержит возможных примесей. Кристаллы относятся к моноклинной сингонии с параметрами элементарной ячейки: $a=10,81 \text{ \AA}$, $b=3,70 \text{ \AA}$, $c=11,92 \text{ \AA}$, $\beta=91,12^\circ$, $V=468,98 \text{ \AA}^3$. Пикнометрическая плотность ГПС определена по методу Сыромятникова и равна $\rho_{\text{выч}}=2,45 \text{ г/см}^3$. Число формульных единиц составляет 2.

При ТГА (рис. 2) первый эндоэффект (110°C) соответствует удалению шести молекул кристаллизационной воды; второй (280°C) – выделению четырёх молекул аммиака. При третьем эндотермическом

эффекте (при 390°C) происходят удаление гидроксильных групп в виде 3,5 молекул воды и полное разрушение комплексного ГПА. Эндозффект при 780°C соответствует удалению шести молекул оксида молибдена.

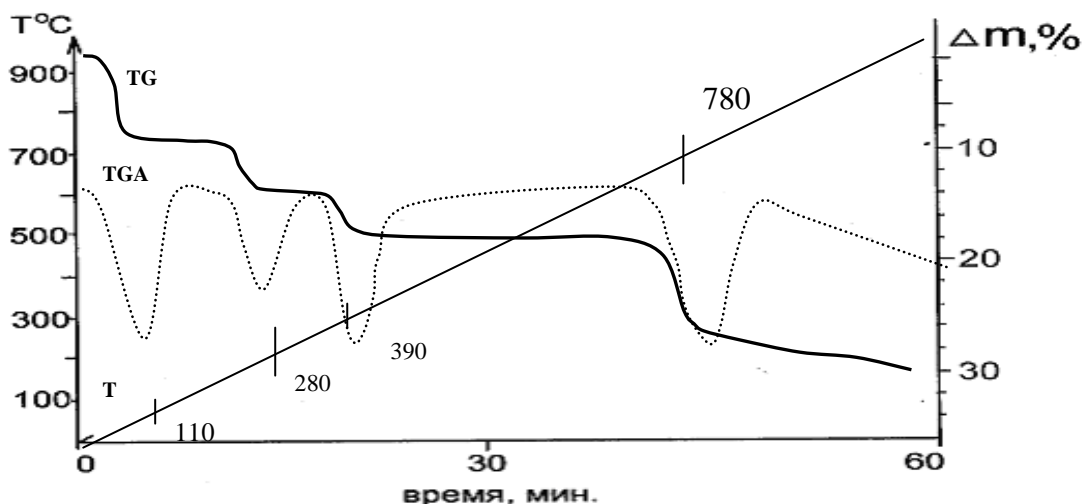


Рис. 2. Термодериватограмма $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_6] \cdot \text{H}[\text{FeMo}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Схему термического разложения можно представить следующим образом:



Учитывая полученные результаты термостабильности ГПС, при температуре 280°C разрушается катион (выделяется аммиак), поэтому в качестве катализатора данное соединение можно использовать при температуре до 280°C.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Поп М.С. Гетерополи- и изополиоксометаллаты. Новосибирск; 1990.
2. Иванов-Эмин Б. Н. Рабовик Я. И. // Ж. неорган. химии. 1958. Т.3, № 10. С. 2429.

УДК 547.542.952+491.8

Ж. Б. Барсегян¹, К. А. Мартиросян², Т. Д. Карапетян¹, Ш. М. Манукян¹,
М. Л. Ерицян²

¹Ереванский государственный медицинский университет им. М. Гераци

²Армянский педагогический государственный университет им. Х. Абовяна

МОДИФИКАЦИЯ ГОМО- И СОПОЛИМЕРОВ, СОДЕРЖАЩИХ АКРИЛАМИДНЫЕ ЗВЕНЬЯ, С ПОМОЩЬЮ ФОРМАЛЬДЕГИДА

Проведена модификация гомо- и сополимеров на основе акриламида с помощью формальдегида. Показано, что глубина модификации акриламидных звеньев полимера зависит от их молекулярной массы. Установлено, что в сополимерах акриловой кислоты с акриламидом акриловокислые звенья самокатализируют процесс взаимодействия формальдегида с NH₂-группами акриламида.

В литературе немало работ по полимерам, содержащим амидные и карбоксильные функциональные группы, которые модифицированы формальдегидом и другими реакционноспособными соединениями [1–3]. Исследования, направленные на выяснение глубины замещения молекул модификатора в акриламидных звеньях в соответствующих гомо- и сополимерах в зависимости от их средней молекулярной массы, практически отсутствуют.

Нами поставлена задача провести модификацию формальдегидом полиакриламида (ПАА), сополимера акриламида (АА) с акриловой кислотой (АК) в зависимости от их молекулярной массы и изучить особенности и структуру этих полимерных систем.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры сополимеров исследовали на спектрофотометре “Specord 75 IR”. В работе использован 38 % водный раствор формальдегида. Глубину взаимодействия ПАА и сополимера АК – АА с формальдегидом определены гравитационным методом. Независимо от природы полимера для их взаимодействия с формальдегидом постоянно использовали 5,0 г полимера (ПАА или сополимера АК – АА). Содержание SO₃Na-групп в сополимерах определена атомно-абсорбционным методом (анализ иона Na⁺) на приборе ААС-3.

ПАА и сополимеры АК – АА получены согласно [4]. Регулятором сополимеризации с целью получения полимеров с заданной молекулярной массой использован изопропиловый спирт.

Молекулярная масса полимера до и после модификации определена методом криоскопии [5]

$$\bar{M} = K \frac{g_2}{g_1} \frac{10^3}{\Delta T},$$

где K – криоскопическая постоянная для воды (равняется 1,863), g_2 и g_1 – соответственно масса полимера и воды (г), ΔT – разность температур замерзания водного раствора полимера и воды.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

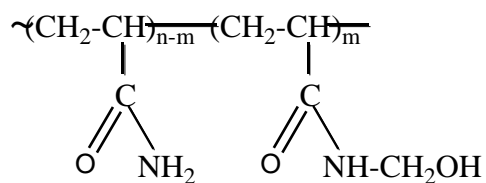
Проведена модификация ПАА с различной молекулярной массой формальдегидом и определена глубина замещения метилольных групп в АА звеньях полимера. Результаты проведенных исследований приведены в табл. 1.

Таблица 1. Глубина замещения метилольных групп в АА звеньях ПАА

№ п/п	Средняя мол. масса ПАА, $\bar{M} \cdot 10^{-3}$	Количество АА звеньев в ПАА, взаимодействующих с CH_2O , г	Количество CH_2OH -групп, содержащих АА звенья в ПАА, %	Нерастворимая часть после модификации, %
1	35,0	1,75	35,0	-
2	50,0	1,5	30,0	-
3	65,0	1,25	24,8	следы
4	75,0	0,9	17,0	1,0
5	90,0	0,55	9,8	1,7

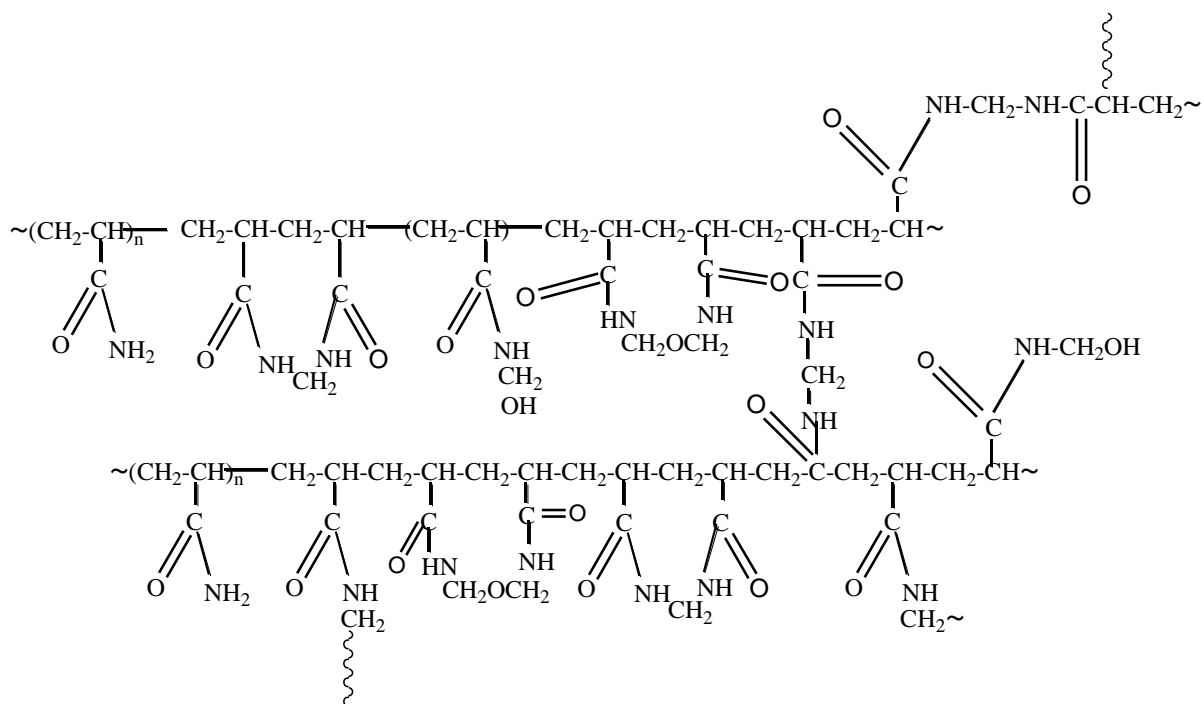
Как следует из табл. 1 с повышением молекулярной массы ПАА пропорционально понижается степень замещения CH_2OH -групп в АА звеньях ПАА. Кроме того, взаимодействие ПАА с молекулярной массой выше $6,5 \cdot 10^4$ с формальдегидом приводит к частичному образованию сшитых в воде нерастворимых продуктов.

Структура модифицированного формальдегидом ПАА может быть представлена следующим образом



где $m=0,35 n$; $0,3 n$; $0,25 n$; $0,17 n$ и $0,1 n$ соответственно.

