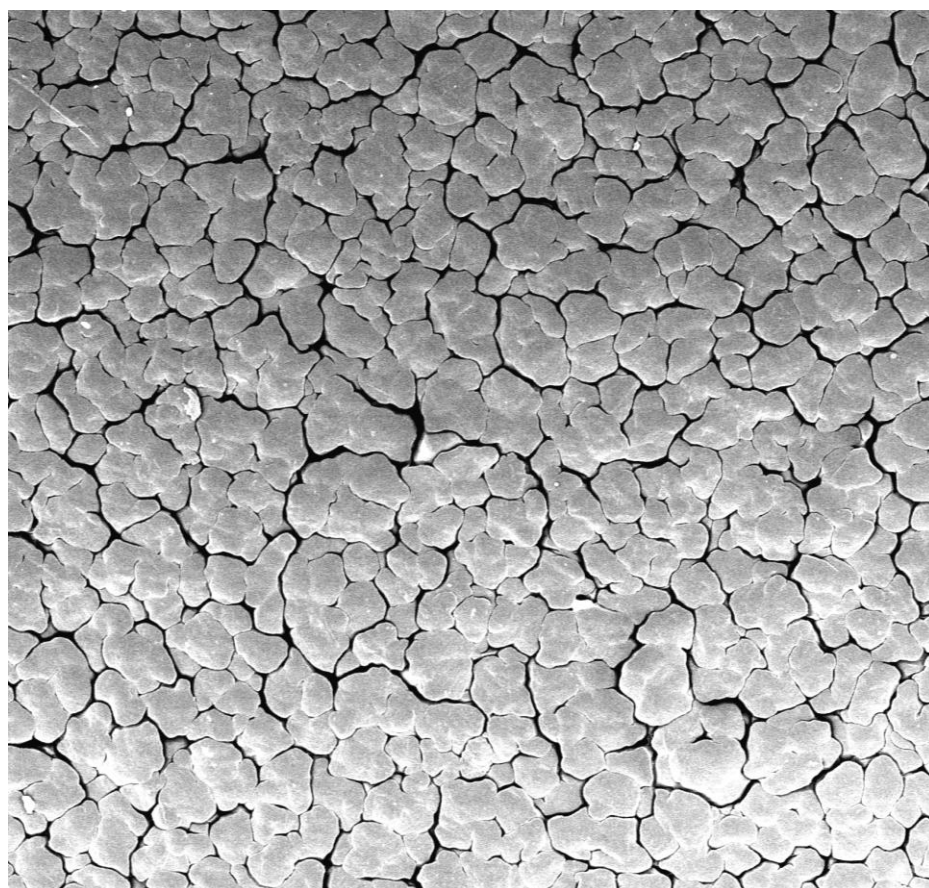


ISSN 19979-7271

ФИЗИКО-ХИМИЯ ПОЛИМЕРОВ

синтез, свойства и применение

Выпуск 19



Тверь 2013

Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего профессионального образования
«Тверской государственный университет»

ФИЗИКО-ХИМИЯ ПОЛИМЕРОВ

СИНТЕЗ, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ

ВЫПУСК 19

Сборник научных трудов

Тверь 2013

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, доктор техн. наук В.В. Терешатов, кандидат хим. наук С. Д. Хижняк (зам. отв. редактора)

Физико-химия полимеров: Синтез, свойства и применение: Сб. науч. тр. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2013. – Вып. 19. –376 с.
ISBN 978-5-7609-0576-5

Рассматриваются вопросы синтеза и технологии получения новых полимерных материалов; изучения структуры и свойств полимерных и супрамолекулярных 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, реометрии, хроматографии, атомно-силовой, электронной и оптической микроскопии, динамического светорассеяния, 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 № 13-03-06000г).

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

УДК 541.69:539
ББК

©Тверской государственной
университет, 2013
©Авторы статей, 2013

1. СТРУКТУРНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ И СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ

УДК 541.6:539:538

Pavel Pakhomov¹, Svetlana Khizhnyak¹, Dieter Jehnichen², Torsten Hofmann², Vladimir Galitsyn³, Alexander Tshmel⁴

¹Tver' State University

²Leibniz-Institut für Polymerforschung, Dresden

³Institute of Synthetic Fiber, Tver'

⁴Ioffe Physico-Technical Institute, Russian Academy of Sciences, St. Petersburg

RECRYSTALLIZATION IN ISOMETRICALLY HEATED GEL-SPUN POLYETHYLENE FIBERS

The small-angle X-ray scattering (SAXS) from isometrically heated gel-spun polyethylene fibers exhibits patterns with bimodal meridional intensity profiles in the temperature range 120 °C to 130 °C. The effect is explained by the skin-core structure of fibers. A peak corresponded to the higher long-period value is ascribed to the fiber surface layer. At the temperature of 140 °C, this layer loses entirely its periodical amorphous-crystalline structure and does not manifest itself in SAXS. This result evidences the substantial role of the fiber cross-section heterogeneity in the thermal and mechanical properties of polyethylene fibers, including their shrinkage capability.

INTRODUCTION

The experiments on the heating of drawn polyethylene fibers under isometric conditions are conducted both for studying the transient metastable states in this material [1–4], and for resolving some practical problems related to the production of polymeric fibers with controlled thermal and mechanical properties [5–7]. When heating a free fiber, the shrinkage due to the coiling of molecular chains in fibrils [2] and loosening of mechanically “quenched” interfibrillar molecular segments [7–9] takes place. The shrinkage of polyethylene fibers is highly sensitive to the processing parameters during manufacturing process [10]. The heating with keeping the fiber ends fixed hinders the shrinkage. This gives rise to significant internal stresses (20–30 MPa) [5; 6; 11; 12] in fibers at temperatures close to the melting point of polymer. The structural changes induced by isometric heating are irreversible: a repeated heating of the same fiber with free ends causes only quite reduced shrinkage [2; 9] as compared with the shrinkage of an untreated sample.