Сшитые в воде нерастворимые продукты образуются, когда метилольные группы в АА звеньях ПАА взаимодействуют со свободными NH_2 -группами в АА звеньях или между собой. Эти взаимодействия могут происходить как в макроцепи полимера, так и между полимерными цепями. Возможная структура таких образований:



На ИК спектрах модифицированных формальдегидом ПАА обнаруживаются полосы поглощения в области 1010÷1020, 3210÷3350 см⁻¹, характерные для групп -СН₂ОН, а в случае монозамещенных амидов – 1050÷1150 см⁻¹ для групп ~СН₂-О-СН₂~.

Для придания ионогенности модифицированным формальдегидом ПАА провели их взаимодействие с бисульфитом натрия (NaHSO₃). Результаты исследований приводятся в табл. 2.

Таблица 2. Данные по модифицированию формальдегидом ПАА после их взаимодействия с NaHSO₃

№ п/п	Исходная мол. масса ПАА $M \cdot 10^{-3}$	Масса модифицированного формальдегидом ПАА, г	Количество АА звеньев в ПАА, содержащих СН ₂ ОН-группы, %	Общая масса полимера после его взаимодействия с NaHSO ₃ , г	Количество СН ₂ ОН-групп в АА звеньях, вступающих в реакцию с NaHSO ₃ , %
1	35,0	5,74	35,0	7,07	33,0
2	50,0	5,6	30,0	6,62	26,0
3	65,0	5,53	24,8	6,2	18,0
4	75,0	5,38	17,0	5,83	12,0
5	90,0	5,23	9,8	5,48	7,0

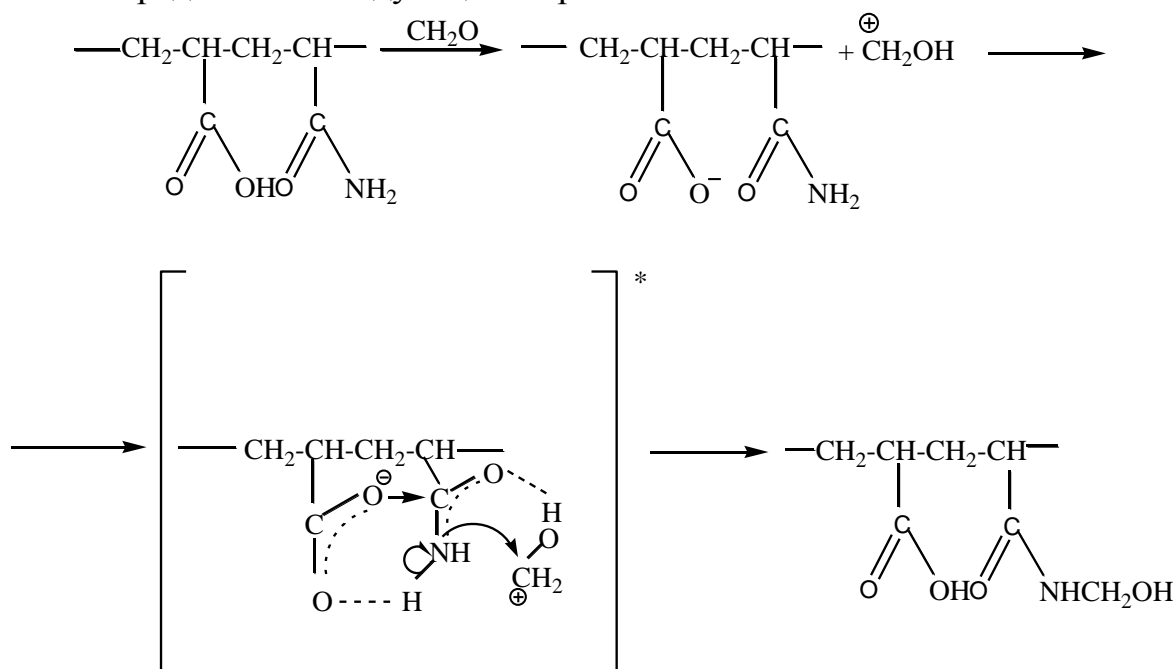
Из табл. 2 вытекает, что степени замещения сульфитных групп в метилольных производных АА звеньев зависят от молекулярной массы исходного ПАА. С повышением молекулярной массы ПАА, по-видимому, параллельно повышается стерическое препятствие процесса взаимодействия между СН₂ОН-группой и NaHSO₃.

В дальнейшем была проведена формальдегидом модификация сополимера АК с АА. Для этого были использованы сополимеры с различной молекулярной массой, в которых АА звенья составляют 30% от АК звеньев в сополимерах. В табл. 3 представлены результаты формальдегидом модифицированных образцов сополимеров АК с АА.

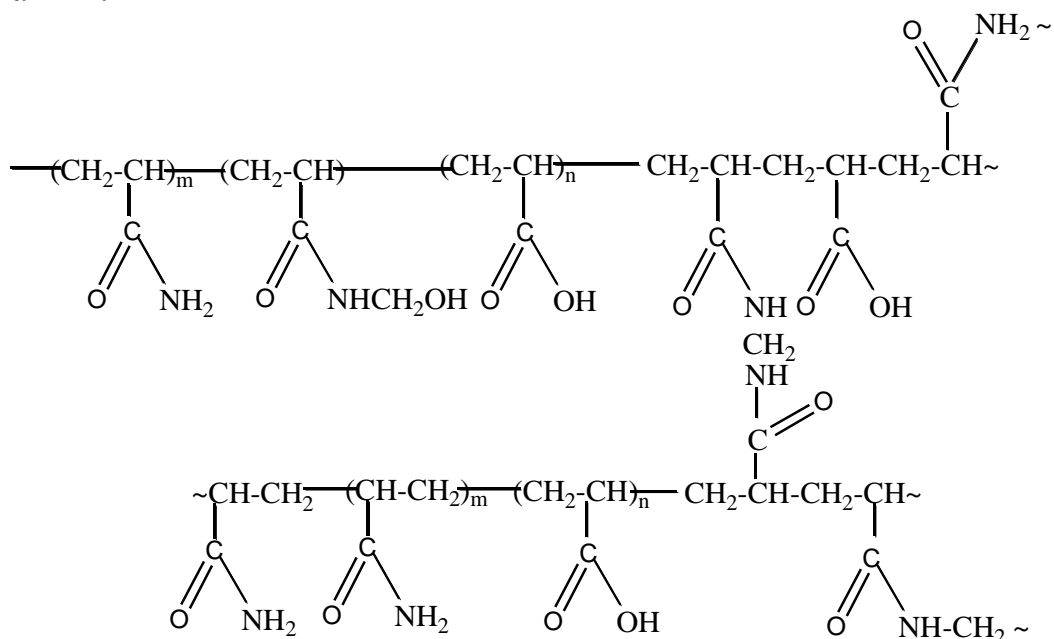
Таблица 3. Зависимость глубины замещения метилольных групп в звеньях АА от молекулярной массы сополимеров АК с АА

№ п/п	Мол. масса сополимеров $\bar{M} \times 10^{-3}$	АА звенья содержащие CH_2OH -группы, %	Нерастворимая часть после модификации сополимера формальдегидом, %
1	2	3	4
1	2	3	4
1	30,0	57,5	2,5
2	40,0	49,0	3,1
3	55,0	40,0	3,7
4	65,0	33,7	4,1
5	75,0	28,5	4,3

Из табл. 3 следует, что с повышением молекулярной массы сополимеров симбатно понижаются степени замещения CH_2OH -групп в АА звеньях сополимеров, однако наоборот, повышается нерастворимая сшитая часть сополимера. Следует отметить, что практически при равных молекулярных массах ПАА и сополимера АК с АА степени замещения CH_2OH -групп в АА звеньях в сополимере больше, чем в этих же звеньях в ПАА. Это, по-видимому, связано с каталитическим воздействием COOH -групп АК в процессе реакции между NH_2 и CH_2O . Механизм каталитического метилолирования АА звеньев в сополимере АК с АА можно представить следующим образом:



Таким образом, с учетом наличия сшитых трехмерных структур в составе сополимеров АК с АА, примерную структуру сополимеров можно представить:



На ИК спектрах модифицированных формальдегидом сополимеров АК с АА четко обнаруживаются поглощения в областях $1010 \div 1070 \text{ см}^{-1}$ и $3150 \div 3350 \text{ см}^{-1}$, являющихся доказательством наличия свободных CH_2OH -групп в составе вышеуказанных сополимеров.

Из-за высокого содержания CH_2OH -групп в составе сополимеров АК с АА, которые отличались высокой реакционной способностью при повышенных температурах, они способны взаимодействовать как между собой, так и с $-\text{NH}_2$ (или $-\text{NH}-$) группами, образовав сшитые системы трехмерной структуры. В табл. 4 приводится выход сшитых нерастворимых полимеров, полученных на основе водных растворов, метилольных производных сополимеров АК с АА, образованных при различной температуре.

Таблица 4. Зависимость выхода сшитых сополимеров от молекулярной массы сополимеров, образованных при различной температуре

№ п/п	Мол. масса метилольных производных сополимера АК с АА, $\bar{M} \times 10^{-3}$	Количество исходного сополимера, г	Выход сшитого сополимера (г) при температурах $^{\circ}\text{C}$			
			65,0	75,0	80,0	85,0
1	2	3	4	5	6	7
1	2	3	4	5	6	7
1	35,6	8,42	3,1	18,1	27,0	38,5
2	45,9	8,38	7,8	23,7	34,5	43,4
3	62,0	8,35	8,2	28,0	37,0	47,5
4	72,0	8,26	10,0	33,0	41,0	50,0
5	81,0	8,18	11,5	33,5	43,0	54,5

Примечание: Независимо от молекулярной массы использованы 8,0 % водные растворы сополимеров.

Как и ожидалось, приведенные данные в табл. 4 подтверждают наличие прямой взаимосвязи между глубиной трехмерного сеткообразования и молекулярной массой метилольных производных сополимеров АК с АА.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Schiller A.M., Suen T.J. // *Jng. Eng. Chem.* 1956. V 48. P. 2132.
2. Патент 98116805 Российская федерация, МПК C08F220/58, C09K7/02. Сополимер акриламида // О.К. Швецов, Ж.А. Маер, Ю.Е. Швейкина, В.А. Алаичев. Оpubл. 27.06.2000.
3. Билалов А.В., Бабаев А.А., Третьякова А.Я., Мягченков В.А., Барабанов В.П. // *Высокомолек. соед.* 2005. Т. 47А, № 11. С. 1942.
4. Галстян Г.Г., Карамян Р.А., Ерицян М.Л. // *Высокомолек. соед.* 2009. Т. 45 Б, № 7. С. 1202.
5. Рафиков С.Р., Павлова С.А., Твердохлебова И.И. Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений. М., 1963. С. 335.