The differential scanning calorimetry (DSC) study of the structural changes occurring in polyethylene during the isometric heating [1–4] have shown that under condition of restricted molecular mobility, a few melting peaks due to various phase transitions manifest themselves in DSC thermograms. The X-ray scattering experiments evidenced that the melting temperature of

crystalline phase in polymer determined from the disappearance of the scattering reflex could be as high as 155–165°C [4; 9; 13].

The following is noteworthy: all suggested mechanisms of shrinkage regarded fibers as uniform pieces in their cross-section. Meanwhile, it is known that the gel-spun fibers are far from to be radially heterogeneous, and could be regarded as a system “core-skin” [14–16]. Therefore, one can expect that during the isometric heating this spatial heterogeneity would manifest itself in some particular features. In this work, the structural changes in ultra-high molecular weight polyethylene (UHMWPE) fibers heated up to the melting temperature with the ends kept fixed were studied by the small-angle X-ray scattering (SAXS) method. We revealed a substantial difference in the behavior of the fiber skin and the fiber bulk during the isometric heating.

EXPERIMENTAL

Samples were gel-spun multifilament fibers. These fibers were obtained from gelled UHMWPE reactor powder characterized by a degree of crystallinity 64% (from the DSC 1st heating run) and $MW = 2.4 \times 10^6$ g/mol (from viscosity measurements). The process consisted of the following successive steps. The powder was dissolved with stirring in paraffin oil at 172°C. The obtained homogeneous 3 wt.% solution was pressed at the same temperature by dosing gear type pumps through 6 dies equipped with 48 holes 0.5 mm in diameter; the length to diameter capillary ratio was equal to 5. The solution jetted from the dies was directed into a cooling bath filled with the paraffin oil at $(43 \pm 1.5)^\circ\text{C}$. Due to the phase separation caused by this sharp cooling, the liquid lost its flowability and transformed into a gel. The so formed gel filaments passed continuously from the cooling bath into a bath filled with the paraffin oil at 70°C where the preform was prepared. Then the filaments were arranged freely in a container at room temperature where the shrinkage up to the equilibrium state took place. These filaments were drawn in a single stage in a bath filled with the paraffin oil at 114°C. The described procedure was a primarily stage of the industry process of spinning the highly drawn polyethylene fibers. However, only the fibers produced by a single-stage drawing were appropriate for SAXS measurement. The draw ratios (λ) at this stage was governed by the speed of fiber spinning. Two selected samples were drawn to $\lambda = 7$ and $\lambda = 10$.

Every fiber was heated with keeping the ends fixed from the room temperature to the temperature of the SAXS reflex disappearance ($\sim 160^\circ\text{C}$) by steps of 10°C. The SAXS patterns were recorded at every step.

The SAXS experiments were performed with a 3-fold pinhole system (self-construction) with rotating anode (Rigaku) using Cu-K_α radiation, monochromatized by a primary confocal multilayer optic (Osmic) and area detection system MARCCD.

RESULTS AND DISCUSSION

Fig. 1 illustrates the SAXS patterns of two samples at some selected temperatures.

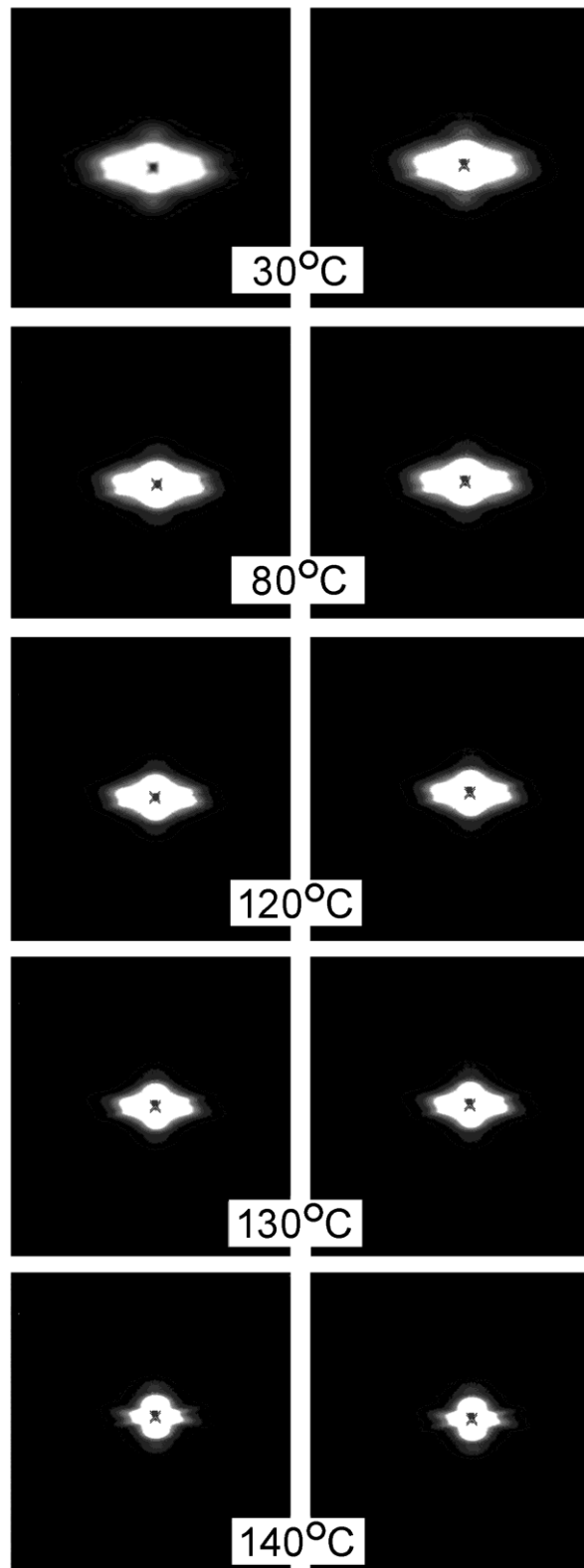


Figure 1. SAXS patterns from UHMWPE fibers with fixed ends at different temperature. Left hand panels: $\lambda = 7$; right hand panels: $\lambda = 10$

The scattering curves in the meridional direction are depicted in Fig. 2 and in Fig. 3 in two versions.