АКТИВНОСТЬ 3,6-ЗАМЕЩЕННЫХ 9-ВИНИЛКАРБАЗОЛА В ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЧЕТЫРЕХХЛОРИСТОГО УГЛЕРОДА

Изучена полимеризация 3,6-замещенных 9-винилкарбазола под действием четыреххлористого углерода. Найдены корреляционные соотношения между логарифмом скорости полимеризации 3,6-замещенных 9-винилкарбазолов и рядом параметров, зависящих от строения мономеров, что дает возможность предсказания реакционной способности неизученных соединений.

9-Винилкарбазол и его производные, являясь продуктами переработки отходов коксохимического производства, обладают наивысшей реакционной способностью в реакциях катионной полимеризации [1]. В настоящее время имеется мало работ, в которых систематически изучалась бы связь строения 3,6-галогензамещенных 9-винилкарбазола с их активностью в катионной полимеризации. Следует указать работу [2], в которой авторы установили связь логарифма константы сополимеризации ряда замещенных 9-винилкарбазола с винилбутиловым эфиром под действием $\text{SnCl}_4 + \text{CF}_3\text{COOH}$ с $\sigma_{\text{П}}$ -константами заместителей в уравнении Гаммета.

Анализ литературных данных [1] показал, что полимеризация 9-винилкарбазола в CCl_4 или CBr_4 носит специфический характер. Так, скорость полимеризации 9-винилкарбазола в присутствии CBr_4 в 9 раз выше, чем в бензоле с динитрилом азобисизомаэляной кислоты. В ходе систематического исследования полимеризации 9-винилкарбазола под действием CCl_4 в бензоле были определены порядки скорости реакции по мономеру (второй) и CCl_4 (первый) [2]. В настоящем сообщении излагаются результаты, полученные при изучении кинетики полимеризации некоторых 3-Х-6-У-9-винилкарбазолов под действием CCl_4 в растворе бензола.

На рис. 1 приведены кривые зависимости степени превращения мономеров от времени полимеризации 3-Х-6-У-9-винилкарбазолов под действием CCl_4 в растворе бензола при 343 К. Как видно из рис. 1, полимеризация 3,6-замещенных 9-винилкарбазолов под действием CCl_4 протекает аналогично полимеризации 9-винилкарбазола. Однако электроноакцепторные заместители в положениях 3 и 6 ядра 9-винилкарбазола уменьшают экранирование β -атома углерода по сравнению с 9-винилкарбазолом, тем самым понижая активность 3,6-замещенных 9-винилкарбазолов.

Причиной такого поведения мономеров является повышенная электронная плотность на концевом β -атоме углерода винильной группы ВК по сравнению с его 3,6-замещенными аналогами. Это хорошо согласуется с данными рис. 2, на котором представлена зависимость $\lg r_p$ (r_p – скорость полимеризации) от величины общего заряда β -атома углерода двойной связи мономеров.

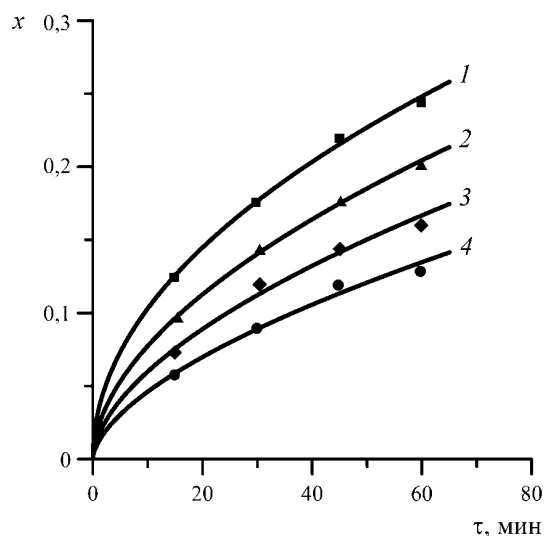


Рис. 1. Кинетические кривые 3,6-замещенных 9-винилкарбазолов при 343 К в растворе бензола под действием CCl_4 (0,01 моль/л): 1) 9-винил-карбазол; 2) 3-хлор-9-винилкарбазол; 3) 3,6-дихлор-9-винилкарбазол; 4) 3-нитро-9-винилкарбазол

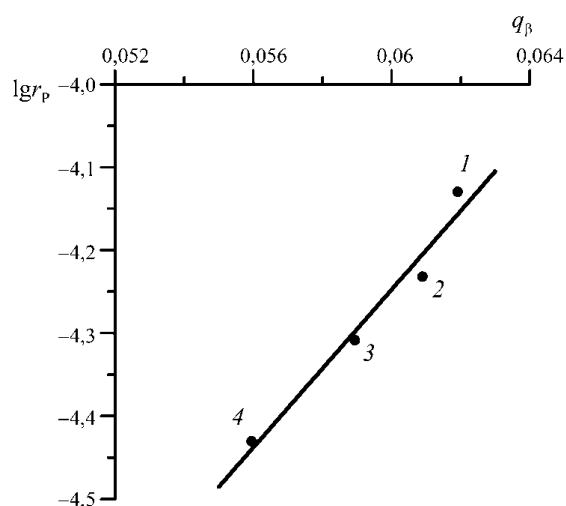


Рис. 2. Зависимость логарифма скорости полимеризации 3,6-замещенных 9-винилкарбазолов при 343 К в растворе бензола под действием CCl_4 (0,01 моль/л) от величины общего заряда β -атома углерода двойной связи мономера: 1) 9-винилкарбазол; 2) 3-хлор-9-винилкарбазол; 3) 3,6-дихлор-9-винилкарбазол; 4) 3-нитро-9-винилкарбазол

Величины полного заряда на β -атома углерода двойной связи винилкарбазолов определены из корреляционного соотношения вида

$$q_{\beta} = 0,0013 \cdot \delta_{\text{C}_{\beta}} - 0,194,$$

где $\delta_{\text{C}_{\beta}}$ – химический сдвиг ^{13}C в ЯМР спектрах винилкарбазолов (данные работы [4]). Как видно из рис. 2, наблюдается удовлетворительная корреляция между указанными величинами, подтверждая тем самым правило: чем больше величина общего заряда β -атома углерода двойной связи мономера (в единицах заряда электрона), тем более он активен в катионной полимеризации.

Общий порядок изменения активности винилкарбазолов в полимеризации под действием CCl_4 в растворе бензола хорошо коррелирует с химическими сдвигами ^1H и ^{13}C в их ЯМР спектрах ($\delta_{\text{C}_{\beta}}$, $\delta_{\text{C}_{\alpha}}$, м. д.), что подтверждает рис. 3.

Из рис. 3 видно, что активность мономеров уменьшается параллельно с дезэкранированием β -атома углерода двойной связи винилкарбазолов в их ЯМР спектрах. Эта корреляция дает возможность прогнозировать реакционную способность других замещенных 9-винилкарбазолов в полимеризации под действием CCl_4 .

В работе [2] показано, что полимеризация 9-винилкарбазола в бензоле под действием CCl_4 протекает через стадию образования комплекса ($\text{ВК} - \text{CCl}_4$) с последующим образованием катион-радикала ВК и анион-радикала CCl_4 . По данным спектрального анализа катион-радикал превращается в дикатион ВК и полимеризация таким образом протекает по катионному механизму. Для подтверждения такого механизма нами проведено сопоставление значений $\lg r_p$ с $\lg \frac{1}{r_1}$ винилкарбазолов в их сополимеризации с винилбутиловым эфиром под действием $\text{SnCl}_4 + \text{CF}_3\text{COOH}$ (данные работы [3]). На рис. 4 показана связь логарифма скорости полимеризации винилкарбазолов в толуоле под действием CCl_4 с $\lg \frac{1}{r_1}$. Как видно из рис. 4, между этими величинами наблюдается линейная корреляция. Такой ход кривой возможен только в случае протекания этих процессов по одному и тому же механизму, в данном случае по катионному.

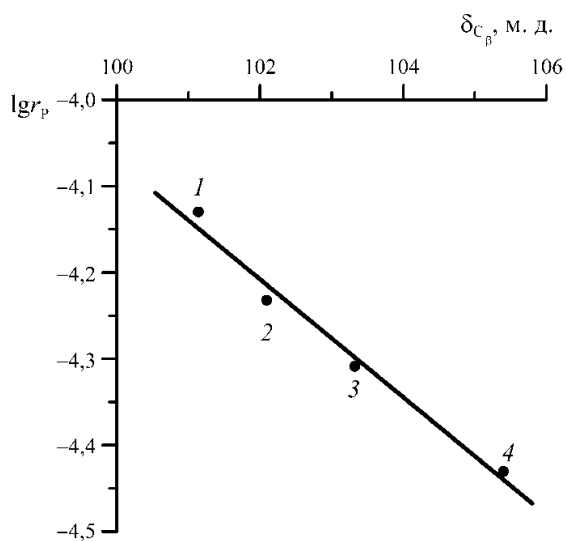


Рис. 3. Связь $\lg r_p$ с химическими сдвигами δ_{C_β} в ЯМР спектрах 3,6-замещенных 9-винилкарбазолов: 1) 9-винилкарбазол; 2) 3-хлор-9-винилкарбазол; 3) 3,6-дихлор-9-винилкарбазол; 4) 3-нитро-9-винилкарбазол

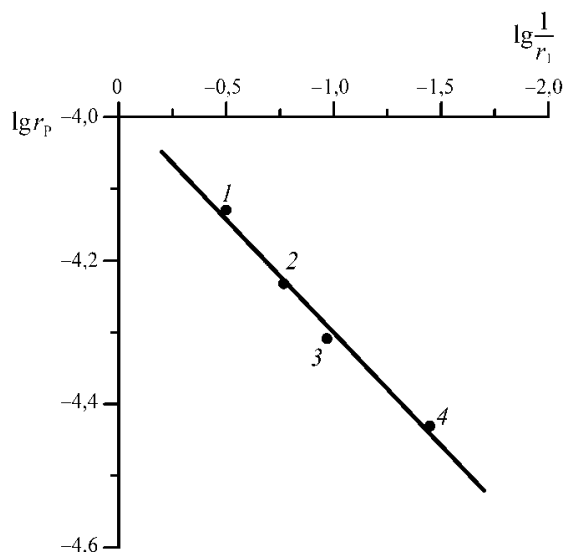


Рис. 4. Связь $\lg r_p$ с $\lg \frac{1}{r_1}$ винилкарбазолов в их сополимеризации с винилбутиловым эфиром под действием $\text{SnCl}_4 + \text{CF}_3\text{COOH}$: 1) 9-винилкарбазол; 2) 3-хлор-9-винилкарбазол; 3) 3,6-дихлор-9-винилкарбазол; 4) 3-нитро-9-винилкарбазол

Таким образом, на основе приведенных данных можно сделать заключение, что существует определенный порядок изменения реакционной способности 3,6-замещенных 9-винилкарбазолов в процессах катионной полимеризации под действием CCl_4 :

9-винилкарбазол > 3-хлор-9-винилкарбазол > 3,6-дихлор-9-винилкарбазол
> 3-нитро-9-винилкарбазол.

Причина максимальной реакционности ВК в катионных процессах состоит в оптимальном соотношении нуклеофильности винильной группы и активности катионного интермедиата, обеспечивающих высокую скорость как инициирования, так и роста цепи.

Приведенные корреляционные соотношения между логарифмом скорости полимеризации 3,6-замещенных 9-винилкарбазолов и рядом параметров, зависящих от строения мономеров, полезны в том плане, что дает возможность предсказания реакционной способности неизученных соединений. Также полученные данные будут способствовать развитию дальнейших исследований, направленных на более точное определение корреляционных зависимостей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сутягин В.М., Лопатинский В.П. Полимеры на основе карбазола. Томск, 2003.
2. Ротарь О.В. // Дис. ... канд. хим. наук. Томск, 1982.
3. Горбачев С.Г., Филимонов В.Д., Сироткина Е.Е. // Высокомолек. соед. 1980. Т. 22Б, № 11. С. 811–812.
4. Сутягин В.М. // Дисс. ... д-ра хим. наук. Томск, 1990.
5. Сутягин В.М., Лопатинский В.П., Ротарь О.В. и др. // Высокомолек. соед. 1981. Т. 23Б, № 1. С. 16–19.
6. Сутягин В.М., Лопатинский В.П., Ляпков А.А., Сычев О.Ф. // Высокомолек. соед. 1989. Т. 31А, № 7. С. 555–558.

ВЛИЯНИЕ СРЕДЫ НА СОПОЛИМЕРИЗАЦИЮ 2,2-ДИАЛЛИЛ-1,1,3,3-ТЕТРАЭТИЛГУАНИДИНИЙ ХЛОРИДА С МАЛЕИНОВОЙ КИСЛОТОЙ

Изучена радикальная сополимеризация 2,2-диаллил-1,1,3,3-тетраэтилгуанидиний хлорида с малеиновой кислотой в массе и в органических растворителях. Установлено, что независимо от среды сополимеризация протекает с образованием чередующихся сополимеров. Установлено, что 2,2-диаллил-1,1,3,3-тетраэтилгуанидиний хлорид сополимеризуется с малеиновой кислотой с образованием пирролидиниевых структур.

Одним из перспективных классов полифункциональных полимеров являются полиамфолиты, макромолекулы которых содержат одновременно катионные и анионные группы. Из литературы известно, что полиамфолиты на основе N,N-диметил-N,N-диаллиламмоний хлорида представляют интерес для различных областей промышленности и медицины [1–4]. Известно, что при радикальной полимеризации полярных мономеров большое влияние оказывает природа реакционной среды. Даже относительно слабое химическое взаимодействие функциональных групп мономеров или радикалов со средой может оказывать при сополимеризации значительное влияние на состав и распределение сомономерных звеньев в макроцепи. В связи с этим заслуживают внимание полиамфолиты на основе другой аммониевой соли – 2,2-диаллил-1,1,3,3-тетраэтилгуанидиний хлорида (АГХ).

В настоящей работе приведены результаты исследований по изучению влияния среды на сополимеризацию АГХ с малеиновой кислотой (МК).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2,2-Диаллил-1,1,3,3-тетраэтилгуанидиний хлорид (АГХ) получали по методике [5]. МК квалификации ч.д.а. очищали перекристаллизацией из ацетона, сушили в вакууме. $T_{пл} = 134^{\circ}\text{C}$. Инициатор – динитрил азоизомасляной кислоты (ДАК) и растворители, используемые в работе, после очистки общепринятыми методами [6] имели характеристики, соответствующие литературным данным.

Сополимеризацию АГХ с МК проводили в массе и растворе органических растворителей в присутствии ДАК. Кинетику процесса изучали гравиметрическим методом. При достижении нужной степени конверсии реакцию прерывали охлаждением и последующим осаждением полимера в воду. Сополимеры очищали двукратным переосаждением из раствора в органическом растворителе в дистиллированную воду и сушили

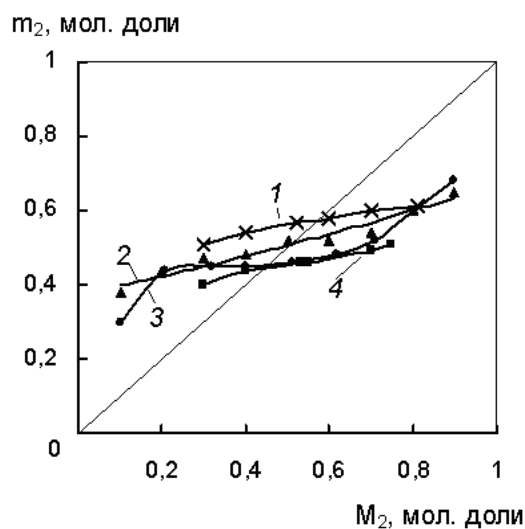
в вакууме при 40–50°C до постоянной массы. Состав сополимеров рассчитывали по результатам элементного анализа.

Эффективные константы сополимеризации r_1 и r_2 рассчитывали методами Майо–Льюиса [7], Файнемана–Росса [8] и Келена–Тюдеша [9].

Спектры ЯМР ^{13}C регистрировали на спектрометре «Varian Mercury» (рабочая частота 75.5 МГц) с широкополосным подавлением по протонам и в режиме JMOD. В качестве растворителя использовали ДМСО- d_6 .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Зависимость состава сополимеров АГХ с МК от состава исходных смесей приведена на рисунке. Из диаграммы состава сополимеров видно, что в результате сополимеризации АГХ с МК в массе и органических растворителях образуются сополимеры практически постоянного состава.



Зависимость состава сополимера АГХ с МК (M_2) от состава исходной мономерной смеси $[M_1+M_2] = 6$ моль/л, 80 С, ДАК = 3 масс.%, 1 – метанол, 2 – хлороформ, 3 – этанол, 4 – в массе

Постоянство состава позволило предположить, что сополимеризация протекает через образование комплексов. УФ спектральные исследования показали отклонение от аддитивности оптических плотностей растворов мономеров и их смеси в этаноле. Значения эффективных констант сополимеризации АГХ (M_1) с МК (M_2) приведены в таблице. Видно, что при сополимеризации АГХ с МК произведение констант сополимеризации $r_1 r_2$ практически равно нулю, т.е. в результате сополимеризации образуются сополимеры с высокой тенденцией мономерных звеньев к чередованию.

Можно заметить, что при сополимеризации в массе наблюдается низкая активность АГХ, при проведении реакции в спиртах значения констант сополимеризации сближаются, что способствует образованию

сополимеров с высокой композиционной однородностью. Снижение активности МК при проведении реакции в среде протонного растворителя (метанола, этанола) может быть следствием образования водородных связей между МК и растворителем.

Значения эффективных констант сополимеризации АГХ с МК (M_2) (ДАК, 80°C)

Среда	r_1	r_2	$r_1 r_2$
Хлороформ	0.22±0.02	0.02±0.02	0.0044
Метанол	0.17±0.02	0.08±0.01	0.0136
Этанол	0.10±0.002	0.05±0.02	0.0050
В массе	0.03±0.005	0.16±0.01	0.0048

Из таблицы видно, что при сополимеризации АГХ с МК независимо от среды произведение констант сополимеризации $r_1 r_2$ практически равно нулю, т.е. в результате сополимеризации образуются сополимеры с высокой тенденцией мономерных звеньев к чередованию.

Работа поддержана грантом РФФИ (№ 09-03-00220) и Программой Президиума РАН «Разработка методов получения химических веществ и создание новых материалов».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бектуров Е.А., Кудайбергенов С., Хамзамулина Р.Э. Катионные полимеры. Алма-Ата, 1986.
2. Топчиев Д.А., Капцов Н.Н., Гудкова Л.А., Кабанов В.А., Мартыненко А.И., Трущин Б.Н., Пархамович Е.С. А.с. 910664 СССР // Б.и. 1982. № 9. С. 91.
3. Мицухиро Ф., Масааки М., Хидэтоси Ц. Пат. 51-27479 Япония // РЖХим. 1973. Т. 445 П. № 11.
4. Valery F.S., Jula R.I., Hoover M.F. Pat 3639208 USA // РЖХим. 1972. № 22. С744П.
5. Воробьева А.И., Сагитова Д.Р., Горбунова М.Н., Муслухов Р.Р., Колесов С.В., Толстиков А.Г., Монаков Ю.Б. // Высокомолек. соед. 2007. Т. 49 Б, № 7. С. 1293.
6. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М., 1976.
7. Mayo F.R., Lewis F.J. // J. Amer. Chem. Soc. 1944. V. 66. P. 1594.
8. Finemann M., Ross S.D. // J. Polym. Sci. 1950. V. 5. P. 269.
9. Kelen T., Tüdös F. // J. Macromol. Sci. Chem. 1975. V. 9, № 1. P. 1.