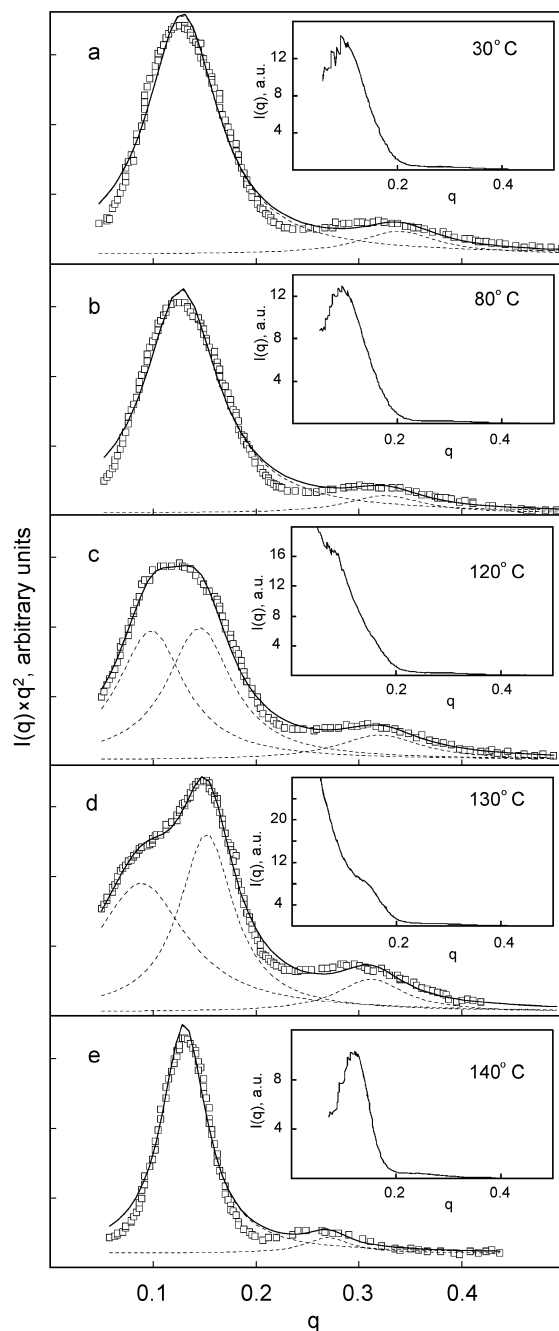


Figure 2. Lorentz-corrected intensity curves of SAXS in meridional direction calculated from the patterns shown in Figure 1. Original (not corrected) curves are given in cut-offs for reference. $\lambda = 7$

The plots $I(q)$ vs. q (I is the scattering intensity, q is the scattering vector) are shown in cut-offs. One can see that in the temperature range 120°C to 130°C , the parasitic scattering distorts the peak shape and lays obstacle to the determination of the half-width and position of the maximum. This strong background scattering evidences the considerable disordering in the supermolecular structure of the heating fiber.

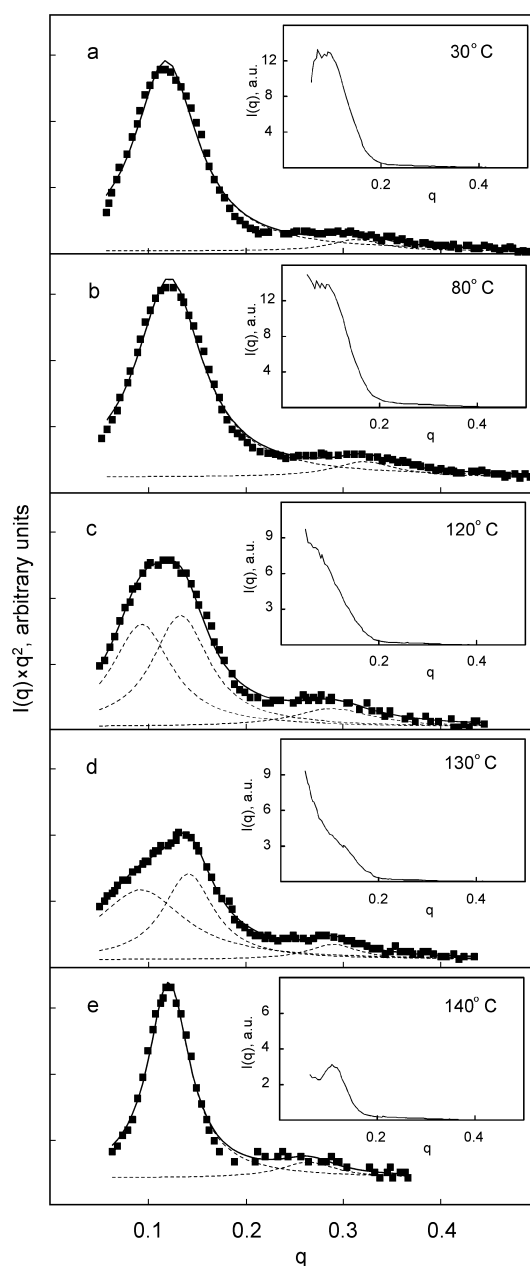


Figure 3. Lorentz-corrected intensity curves of SAXS in meridional direction calculated from the patterns shown in Figure 1. Original (not corrected) curves are given in cut-offs for reference. $\lambda = 10$

In order to interpret these curves in detail, the original data were re-plotted as Lorentz-corrected curves $I(q) \times q^2$ vs. q (main panels in Fig. 2 and Fig. 3). The Lorentz correction is usually applied when the useful signal emerges at the background of strong parasitic scattering. This correction procedure introduces some inaccuracy in calculated values of distances between diffraction planes. However, the case study [17] aimed to assess the effect of the Lorentz correction on the interpretation of SAXS data has shown that the application of this procedure is justified for periodic systems, such as semicrystalline polyethylenes, but destroys the characteristics of the particle scattering.