УДК 541.18

М. Н. Горбунова, Т. Д. Батуева, Н. Б. Кондрашова

Институт технической химии УрО РАН, г. Пермь

СОРБЦИОННАЯ АКТИВНОСТЬ НОВЫХ ПОЛИСУЛЬФОНОВ НА ОСНОВЕ ДИАЛЛИЛАЦИЛГИДРАЗИНОВ

Изучены сорбционные свойства полисульфонов на основе N-аллилированных ацилгидразинов. Установлено, что полисульфоны на основе N-бензоил- и N-бутаноилгидразина обладают достаточно высокими сорбционными емкостями по отношению к рению(VII) и хорошими кинетическими характеристиками процесса сорбции.

Полимеры на основе аллиловых соединений благодаря ряду ценных свойств находят широкое применение в различных областях техники, медицины и сельского хозяйства [1–4]. Имеются широкие перспективы использования сополимеров в качестве флокулянтов при очистке воды, при производстве бумаги, в текстильной промышленности и нефтедобыче. Кроме того, они служат флокулянтами при очистке сточных вод и в нефтедобывающей промышленности, водные растворы сополимеров могут использоваться также в качестве смазочно–охлаждающей жидкости при объемной холодной штамповке металлов.

В настоящей работе приведены результаты исследований сорбционной активности сополимеров на основе N-аллилированных ацилгидразинов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

N,N-диаллил-N'-ацилгидразины (ДАГ) получали по методике [5]. Чистоту контролировали элементным анализом и методом спектроскопии ЯМР ^{13}C и ^1H .

Диоксид серы сушили пропусканием через концентрированную H_2SO_4 и свежепрокаленный CaCl_2 .

Используемый в работе инициатор – динитрил азоизомасляной кислоты (ДАК) и растворители – диметилсульфоксид (ДМСО), метанол, тетрагидрофуран (ТГФ) – после очистки общепринятыми методами имели характеристики, соответствующие литературным данным.

Сополимеризацию ДАГ с SO_2 проводили в растворе в присутствии инициатора в стеклянном реакторе по методике [6]. Полимеры очищали двукратным переосаждением из раствора в соответствующем растворителе в осадитель (ТГФ), далее промывали ТГФ и сушили в вакууме до постоянной массы при 50 °С. Состав сополимеров рассчитывали по результатам элементного анализа.

Зависимость сорбционной способности сополимеров ДАБГ–SO₂ и ДАБЕГ–SO₂ по отношению к ионам рения от pH раствора определяли статическим методом при исходной концентрации ионов металла 0,1 моль·л⁻¹, температуре 23 °С, V_{в.ф.} = 25 мл, времени контакта фаз 24 ч.

Для приготовления стандартного раствора рения(VII) соответствующую навеску NaReO₄ («чда») растворяли в дистиллированной воде и доводили объем до 100 мл в мерной колбе (1 мл раствора содержал 0,1 мг рения). Растворы с меньшим содержанием рения (VII) готовили последовательным разбавлением стандартного. Содержание Re(VII) в насыщенных растворах определяли титриметрически со SnCl₂ [7]. Концентрацию раствора SnCl₂·2H₂O устанавливали по известной методике [8]. Миллиграммовые концентрации Re(VII) определяли фотометрически, определяя остаточное содержание в роданидном комплексе рения [9]. Исходный раствор Na₂MoO₄ готовили из препаратов марки «чда». Миллиграммовые концентрации ионов рения и молибдена(VI) определяли фотометрически на КФК-3-01 [9; 10].

Степень извлечения рения, статическую сорбционную емкость и коэффициент распределения рассчитывали по формулам:

$$E = \frac{(C_0 - C_{равн})}{C_0} \cdot 100\% \quad (1)$$

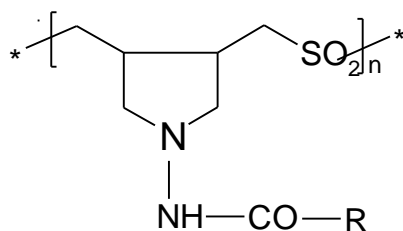
$$C_{т.ем.} = \frac{(C_0 - C_{равн}) \cdot V}{1000 \cdot m \cdot M} \quad (2)$$

$$D = \frac{A \cdot 10^3}{C_{Re}} \quad (3)$$

где C₀ – концентрация элемента в исходном растворе, моль/л; C_{равн} – остаточная равновесная концентрация извлекаемого элемента в растворе, моль/л; C_{Re} – равновесное содержание рения, мг/г; V – объем колбы, мл; m – масса навески сорбента, г; M – молярная масса рения, г/моль; A – равновесная сорбционная емкость по рению, мл/г.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Методом радикальной полимеризации нами были получены сополимеры ДАГ с диоксидом серы [5]



где R = CH₃ (ДААГ-SO₂), C₃H₇ (ДАБГ-SO₂), C₆H₅ (ДАБЕГ-SO₂).

Адсорбция. Характеристики текстуры сополимера ДАБЕГ–SO₂ были определены сорбцией азота при температуре 77,2 К после дегазации материала в вакууме при температуре 413 К в течение 3 ч.

Для обработки данных использовались стандартные модели расчета, результаты приведены в табл. 1. Из таблицы видно, что сополимер ДАБЕГ–SO₂ имеет структурную пористость, капиллярная конденсация происходит в области высоких относительных давлений (0,9 – 1), что говорит о присутствии в структурах пор большого диаметра. Тип кривых по классификации С. Браунера [11]: III. Наблюдается широкое распределение пор, т. е. присутствуют все размеры пор.

Таблица 1. Текстульные характеристики сополимера ДАБЕГ–SO₂ по данным низкотемпературной (77,2 К) адсорбции–десорбции азота

$$(S_0(N_2)=199,9 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{л}^{-1})$$

Удельная площадь поверхности S, м ² /г:	
по методу Ленгмюра	29,7
по методу ВЕТ	20,8
по t-методу Хелси	18,9
Совокупная десорбционная площадь поверхности пор по методу ВЈН в диапазоне 17 - 3000 Å	23,3
Удельный объем пор V, см ³ /г:	
адсорбционный (полный)	0,1158
объем микропор	0,1185
Совокупный десорбционный объем пор по методу ВЈН в диапазоне 17 - 3000 Å	0,1193
Размер пор, Å:	
средняя адсорбционная ширина (метод ВЕТ)	228,1925
средняя адсорбционная ширина (метод ВЈН)	208,9170
средняя десорбционная ширина (метод ВЈН)	204,9170

По данным рис. 1 были рассчитаны значения предельной адсорбции A_∞= 83,4 моль/г и постоянная C = 1,20. Согласно классификации М.М. Дубинина [12] сополимер ДАБЕГ- SO₂ имеет мезопоры (~22,8 нм).

Сорбция рения (VII). Исследована сорбционная активность сополимеров ДАБЕГ- SO₂ и ДАБГ- SO₂ по ионам рения(VII).

Влияние реакционной среды сказывается как на химической форме находящегося в растворе металла, так и на сорбционной способности сорбента. Исследования влияния среды на статическую сорбционную емкость и степень извлечения рения сополимерами проводились в интервале концентраций от 3,5 М HCl до 7 М NH₄OH. Установлено, что с увеличением кислотности раствора степень извлечения рения(VII) сополимером ДАБЕГ-SO₂ снижается, по-видимому, из-за роста стерических препятствий для сополимера, содержащего бензоильный фрагмент. Для ДАБГ-SO₂ наблюдается увеличение степени извлечения,

связанное, вероятно, с введением алкильных радикалов, которые повышают устойчивость комплексов с рением.

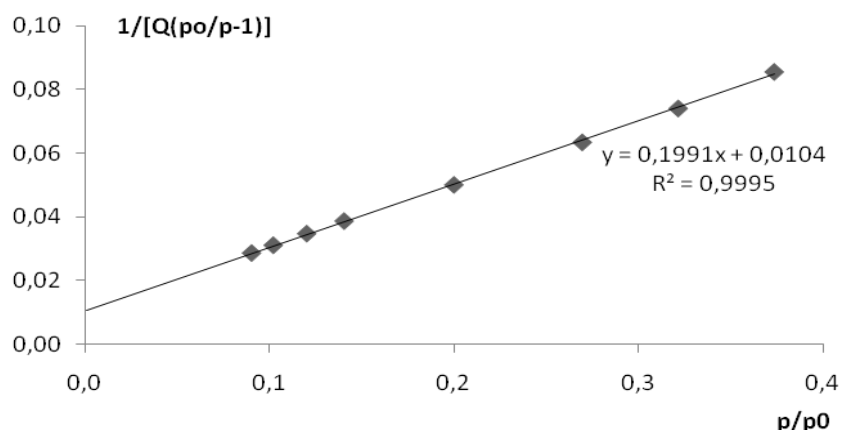


Рис. 1. Изотерма полимолекулярной адсорбции ДАБЕГ-SO₂ в координатах линейной формы уравнения BET

В аммиачных растворах степень извлечения снижается для обоих сополимеров (для ДАБЕГ-SO₂ – начиная с концентрации аммиака 1,5 М, для ДАБГ-SO₂ – начиная с концентрации аммиака 3 М).

Полученные данные позволяют говорить о возможности извлечения рения данными сорбентами с высокой эффективностью из растворов в кислой (до $C_{HCl} = 1$ М), нейтральной и аммиачной (до $C_{NH_4OH}=1$ М для ДАБЕГ-SO₂ и $C_{NH_4OH}=3,5$ М для ДАБГ-SO₂) средах.

Было изучено протекание сорбционного процесса во времени (табл. 2). Проведенные опыты показали, что время установления сорбционного равновесия для обоих сорбентов составляет 4–5 часов, хотя основная часть Re(VII) извлекается за 10 мин. Для ДАБЕГ-SO₂ оно остается постоянным в течение суток, а для ДАБГ-SO₂ с течением времени снижается. Таким образом, данные сополимеры обладают высокими кинетическими свойствами, что также обуславливает эффективность их использования в качестве сорбентов.

Важной характеристикой сорбента является его ёмкость по извлекаемому металлу. Для определения емкости сорбента строили изотермы сорбции с различными концентрациями извлекаемого металла (рис. 2). Установлено, что для исследуемой системы характерна изотерма Лэнгмюровского типа – полимолекулярная (те измерения, которые проводились газовой низкотемпературной адсорбцией, надёжно описывались БЭТ, а это также скорее всего полимолекулярный тип изотермы). Особенностью является наличие на изотерме двух плато: при концентрации NaReO₄=9–13 г/л и >50 г/л. Это явление можно объяснить тем, что адсорбция не ограничивается одним слоем. Сорбция происходит по смешанному механизму.