The long period values, L , were found from the maxima positions on scattering curves according to the Bragg's law, $L = 2\pi/q$.

The Lorentz correction reveals some fine changes in the scattering curves. One can see that each main peak is supplemented with a low-intensity satellite, which seems to be due to the scattering of the second order. As regards the temperature range 120°C to 130°C, the first order peaks exhibit there a noticeable broadening, being this broadening markedly asymmetric at 130°C. The latter circumstance means that at a certain temperature, different regions of the samples scatter differently the X-ray beam (a symmetric broadening would mean a non-uniformity of the long period along fibrils). This effect is clearly seen when using the approximation of the experimental curves by sets of Lorentz contours, which allows one to estimate the contribution of the scattering from different regions to the integral profile.

The main peaks in both samples become symmetric again at the temperature of 140°C; their positions are close to those at the temperature of 80°C and their half-widths are reduced. The best-fitted parameters of individual Lorentz contours (main maxima positions q and half-widths, Δq), as well as the calculated long period values are collected in Tab. 1 and 2 for the $\lambda = 7$ and $\lambda = 10$ samples, respectively; index “'” means the belonging of the parameter to the extra peak.

Table 1. The best-fitted parameters of Lorentz contours approximating the 1st order SAXS curves and the calculated values of long period at different temperatures of the $\lambda=7$ sample

Sample temperature [°C]	Peak position, q		Peak half-width, Δq		Long period, nm	
	q	q'	Δq	$\Delta q'$	L	L'
30	0.128 ± 0.001	No peak	0.083 ± 0.002	N/a	49	N/a
80	0.127 ± 0.001	No peak	0.086 ± 0.002	N/a	49	N/a
120	0.145 ± 0.001	0.098 ± 0.001	0.077 ± 0.003	0.078 ± 0.003	43	64
130	0.152 ± 0.001	0.107 ± 0.008	0.064 ± 0.002	0.088 ± 0.002	41	59
140	0.130 ± 0.001	No peak	0.053 ± 0.001	N/a	48	N/a

Both samples exhibit similar results. A comparison of the values L and L' found from positions of the main peak, q , and the newly-appeared one, q' , respectively, demonstrates that a zone with increased long period emerges at 120°C и 130°C. In addition, the half-width value $\Delta q'$ is significantly higher than the value Δq ; this points out a lesser uniform periodicity in the distorted zone. This zone does not manifest itself at 140°C.

As was mentioned above, the gel-spun fibers have a skin, which is formed due to different cooling rate of the surface and the bulk at the die output. Kip et al. [13; 17] showed with the help of the micro-Raman spectroscopy method that this surface layer is highly sensitive to the application of tensile stress to polyethylene fibers. The authors found from the shift of the bands of molecular

Table 2. The best-fitted parameters of Lorentz contours approximating the 1st order SAXS curves and the calculated values of long period at different temperatures of the $\lambda=10$ sample

Sample temperature [°C]	Peak position, q		Peak half-width, Δq		Long period, nm	
	q	q'	Δq	$\Delta q'$	L	L'
30	0.120 ± 0.001	No peak	0.080 ± 0.001	N/a	52	N/a
80	0.121 ± 0.001	No peak	0.081 ± 0.001	N/a	52	N/a
120	0.133 ± 0.002	0.093 ± 0.001	0.071 ± 0.002	0.074 ± 0.003	47	68
130	0.141 ± 0.001	0.092 ± 0.005	0.062 ± 0.005	0.108 ± 0.011	45	59
140	0.121 ± 0.001	No peak	0.052 ± 0.001	N/a	52	N/a

skeleton vibrations that the stress on polymer chains in the skin is many times higher than the stress in the sample core. The authors [13] estimated the mass of the skin as about 40 % of the total mass of the fiber. Accordingly, one can calculate the skin thickness as ~ 20 % of the fiber diameter. A similar redistribution of the external load was reported for drawn polyethyleneterephthalate films [18], in which the stress on polymer chains in the surface layer was significantly higher than that in the bulk.

We suggest that the easy deformable skin forms the zone of enlarged long period, in which the periodicity reduces as approaching the melting point under the isometric condition. The recrystallization could be accompanied with a partial chain breakage under thermomechanical forces. At the temperature of 140°C this layer becomes fully irregular, and it does not manifest itself in the SAXS pattern. Simultaneously, the half-width of the main peak Δq reduces one-half in comparison with its value at 80°C (Tables). The latter fact demonstrates that the fiber core has really a more uniform periodicity (“long-range order”) than the entire fiber before the disordering in the surface layer.

It is known [2,10] that the drawn polyethylene fibers subjected to the isometric heating up to $\sim 150^\circ\text{C}$ reveal the substantially reduced shrinkage as compared to fibers that were not isometrically treated. Apparently, the first cycle of heating causes the irreversible recrystallization in the surface layer and does not affect significantly the more perfect core, in which the thermal stresses are distributed much more uniformly.

CONCLUSION

The thermomechanical forces arising during the isometric heating of gel-spun polyethylene fibers cause irreversible changes in their skin layer but does not affect noticeably the fiber core. At 140°C, the skin loses its regular supermolecular structure, composed of alternating crystalline and amorphous regions. The formation of disordered surface layer as a result of isometric thermal treatment prevents the shrinkage of free-ends fibers in the case of subsequent heating.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках гос. задания ТвГУ на выполнение НИР: «Разработка и освоение гель-технологий нового типа как основы создания сверхвысокопрочных волокон и лекарственных препаратов» (приказ №2596 от 3.11.2011 г.).