Таблица 2. Зависимость степени извлечения от времени (нейтральная среда) (ДАБЕГ-SO₂: рН = 4,14; ДАБГ-SO₂: рН=4,39; C_{NaReO₄}=0,1 моль/л, m_S = 0,0068 г)

№	время	Е, %		ст. ем., ммоль/г	
		ДАБЕГ-SO ₂	ДАБГ-SO ₂	ДАБЕГ-SO ₂	ДАБГ-SO ₂
1	1 мин	99,75	87,53	13,61	11,696
2	10 мин	99,76	87,87	13,61	11,742
3	2 ч	81,92	87,18	11,18	11,650
4	4 ч	82,15	87,00	11,20	11,613
5	6 ч	82,25	86,90	11,23	11,583
6	24 ч	83,64	84,09	11,28	11,475

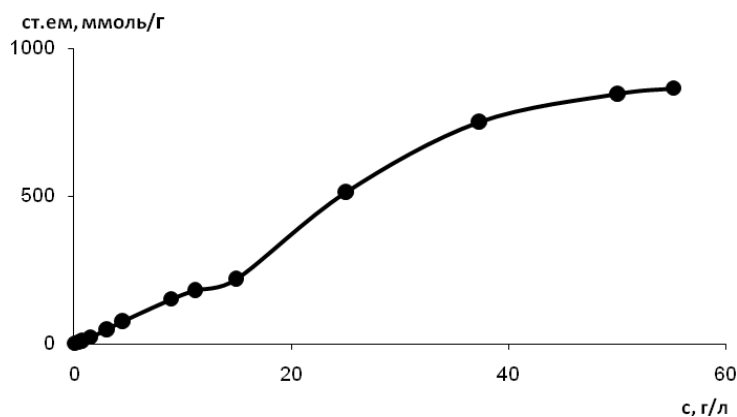


Рис. 2. Зависимость статической сорбционной емкости от концентрации NaReO₄ (рН=4,14), m_S = 0,0068 г

Из результатов исследований оптимальных условий сорбции Re(VII) (среда, время), а также статической емкости и коэффициентов распределения D можно сделать вывод, что наиболее перспективным для практического использования является сорбент ДАБГ-SO₂. Он обладает достаточно высокими сорбционными емкостями и селективностью по отношению к рению (VII), а также хорошими кинетическими характеристиками процесса сорбции.

В результате исследований было установлено, что для разделения Re(VII) и Mo(VI) наиболее эффективно может быть использован сорбент ДАБГ-SO₂, который отличается высокой селективностью по отношению к рению(VII).

Выводы о вероятном строении образующихся в результате сорбции соединений были сделаны при анализе результатов ИК спектроскопического исследования сорбента и его комплекса с элементами. Показано, что сорбент входит в состав комплекса в нейтральной форме. Сорбция рения(VII) с ДАБЕГ-SO₂, по видимому, идет за счет разрыва связи S = O.

Таким образом, в результате исследования показано, что полисульфоны на основе N-бензоил- и N-бутаноилгидразинов обладают

достаточно высокими сорбционными емкостями по отношению к рению(VII) и хорошими кинетическими характеристиками процесса сорбции.

Работа поддержана грантом РФФИ (№ 09-03-00220) и Программой Президиума РАН «Разработка методов получения химических веществ и создание новых материалов».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Воробьева А.И., Кутушева Э.Р., Леплянин Г.В. и др. // Высокомолек. соед. 2002. Т. 44 Б, № 5. С. 868 – 871.
2. Топчиев Д.А., Сивов Н.А., Гуталс Э. Дж. // Изв. РАН Сер. хим. 1994. № 11. С. 1976.
3. Кабанов В.А., Топчиев Д.А. Полимеризация ионизирующихся мономеров. М., 1975.
4. Воробьева А.И., Прочухан Ю.А., Монаков Ю.Б. // Высокомолек. соед. С. 2003. Т. 45, № 12. С. 2118 – 2136.
5. Воробьева А.И., Горбунова М.Н., Гусев В.Ю. и др. // ЖПХ. 2004. Т. 77, №. 7. С.1174–1178.
6. Воробьева А.И., Васильева Е.В., Гайсина Х.А. и др. // Высокомолек. соед. 1996. Т. 38А, № 10. С. 1663– 1667.
7. Борисова Л.В., Ермаков А.Н. Аналитическая химия рения. М., 1974.
8. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. М., 1970. С. 360.
9. Бусев А.И., Типцова В.Г., Иванов В.М. Практическое руководство по аналитической химии редких элементов. М., 1966.
10. Бусев А.И. Аналитическая химия молибдена. М., 1962.
11. Крылов О.В. Гетерогенный катализ: учебное пособие для вузов. М., 2004.
12. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. М., 2004. С. 17.

ФИЛЬТРОВАНИЕ И ПРОМЫВКА ПОЛИАМИДНОЙ СУСПЕНЗИИ

Описана обработка полиамидной суспензии, полученной путём сепарации реакционной массы процесса газожидкостной поликонденсации с участием дихлорангидридов ароматических дикарбоновых кислот (ацилирующих мономеров) и алифатических диаминов (ацилируемых мономеров). Показаны технологические особенности процессов фильтрации суспензии и промывки полимера в зависимости от химического строения компонентов реакционной системы, предложено аппаратное оформление производства полиамидов различного назначения.

Реакционная масса процесса газожидкостного полиамидирования после стадии сепарации и отделения парогазовой смеси, как показано в [1], представляет собой щелочную полиамидную суспензию, включающую носитель жидкой фазы, воду, целевой продукт – высокомолекулярный полиамид различной морфологии (фибриды или глобулированные полимеры, несущие газоструктурный элемент), растворённые олигоамиды и избыточный ацилируемый мономер диамин, остатки не вступившего в реакцию акцептора низкомолекулярного продукта – гидроксидов натрия или калия и продукт нейтрализации – хлорид натрия (или калия).

В случае образования фибридообразующей реакционной системы [2] в опытно-промышленных условиях суспензию подвергают периодическому фильтрованию под небольшим избыточным давлением ($P_{изб} = 0,01-0,03$ МПа) и при разрежении под фильтрующей перегородкой 6 м вод. ст. в фильтре-приёмнике, изготовленном из легированной стали X18H10T, на матерчатом фильтре (бязь) с общей поверхностью фильтрования 4 м^2 , покрывающем всю внутреннюю поверхность перфорированной корзины. Фильтрат, содержащий избыточный ацилируемый мономер и насыщенный олигомером и солями, направляется в рецикл на приготовление жидкой фазы, а осадок полиамидных фибридов многократно промывают в статическом слое горячей и холодной водой, в том числе дистиллированной, до нейтральной реакции (по лакмусовой бумажке). Промытые фибриды подвергают отжиму в фильтрующей центрифуге периодического действия в течение 15–16 мин. При этом влажность товарного продукта (содержание воды в фибридах) в зависимости от их химической природы и морфологии полимера колеблется в пределах 80–85%.

Таким образом, обработка полиамидной суспензии должна включать две стадии фильтрования и промежуточную между ними промывку полимера. Фильтрование как на первой стадии (в перфорированной корзине фильтра-приёмника при общем перепаде давления до 0,1 МПа),

так и на второй (в корзине центрифуги) не вызывает проблем. В изучении его количественных зависимостей нет необходимости. Самосвязывающий вихревой электронасос с подачей $1,8 \text{ м}^3/\text{ч}$ обеспечивает непрерывный отвод фильтрата установки, оборудованной реактором-фибридатором оптимальным наибольшим диаметром 50 мм, что соответствует производительности 100 т/год. Интенсивному протеканию процесса фильтрования способствуют набухание полиамидных фибридов и практически на две трети поглощение носителя жидкой фазы. Эффективно протекает и отжим промытой полиамидной суспензии центрифугированием на тканевой фильтровальной перегородке с отводом фугата в канализацию.

В то же время промывка осадка полиамида на фильтрующей перегородке в корзине фильтра-приёмника достаточно трудо- и энергоёмка. Задача операции промывки включает полное вытеснение из объёма набухшего полимерного осадка реакционной жидкости, содержащей остатки непрореагировавших компонентов реакционной системы (щёлочь, диамин, соль – продукт нейтрализации хлористого водорода, олигоамиды, образующие пылевидную фракцию). Эта задача осложняется тем обстоятельством, что формируемые в среде вихревых потоков высокотурбулизованного гидродинамического режима [3] полиамидные частицы закручиваются в структуры, содержащие каналы, захватывающие и капсулирующие жидкую фазу, удаление которой на стадии промывки становится проблематичным. Многократные испытания показывают, что при установлении нейтральной среды в промывных водах в объёме полимерной массы длительное время фиксируется щелочная среда. Отсюда возникает новая задача: извлечение остатков реакционной жидкости из внутренних каналов капсул. Последнее может быть достигнуто тремя путями:

- 1) экстракцией суспензии конденсатом водяного пара в интенсивном пенном режиме, реализуемом в аппаратах конструкции авторов [4]; при этом одновременно достигается и улучшение фракционного состава полиамидных фибридов за счёт вымывания пылевидной фракции, что весьма актуально при изготовлении фильтровальных элементов, используемых в гальваническом производстве;
- 2) раздавливанием суспензии в зазоре между подвижными и неподвижными ножами в аппаратах типа голландера, широко применяемыми в производстве коллоксилина на основе хлопковой целлюлозы [5];
- 3) разбавлением смеси синтетического волокна и фибридов большим количеством воды до концентрации 0,01–0,05 % на бумагоделательных машинах непосредственно в производстве синтетической бумаги.

Аппаратурное оформление процессов разделения реакционной массы, как было установлено в [1], определяется морфологией

синтезируемого полимера. Для организации непрерывного промышленного производства фибридообразующих полиамидов стадия сепарации реакционной массы на парогазовую фазу и воднощелочную суспензию является обязательной. При переработке реакционной массы нефибридообразующих полиамидов целесообразно последнюю из реактора направлять на ленточный фильтр, где одновременно протекают процессы сепарации и фильтрации с последующей промывкой и сушкой полимера (в технологии полиамидных фибридов вместо сушки с целью удовлетворения технических требований следует проводить отжим под действием центробежной силы, т.е. центрифугирование).