REFERENCES

1. Wyckoff H.W. // J. Polym. Sci. 1962. V.62. P.83.
2. Dijkstra D.J., Pennings A.J. // Polym. Bull. 1988. V.19. P.65.
3. Sun D.C., Magill J.H. // Polym. Eng. and Sci. 1989. V.29. P.1503.
4. Antipov E.M., Lebedev Yu.A., Rebrov A.V., Kuptsov S.A., Pakhomov P.M., Galitsin V.P. // Polym. Sci. (Russia), 2007. V.49. P.663.
5. Gerasimova L.S., Sukharev N.I., Mezhirova S.Ya., Lavrov B.B., Pakshver A.B., Filbert V.D. // Fibre Chem. (Russia). 1971. N.3. P.98.
6. Kuzub V.I., Kaminskii V.N., Gordeev S.A., D'yachkov A.N., Mitchenko Yu.I., Chegolya A.S. // Fibre Chem. (Russia). 1989. N2. P.137.
7. Gordeev S.A., Kaminskii V.N., Alekseev V.G., Tsaplin B.A., Galitsyn V.P. // Fibre Chem. (Russia). 1993. N2. P.202.
8. Prevorsec D.C., Tirpac G.A., Harget P.J., Reimschuessel H.C. // J. Macromol. Sci. Phys. 1974. V.B9. P.433.
9. Decandia F., Russo R., Vittoria V., Peterlin A. // J. Polym. Sci.: Phys. Ed. 1982. V.20. P.1175.
10. Emri I., Bernstorff B., Voloshin A. // Presented at SEM Annual Conference and Exposition on Experimental and Applied Mechanics. Saint Louis, 2006.
11. Gerasimov V.I., Zanezin V.D., Smirnov V.D., Ivanov M.V. // Polym. Sci. USSR. 1979. V.21. P.1779.
12. Pakula T., Trznadel M. // Polymer. 1985. V.26. P.1011.
13. Kanamoto T., Hoshiya T., Yoshimura T., Tanaka K., Takeda M. // Reports Progr. Polym. Phys. Japan. 1985. V.28. P.227.
14. Kip B.J., Van Eijk M.C.P., Meier R.J. // J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed. 1991. V.29. P.99.
15. Amornsakchai T., Unwin A.P., Ward I.M., Batchelder D.N. // Macromolecules. 1997. V.30. P.5034.
16. Kakiage M., Tamura T., Murakami S., Takahashi H., Yamanobe T., Uehara H. // J. Mater. Sci. 2010. V.45. P.2574.
17. Cser F. // J. Appl. Polym. Sci. 2001. V.80. P.2300.
18. Moonen J.A.H.M., Roovers W.A.C., Meier R.J., Kip B.J.J. // J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed. 1992. V.30. P.361.
19. Vettegren V.I., Tshmel A.E. // Eur. Polym. J. 1976. V.12. P.853.

Е.С. Цобкалло¹, О.А. Москалюк¹, А.С. Степашкина¹, В.Е. Юдин²,
Е.М. Иванькова², А.Н. Алешин³

¹Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна

²Институт высокомолекулярных соединений РАН

³Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН

ВЛИЯНИЕ ФОРМЫ И РАЗМЕРОВ ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИХ НАНОЧАСТИЦ НА СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ, ПОЛУЧЕННЫХ НА ОСНОВЕ ТЕРМОПЛАСТИЧНОЙ МАТРИЦЫ

Получены волокнистые композиционные материалы на основе полипропилена и двух типов углеродных нанонаполнителей. Исследованы электропроводящие свойства композиционных материалов в зависимости от типа наполнителя. Обсуждается взаимосвязь концентрации наночастиц и значений удельного сопротивления перколяционного кластера с поперечным размером и осевым отношением наночастиц, распределенных в полимерной матрице.

В последнее время в промышленности очень популярны полимерные материалы со специальными свойствами, в частности электропроводящими (антистатическими). Большинство полимеров – диэлектрики, поэтому для снижения их сопротивления в них вводят электропроводящие наполнители. Особое внимание исследователи и технологи уделяют углеродным нанонаполнителям: технический углерод, углеродные нановолокна, нанотрубки, фуллерены. Такие частицы способны придать полимерной матрице стабильные электропроводящие (антистатические) свойства по сравнению с другими известными способами электростатической защиты полимерных материалов [1; 2]. Свойства таких композиционных материалов (КМ) определяются не только взаимодействием полимера и наполнителя, но и формой, размером и характером распределения наполнителя в полимерной матрице [3; 4]. В данной работе в качестве электропроводящих наполнителей использовались технический углерод (ТУ) и углеродные нановолокна (УНВ). В качестве термопластичной матрицы для КМ был выбран полипропилен (ПП), который обладает достаточно высокими механическими свойствами, а также прост и экологичен в переработке [5].

Цель данной работы – исследование влияния типа и формы углеродных наночастиц на электропроводящие свойства композиционного материала, полученного на основе полипропиленовой матрицы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для выполнения поставленной цели была изготовлена серия волокнистых образцов КМ на основе полипропилена с различными

концентрациями электропроводящих нанонаполнителей. В качестве полимерной матрицы для всех образцов использовался изотактический полипропилен Бален марки 01270. Наполнителями служили изотропные частицы ТУ марки П-805Э и анизотропные частицы УНВ марки VGCF. Степень наполнения ТУ ($K_{ТУ}$) в нашей работе составляла 0, 10, 20, 30 и 40 мас.%. Степень наполнения УНВ ($K_{УНВ}$) составляла 0, 1, 3, 5, 10, 15, 20 мас.%. Некоторые сравнительные характеристики используемых нанонаполнителей представлены в табл. 1.

Таблица 1. Свойства углеродных наночастиц

Наименование показателя, единицы измерения	Технический углерод (ТУ)	Углеродные нановолокна (УНВ)
Форма и размеры наночастицы		
Осевое отношение, отн. ед.	~1	~30
Нач. модуль упругости одиночной частицы, ГПа	~15	500
Удельное электрическое сопротивление, Ом·м	$1,3 \cdot 10^{-3}$	10^{-4}

Приготовление образцов осуществлялось по расплавной технологии. Вначале проводилось диспергирование наполнителя в полимере с помощью лабораторного экструдера, затем происходило формование волокнистого композиционного материала через круглую фильеру диаметром 1 мм. Сразу после выхода из фильеры производилось быстрое охлаждение материала. Затем охлажденный материал наматывался с постоянной скоростью на катушки приемного устройства. Диаметр волокнистых КМ после охлаждения составлял 500–600 мкм.

Для получения значений удельного электрического сопротивления (ρ_v) волокнистых КМ были измерены вольт-амперные характеристики (ВАХ) образцов с использованием автоматизированной установки на основе пикоамперметра «Keithley 6487» и программируемого источника питания АКПП-1124 на постоянном токе в диапазоне напряжений от -100В до +100В (с шагом 1 В).

Для получения микрофотографий поверхности сколов исследуемых образцов использовался сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) «Supra-55» фирмы «Carl Zeiss».

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Одним из показателей антистатических (электропроводящих) свойств материалов является значение их удельного объемного электрического сопротивления (ρ_v). На рис. 1 приведен график зависимости ρ_v волокнистых композиционных материалов от типа и концентрации углеродных наночастиц. Для КМ, содержащих менее 10 мас.% технического углерода, удельное электрическое сопротивление составляет более 10^{10} Ом·м [6]. Используемый в данной работе прибор для измерения ВАХ образцов не позволяет измерять такое высокое сопротивление, поэтому на графике эта область выделена пунктиром.

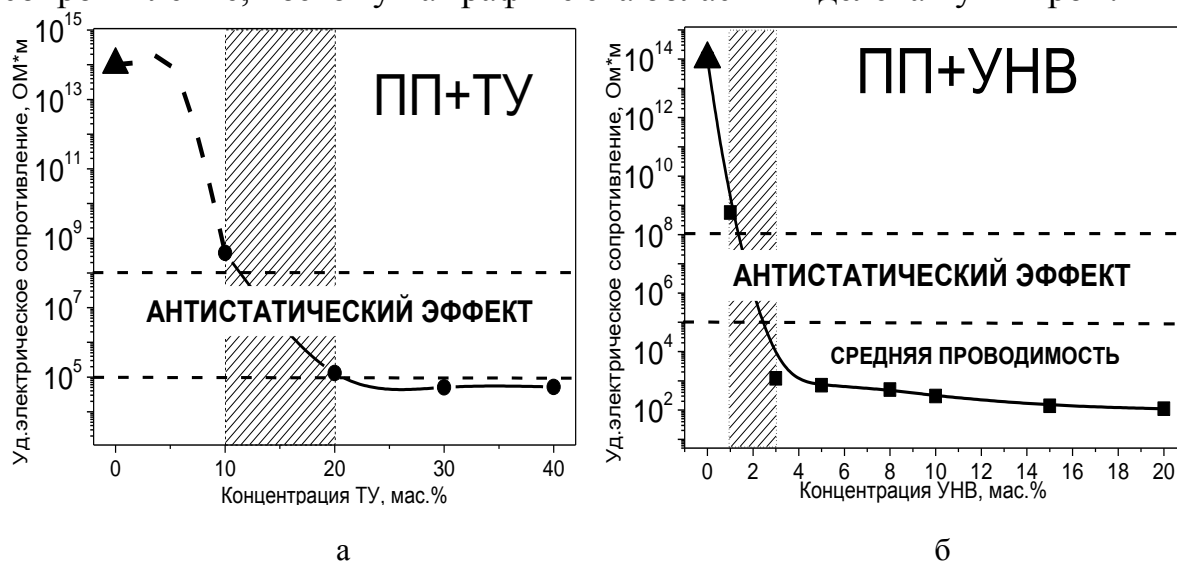


Рис. 1. Изменение удельного объемного электрического сопротивления композиционного материала в зависимости от содержания электропроводящего наполнителя: а) наполненный техническим углеродом, б) наполненный углеродными нановолокнами. Значение удельного электрического сопротивления для чистого полипропилена обозначено – \blacktriangle [7]. Заштрихованная область – порог протекания электрического тока

Как видно из рис. 1, изменение удельного электрического сопротивления исследуемых материалов от концентрации наполнителя носит пороговый характер. Порог протекания электрического тока для технического углерода составляет $K_{ТУ}=10-20$ мас.%. Значение ρ_v перколяционного кластера для исследуемых образцов при $K_{ТУ}=15$ мас.% составляет $\sim 10^6$ Ом·м. При дальнейшем увеличении содержания технического углерода происходит снижение электрического сопротивления КМ на три порядка до величины $\rho_v=6,2 \cdot 10^4$ Ом·м при $K_{ТУ}=40$ мас.% (рис. 1, а). Полученные композиционные материалы обладают стабильными антистатическими свойствами ($\rho_v=10^5-10^8$ Ом·м).

По сравнению с техническим углеродом намного меньше содержание углеродных нановолокон приводит к заметному снижению сопротивления волокнистых КМ (рис. 1, б). В данном случае порог

протекания электрического тока расположен в интервале $K_{УНВ}=1-3$ мас.%. При степени наполнения нановолокон, равной 5 мас.% и более, значение удельного объемного электрического сопротивления выходит в насыщение, стремясь к уровню около 10^2 Ом·м. Получены образцы не только с антистатическими свойствами, но и со средней проводимостью ($\rho_v=1-10^6$ Ом·м). Значение ρ_v перколяционного кластера при $K_{УНВ}=2$ мас.% для данного наполнителя составляет $\sim 10^5$ Ом·м, такое значение на порядок ниже, чем для ТУ.

Попытаемся объяснить заметное отличие электропроводящих свойств КМ, наполненных углеродными нановолокнами, от образцов, содержащих технический углерод. Во-первых, собственное ρ_v углеродных нановолокон примерно на порядок ниже величины сопротивления для используемого в данной работе технического углерода, которое составляет $1,3 \cdot 10^4$ Ом·м (измерено в рамках данной работы). Во-вторых, нановолокна в отличие от сферических частиц технического углерода имеют вытянутую форму с осевым отношением более 30 [8], что является крайне благоприятным фактором для формирования электропроводящей структуры в полимерной матрице [9–11].