Переработка воднощелочной суспензии с целью выделения целевого продукта в промышленных условиях, как показал эксперимент, может быть осуществлена в нескольких вариантах. Наиболее перспективным следует рассматривать центрифугирование в горизонтальных центрифугах со шнековой выгрузкой, где в непрерывном режиме последовательно реализуются процессы фильтрования, дегазации, промывки и отжима полимера. Однако этот высокомеханизированный вариант требует постановки серии экспериментов в масштабе опытной установки. Достаточно подготовленным к внедрению, с нашей точки зрения, является вариант переработки суспензии на секционном ленточном фильтре с вакуумным отсосом фильтрата и промывных вод. Возможна комбинация: дегазация, фильтрация и промывка протекают на ленточном фильтре, а отжим – на фильтрующей центрифуге со шнековой выгрузкой и затариванием продукта в эластичные контейнеры.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

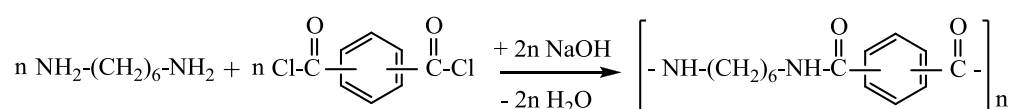
1. Никифоров В.А., Лагусева Е.И., Панкратов Е.А. // Физико-химия полимеров. Тверь, 2010. Вып. 16. С. 346 – 349.
2. Панкратов Е.А., Берёзкин А.В., Никифоров В.А. и др. // Физико-химия полимеров. Тверь, 2000. Вып. 6. С. 156 – 167.
3. Кафаров В.В. Основы массопередачи. М., 1962.
4. Никифоров В.А., Жижилев С.А. Разработка и исследование узла отгонки растворителя из суспензии ароматических полимеров в пенном режиме: Отчёт по теме 195, № ГР74035815, инв. № Б-7311574, 20.03.79. Калинин, 1978.
5. Никифоров В.А., Лагусева Е.И., Маркова В.А. Технология пластических масс. Тверь, 2000.

АРОМАТИЧЕСКИЕ ХЛОРАНГИДРИДЫ В ПРОЦЕССАХ ГАЗОЖИДКОСТНОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ

Показана актуальность применения дихлорангидридов ароматических дикарбоновых кислот в качестве ацилирующих мономеров процессов полиамидирования и полиэтерификации на границе раздела жидкость–газ. Установлена перспектива использования в названных процессах кристаллических мономеров.

Газожидкостная поликонденсация – гетерофазный процесс, в котором участвуют мономеры, способные вступать в реакции гетерофункциональной гетерополиконденсации. В качестве ацилирующих мономеров обычно применяют галоидангидриды дикарбоновых кислот, причём преимущественно дихлорангидриды [1; 2]. Экспериментально показано, что могут быть успешно использованы хлорангидриды как алифатических [3], так и ароматических кислот. Однако предпочтительно применение в поликонденсационном межфазном синтезе ароматических дихлорангидридов по двум причинам: а) ароматические дихлорангидриды крайне ограниченно растворимы в сплошной водной фазе, следовательно, относительно слабо гидролизуются на границе раздела фаз и таким образом позволяют получить полимер с повышенным выходом и удовлетворительной чистоты продукт, б) получаемые при этом жирноароматические полиамиды и полиэфиры обладают повышенной термостойкостью.

Наиболее изучен процесс поликонденсации с использованием изомеров тере- и изофталойлхлорида и получением политерефталамидов и полиизофталамидов, протекающий по общему уравнению



Как показано ранее [4], синтез жирноароматических полиамидов с участием ароматических хлорангидридов протекает по тонкослойному механизму [5; 6].

Разработан способ определения числа слоёв молекул ацилирующего мономера на поверхности жидкой фазы в реакционной камере щелевого типа в процессе полиамидирования [7]. Установлено, что при оптимальных параметрах промышленного синтеза полифталамидов число слоёв мономера в зависимости от высоты щели лежит в пределах $z_{\text{XA}} = 2,5\text{--}25$. Тогда при линейных размерах условно плоской молекулы фталилхлоридов 0,6 и 1,2 нм толщина слоя конденсатной плёнки на поверхности раздела фаз составит

$$\delta_{XA} = (2,5-25) \cdot 1,2 = 3-30 \text{ нм.}$$

Как известно [8], при линейных размерах частиц в интервале от 1 до 100 нм последние рассматриваются как наноразмерные компоненты. Отсюда вытекает следствие: реакционное формование полиамидных фибридов и полиамидной массы, включающей газоструктурные элементы, является объектом нанотехнологии. И вполне очевидно, что свойства композиционных материалов, получаемых реакционным формованием газожидкостной поликонденсацией в высокотурбулизованном гидродинамическом режиме, в значительной степени определяются закономерностями наномасштабной геометрии.

Синтез ароматических полиэфиров (полиарилатов) и жирноароматических полиэфиров (полиэтилентерефталат, полибутилентерефталат) газожидкостной поликонденсацией, как показано экспериментально авторами [2] и другими исследователями, вполне возможен, но показатели процесса и качество продукта значительно ниже, чем при полиамидировании (таблица).

Синтез гомо- и сополиарилатов газожидкостной поликонденсацией $C_{диан}^{ж.ф} = 0,1$ кмоль/м³, $P_{изб} = 0,05-0,1$ МПа

Номер опыта	W_r , м/с	$C_{XA}^{г.ф}$, моль/м ³	$\frac{n_{диан}}{n_{XA}}$, моль/моль	$T_{г.ф}$, °С	$T_{ж.ф}$, °С	$\eta_{прив} \cdot 10^2$, м ³ /кг	ε_{XA} , %	Полиарилат	Реактор-фибридатор
28-78	2,1	0,7	2:1	250	24	2,0	67,6	Д-1	d = 50 мм, решётка, кольцевая щель
25-78	2,1	0,7	2:1	200	100	3,4	12,0	Д-1	
26-78	2,1	0,7	1:1	240	100	3,4	46,9	Д-1	
29-78	2,1	0,7	1:1	250	92	2,2	24,6	Д-1	
15-76	5,6	0,2	3:1	230	80	2,2	-	Д-1	d = 16 мм, решётка, механическая щелевая форсунка
31-78	8,0	0,7	1,5:1	200	22	1,4	-	Д-1	
26-78	2,1	0,7	1:1	240	79	2,4	19,4	Д-2	d = 50 мм, решётка, кольцевая щель
27-78	2,1	0,7	1,5:1	70	44	2,2	39,5	Д-2	
28-78	2,1	0,7	2:1	250	24	3,2	61,6	ДВ	
27-78	2,1	0,7	1,5:1	75	44	2,2	56,0	ДВ	
29-78	2,1	0,7	1:1	250	92	2,0	-	ДВ	

Примечание: W_r – линейная скорость газовой фазы в реакционной зоне; $C_{XA}^{г.ф}$ – концентрация ацилирующего мономера в газовой фазе; $n_{диан}/n_{XA}$ – мольное соотношение мономеров на условиях входа в реакционную камеру; $T_{г.ф}$ – температура газовой фазы; $T_{ж.ф}$ – температура жидкой фазы; $\eta_{прив}$ – приведённая вязкость полимера; ε_{XA} – выход полимера по хлорангидриду.

Вместе с тем поисковый эксперимент, проведенный в одноступенчатом щелевом реакторе при $C_{ХАТК}^{г.ф} = 1$ моль/м³, $C_{ЭГ}^{ж.ф} = 0,3$ кмоль/м³, мольном соотношении мономеров 1:1 и температуре газовой фазы 200⁰С, показал возможность получения полиэтилентерефталата с молекулярной массой, соответствующей $\eta_{прив} \cdot 10^2 = 0,45$ м³/кг при выходе продукта по хлорангидриду в пределах 65–70%.

Отсутствие в морфологической структуре как полиарилатов, так и полиалкиленфталатов частиц, способных самосвязываться, объясняется низкой степенью кристалличности полиэфиров и, как следствие, ограниченным формованием студнеобразных систем, необходимых для фибридообразования.

Таким образом, дихлорангидриды ароматических дикарбоновых кислот можно считать универсальным ацилирующим мономером для производства ряда классов гетероцепных полимеров способом газожидкостной поликонденсации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сколов Л.Б. Основы синтеза полимеров методом поликонденсации. М., 1979.
2. Никифоров В.А., Панкратов Е.А., Лагусева Е.И. и др. Газожидкостная поликонденсация. Тверь, 2004.
3. Никифоров В.А., Маркова В.А., Новикова Е.И. // Изв. Вузов. Сер. Химия и хим. технология. 1993. Т. 36, вып. 2. С. 63 – 66.
4. Никифоров В.А., Панкратов Е.А., Лагусева Е.И. // Физико-химия полимеров. Тверь, 2009. Вып. 15. С. 283 – 288.
5. Соколов Л.Б., Игонин В.Б.// Докл. АН СССР. 1979. Т. 245, № 4. С. 860 – 865.
6. Никифоров В.А., Лагусева Е.И., Панкратов Е.А. // Вестник ТГТУ. 2002. № 1 (1). С. 31 – 34.
7. Никифоров В.А., Лагусева Е.И., Панкратов Е.А. и др. // Вестник ТГТУ. 2010. Вып. 15. С. 42 – 48.
8. Рамбиди Н.Г., Берёзкин А.В. Физические и химические основы нанотехнологий. М., 2008.