На концентрацию наполнителя, при которой формируется проводящий кластер из наночастиц в структуре ПП, оказывает влияние и характер диспергирования наполнителя в полимере. Представленные на рис. 2 микрофотографии поверхности сколов волокнистых КМ позволяют судить о характере распределения наночастиц в ПП.

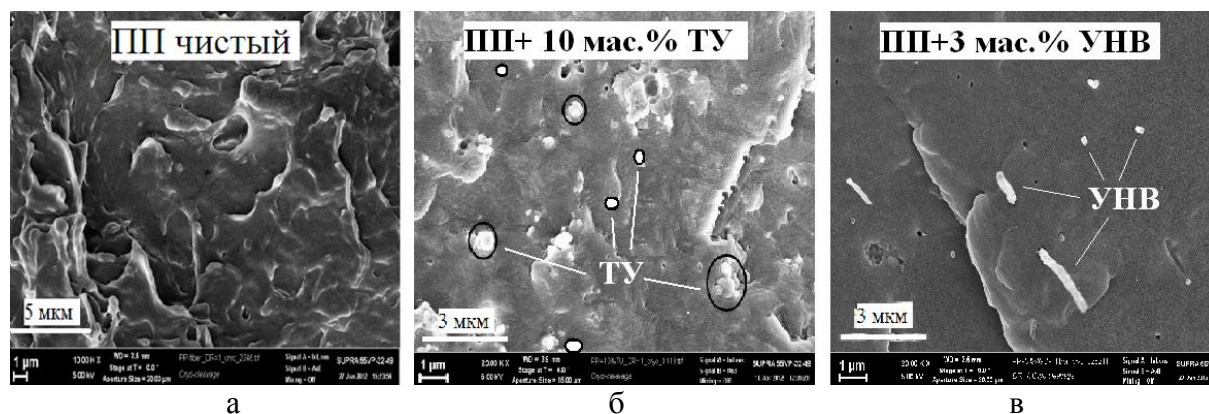


Рис. 2. Микрофотографии поверхности сколов волокнистых композиционных материалов на основе чистого полипропилена (а) и полипропилена, наполненного 10мас.% технического углерода (б) и 3 мас.% углеродных нановолокон (в). Черными линиями выделены некоторые агрегаты ТУ, видимые на поверхности КМ

Из рис. 2, б видно, что частицы технического углерода выступают над поверхностью раскола. Большинство частиц ТУ единично и равномерно распределены в полипропиленовой матрице, однако все же наблюдаются некоторые агрегаты ТУ с характерным размером около микрона. Количество таких агрегатов увеличивается с повышением $K_{ТУ}$, что, в свою очередь, оказывает существенное влияние на концентрацию

наполнителя, при которой формируется перколяционный кластер в полимере.

Приведенная микрофотография поверхности скола КМ, наполненного УНВ (рис. 2, в) позволяет отметить несколько важных особенностей рассматриваемых образцов. Во-первых, хорошо видно достаточно равномерное распределение УНВ в полимерной матрице в отличие от предыдущего наполнителя. Во-вторых, размер наблюдаемых нановолокон соответствует заявленным производителем параметрам: средняя длина 5 мкм, толщина ~150 нм [8]. В-третьих, заметна ориентация нановолокон в направлении экструзии волокнистого материала, приобретенная данным типом наполнителя в процессе формования КМ из расплава через круглую фильеру (рис. 3).

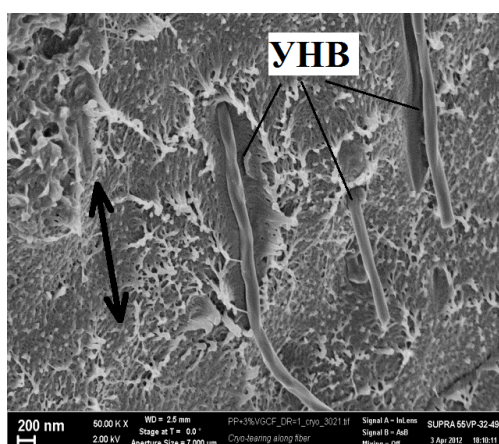


Рис. 3. Микрофотографии поверхности продольного крио-среза композиционных материалов, содержащих 3 мас.% УНВ. Направление экструзии показано стрелкой

Предварительная ориентация нановолокон в процессе экструзии композита приводит к увеличению проводящих контактов между частицами наполнителя, что вызывает сдвиг порога протекания электрического тока еще больше в сторону меньших концентраций УНВ.

Таким образом, высокое осевое отношение, низкое собственное удельное электрическое сопротивление и равномерное диспергирование углеродных нановолокон, а также их ориентация вдоль направления экструзии композиционного материала позволяют уменьшить порог протекания электрического тока и снизить удельное электрическое сопротивление волокнистого КМ на 2 порядка по сравнению с образцами, наполненными углеродными частицами сферической формы.

1. Измерено удельное электрическое сопротивление волокнистых композиционных материалов с различными концентрациями углеродных нанонаполнителей: технического углерода, графитизированных углеродных нановолокон.
2. Показано, что изменение электрического сопротивления от концентрации углеродного наполнителя носит пороговый характер.

Порог протекания электрического тока для нановолокон составляет 1–3 мас.%, а для технического углерода – 10–20 мас.%.