СОДЕРЖАНИЕ

1. СТРУКТУРНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ И СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ

<i>Жиженков В.В., Егоров Е.А., Квачадзе Н.Г.</i> Молекулярное движение и структурные изменения в поли-пара-арамидных волокнах при термообработке.....	3
<i>Ситникова В.Е., Кудряшова Е.В., Хижняк С.Д., Теньковцев А.В., Пахомов П.М.</i> Термооптические исследования термотропного ЖК полимера.....	9
<i>Рыжов В.А.</i> Низкочастотная ИК и Раман спектроскопия механически нагруженных полимеров.....	15
<i>Ген Д.Е., Прохоров К.А., Николаева Г.Ю., Сагитова Е.А., Пашинин П.П., Ковальчук А.А., Клямкина А.Н., Недорезова П.М., Оптов В.А., Шклярук Б.Ф., Антипов Е.М.</i> Исследование спектров КР изотактического полипропилена и статистических сополимеров пропилен с олефинами в диапазоне валентных колебаний CH_2 и CH_3 групп.....	22
<i>Галицын В.П., Кузьмин Н.И., Чмель А.Е., Пахомов П.М.</i> О строении неупорядоченной фазы физических гелей сверхвысокомолекулярного полиэтилена.....	28
<i>Рогова Е.А., Галицын В.П., Митченко Ю.И., Карпунин Л.Е., Хижняк, С.Д. Пахомов П.М.</i> О строении реакторных порошков сверхвысокомолекулярного полиэтилена, используемых для создания высокопрочных волокон.....	37
<i>Москалюк О.А., Баланев А.С., Цобкалло Е.С., Юдин В.Е.</i> Сравнительный анализ физико-механических свойств полипропилена, наполненного техническим углеродом и многостенными нанотрубками.....	42
<i>Терешатов В.В., Макарова М.А., Слободинюк А.И.</i> Свойства полиуретанмочевины с разнородными жесткими блоками на основе ароматического и алифатического диизоцианата и ароматического диамина.....	52
<i>Лобко Е.В., Козак Н.В., Мешкова С.Б., Топилова З.М., Клепко В.В., Гомза Ю.П., Несин С.Д.</i> Влияние топологии полимерной матрицы на свойства сегментированных европейсодержащих полиуретанов.....	57
<i>Данилов А.Ю., Хижняк С.Д., Платонова И.В., Казарян С.Г., Пахомов П.М.</i> Изучение морфологии полимерного композита методом ИК спектроскопии.....	63
<i>Волков А.В., Москвина М.А., Тунян А.А., Полянская В.В., Волынский А.Л.</i> Особенности формирования полимерных композиций с нанофазой двуокиси титана, полученных с использованием явления крейзинга.....	69
<i>Аржакова О.В., Долгова А.А., Прищеп Д.В., Ярышева Л.М., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф.</i> Влияние природы среды на особенности протекания делокализованного крейзинга при деформировании пленок полукристаллических полимеров на примере полиэтилена высокой плотности.....	74
<i>Зуев В.В., Иванова Ю.Г.</i> Полимерные нанокомпозиты на основе полиамида-6, модифицированного фуллероидными наполнителями.....	80
<i>Бойко Ю.М.</i> Аутогезия и переход стеклование – расстекловывание в поверхностных слоях аморфных полимеров.....	86
<i>Козак Н.В., Гомза Ю.П., Лобко Е.В., Губина А.В.</i> Структурные характеристики полиглюкануретанов с различным соотношением гидрофильных и гидрофобных центров комплексообразования.....	92
<i>Козак Н.В., Шекера О.В.</i> Влияние изомерии перфторароматического экстендера на динамику и релаксацию макроцепи полиуретаномочевин.....	96
<i>Власов Д.В., Апресян Л.А., Власова Т.В., Крыштоб В.И.</i> О низковольтных аномалиях электропроводности пленок пластикатов ПВХ.....	102

<i>Волкова Е.Р., Терешатов В.В., Макарова М.А., Внутских Ж.А., Тутубалина И.Л., Москалев И.В.</i> Изучение взаимосвязи между структурой и свойствами высокопрочных полиуретанов на основе смесей гидроксилсодержащих олигомеров.....	108
<i>Бельникевич Н.Г., Литвинова Л.С.</i> Температурная зависимость характеристической вязкости ПММА в бинарных растворителях.....	112
<i>Литвинова Л.С., Бельникевич Н.Г.</i> бинарные подвижные фазы для анализа полиметилметакрилатов методом тонкослойной хроматографии, содержащие метилэтилкетон.....	118
<i>Макарова М.А., Терешатов В.В., Стрельников В.Н.</i> Влияние состава разнородных гибких блоков на структуру и свойства полиуретанов на основе смесей олигодиизоцианатов, смешанного отвердителя и пластификатора.....	124
<i>Петрова О.П., Ребецкая, И.С., Самсонова Т.И., Подольская Т.И.</i> Определение германия в полиамидной медицинской нити спектрофотометрическим методом.....	129
2. МОДЕЛИРОВАНИЕ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА БИОЛОГИЧЕСКИХ СИСТЕМ	
<i>Комаров П.В., Михайлов И.В., Жеренкова Л.В., Алексеев В.Г., Хижняк С.Д., Пахомов П.М.</i> Разработка мезоскопической модели для изучения формирования пространственной гелевой сетки в цистеин-серебряном растворе методом Монте-Карло.....	133
<i>Овчинников М.М., Хижняк С.Д., Пахомов П.М.</i> Влияние неэлектролитов на процесс гелеобразования в водном цистеин-серебряном растворе.....	140
<i>Савельева В.С., Андрианова Я.В., Хижняк С.Д., Овчинников М.М., Пахомов П.М.</i> О кинетике созревания цистеин-серебряного раствора.....	150
<i>Баранова О.А., Пахомов П.М.</i> Оптические свойства и структура цистеин–серебряного раствора как базовой системы для формирования супрамолекулярных гидрогелей ...	158
<i>Баранова О.А., Кузьмин Н.И., Пахомов П.М.</i> Реологические свойства супрамолекулярных гидрогелей на основе L-цистеина и нитрата серебра.....	165
<i>Рясенский С.С.</i> Получение цистеинового гидрогеля электрохимическим методом	174
<i>Смирнова Т.И., Алексеев А.В., Кудрявых Н.М.</i> Изменение содержания биополимеров в лекарственном сырье в результате обработки растений этилендиаминдисулфонатом цинка.....	178
<i>Сашина Е.С., Голубихин А.Ю., Заборский М., Новоселов Н.П., Кузьмина О.Г.</i> Исследование растворимости природных полимеров в ионных жидкостях на основе катионов аммония и имидазолия, в том числе в присутствии воды.....	181
<i>Сонина А.Н., Шишкина И.Ю., Вихорева Г.А.</i> Химическая неоднородность хитозана и его растворимость в водных и водно-кислотных средах.....	187
<i>Лакина Н.В., Долуда В.Ю., Тихонов Б.Б., Матвеева О.В., Голосова С.А., Торозова А.С., Сульман Э.М., Матвеева В.Г.</i> Изучение влияния полимерной органической подложки на активность иммобилизованной пероксидазы хрена.....	192
<i>Ильяшенко Н.В., Рогова Е.А., Хижняк С.Д., Пахомов П.М.</i> Изменения в химическом составе фенольных соединений корневища <i>Potentilla erecta L.</i> под действием антропогенного фактора.....	195
3. СИНТЕЗ И ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ	
<i>Межуев Я.О., Коршак Ю.В., Штильман М.И., Пискарева А.И.</i> Методы синтеза полианилина и его производных.....	204
<i>Межуев Я.О., Коршак Ю.В., Штильман М.И., Пискарева А.И.</i> Механизм окислительной полимеризации ароматических аминов.....	209
<i>Киселёва Е.В., Мешкова И.Н., Щеголихин А.Н.</i> Применение метода озонирования двойных С=C связей в каталитической полимеризации олефинов.....	213
<i>Арутюнян Р.С., Григорян Дж.Д.</i> О механизме сшивания полимерных цепей через молекулы диметиламиноэтилметакрилата.....	218

<i>Румынская И.Г., Витковская Р.Ф.</i> оптимизация свойств железосодержащих катализаторов на основе сополимеров акрилонитрила.....	223
<i>Мужев В.В., Нестеров А.Е.</i> Оценка степени сегрегации компонентов в эпоксиполиуретановых композициях в присутствии компатибилизатора.....	228
<i>Внутских Ж.А.</i> Термоокислительная деструкция фторопласта Ф-32Л(В), фторкаучука СКФ-26, фторсилоксановОГО эластомера СКТФТ-50.....	235
<i>Лирова Б.И., Лютикова Е.А., Гранитова О.В., Шерстобитова Н.Ю.</i> Поведение пластифицированных пленок диацетата целлюлозы разного способа производства в воде.....	239
<i>Федосеев М.С., Державинская Л.Ф., Ощепкова Т.Е., Карманов В.И.</i> Создание термоустойчивых влагостойких эпоксидных связующих и клеевых композиций на основе латентных самоотверждающихся олигомеров, эпоксидиановых и эпоксиноволачных смол.....	244
<i>Бондалетов О.В., Бондалетова Л.И., Бочкарев В.В., Бондалетов В.Г.</i> Исследование комплексов акриловых эфиров с тетрахлоридом титана	254
<i>Ушакова Т.М., Мешкова И.Н., Старчак Е.Е., Гринев В.Г., Ладыгина Т.А., Самойленко А.А., Крашенинников В.Г., Новокишова Л.А.</i> Модификация ПЭВП сополимерами этилен/ α -олефин в процессе синтеза на цирконоценовых катализаторах.....	259
<i>Коротеев В.А., Казаков С.И., Кербер М.Л., Горбунова И.Ю.</i> Изучение влияния термопластичных модификаторов на теплостойкость эпоксиаминной клеевой композиции.....	265
<i>Орешкина А.В., Стеблевский А.В.</i> Синтез и исследование кислого гексамолибденоферрата (III) с кадмий-аммиачным катионом.....	270
<i>Барсегян Ж.Б., Мартиросян К.А., Карапетян Т.Д., Манукян Ш.М., Ерицян М.Л.</i> Модификация гомо- и сополимеров, содержащих акриламидные звенья, с помощью формальдегида	273
<i>Ротарь О.В., Сутягин В.М., Ляпков А.А.</i> Активность 3,6-замещенных 9-винилкарбазола в полимеризации под действием четыреххлористого углерода.....	279
<i>Горбунова М.Н.</i> Влияние среды на сополимеризацию 2,2-диаллил-1,1,3,3-тетраэтилгуанидиний хлорида с малеиновой кислотой.....	283
<i>Горбунова М.Н., Батуева Т.Д., Кондрашова Н.Б.</i> Сорбционная активность новых полисульфонов на основе диаллилацилгидразинов	286
<i>Лагусева Е.И., Карасёва Т.В., Панкратов Е.А., Никифоров В.А.</i> Фильтрование и промывка полиамидной суспензии.....	292
<i>Никифоров В.А., Лагусева Е.И., Панкратов Е.А.</i> Ароматические хлорангидриды в процессах газожидкостной поликонденсации.....	295