3. Введение анизотропных частиц (нановолокон) позволяет сдвинуть порог протекания электрического тока в сторону меньших концентраций наполнителя и на порядок снизить сопротивление перколяционного кластера.
4. Для достижения наименьших значений удельного электрического сопротивления композиционного материала необходимо использовать анизотропные углеродные наночастицы и добиваться их равномерного диспергирования в полимере и преимущественной ориентации вдоль направления экструзии композита.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Василенок Ю.И. Предупреждение статической электризации полимеров. Л.; 1981. 208 с.
2. Лагунова В. Н., Василенок Ю. И. // Статическое электричество в полимерах. Л.; 1968. С. 78.
3. Крикоров В.С, Колмакова Л.А. Электропроводящие полимерные материалы. М.; 1984. 176 с.
4. Блайт Э.Р., Блур Д. Электрические свойства полимеров / пер. с англ. под ред. В.Г. Шевченко. М.; 2008. 376 с.
5. Иванюков Д.В., Фридман М.Л. Полипропилен. М.; 1974. 270 с.
6. Москалюк О.А., Алешин А.Н., Цобкалло Е.С., Крестинин А.В., Юдин В.Е. // Физика твердого тела. 2012. Том 54. Вып. 10. С.1994–1998.
7. Блайт Э.Р., Блур Д. Электрические свойства полимеров / пер. с англ. под ред. В.Г. Шевченко. М.; 2008. 376 с.
8. <http://sdkc.com/documents/VGCF-H.pdf> .
9. Шевченко В.Г. Основы физики полимерных композиционных материалов: учеб. пособие. М.; 2010. 98 с.
10. Баланёв А.С., Цобкалло Е.С. // Дизайн. Материалы. Технология. 2009. №2 (9). С. 25–27.
11. Цобкалло Е.С., Баланев А.С., Юдин В.Е., Галюков О.В., Москалюк О.А. // Сборник научных трудов V Международной научно-технической конференции «Электрическая изоляция – 2010». СПб., 2010. С. 123–125.

ОЦЕНКА РАЗМЕРОВ РАССЕИВАЮЩИХ ЧАСТИЦ НАПОЛНИТЕЛЯ ВНУТРИ ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЫ МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПИИ КР

Методами спектроскопии комбинационного рассеяния (КР), оптической и электронной микроскопии исследованы размеры частиц наполнителя в полимерных композитах. Анализ осуществляли с помощью разработанного нами спектроскопического подхода по определению среднего размера и распределения по размерам частиц наполнителя, а также характера их агрегации в объеме полимерной матрицы. Он основан на оценке коэффициента ослабления интенсивности электромагнитного излучения за счет рассеяния света на частицах наполнителя. Применение метода КР спектроскопии для этих целей осуществлено при использовании данного подхода впервые. Оказалось, что полученные спектральные данные находятся в неплохом соответствии с результатами микроскопических методов по оценке размера частиц наполнителя в полимерной матрице.

В настоящее время растет производство различных полимерных композитов и смесей. Для придания полимерному материалу необходимых свойств (механических, термических, электрических и др.) в него вводят частицы органических и неорганических наполнителей, а также других полимеров [1–4]. При этом часто важно, чтобы наполнитель равномерно или особым образом распределялся по объему полимерной матрицы и не агрегировал в частицы больших размеров. Если на поверхности наполненного материала размеры и характер распределения диспергированных частиц можно анализировать с помощью методов электронной и оптической микроскопии, то в объеме образца такой анализ затруднителен. Для исследования структуры полимерных композиционных материалов в лаборатории спектроскопии ТвГУ был разработан спектроскопический метод определения размеров рассеивающих частиц внутри полимерной матрицы. Изначально метод применялся для характеристики пористости полимерных материалов и определения среднего размера пор [5–6]. Настоящий метод основан на анализе коэффициента ослабления интенсивности ИК излучения за счет поглощения света материалом полимерной матрицы и за счет рассеяния света на порах. В последующих работах данный метод был применен и для анализа структуры полимерных композиционных материалов [7–8]. Для проявления эффекта рассеяния в спектре образца необходимо, чтобы показатель преломления и плотность полимера и наполнителя отличались как можно больше.

Цель данной работы состоит в оценке возможности применения метода КР спектроскопии для характеристики размеров частиц наполнителя внутри полимерной матрицы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе исследовались полимерные композиты с наполнителями различной природы (таблица). Композиции составляли таким образом, чтобы в изучаемых системах варьировалась разница показателей преломления « n » матрицы и наполнителя. Композиты с полимерной матрицей на основе ПВС готовились из 5% раствора полимера и водных суспензий порошков наполнителя различной концентрации.

Отношение показателей преломления полимера и наполнителя

Полимерная матрица	Отношение показателей преломления ПВС и наполнителя		
	Оксид титана (TiO ₂)	Карбонат кальция (CaCO ₃)	Монтмориллонит
ПВС	1,49/2,7	1,49/1,57	1,49/1,51

КР спектры пленок записывались на КР спектрометре «Horiba Jobin Yvon HR800» в диапазоне частот 1000 – 5000 см⁻¹. Для получения спектров КР в качестве источника возбуждения было использовано поляризованное излучение 514.5 nm Ar⁺-лазера мощностью 500mV (4mV на образце). Образцы пленок помещались между предметных стекол микроскопа «Olimpus», входящего в состав рамановского спектрометра, с объективом 50X, спектры записывались в выбранном месте пленки без фильтрации релеевского рассеяния. Толщина пленок составляла около 10 мкм. В качестве фона в данном опыте записывался спектр предметного стекла. Размеры частиц порошков наполнителей определяли с помощью спектроскопического подхода.

Суть спектроскопического подхода определения размеров частиц заключается в выделении и анализе компоненты, связанной с ослаблением падающего на образец излучения за счет упругого рассеяния света в ИК диапазоне на частицах наполнителя [7–8]. Когда размеры (d) рассеивающих частиц (поры или частицы наполнителя) совпадают с длиной волны (λ) падающего излучения, происходит существенное снижение светопропускания, в результате в ИК спектре (полагаем, что и в КР спектре) наблюдается характерный «перегиб». Выделяя из ИК (КР) спектра компоненту, связанную с рассеянием на рассеивающих частицах, путем вычитания из спектра исходной пленки чистого полимера спектр образца с рассеивающими частицами и дифференцируя эту компоненту (спектр вычитания) по длине волны (с учетом факта дифракционного рассеяния), можно получить распределение рассеивающих частиц по размерам. При этом положение максимума на кривой распределения будет соответствовать среднему размеру рассеивающих частиц, а высота максимума или интегральная площадь под кривой рассеяния будут пропорциональны их концентрации. Для хорошего проявления эффекта рассеяния в спектре образца необходимо, чтобы показатель преломления и плотность полимера и наполнителя отличались как можно больше.

Размеры и распределение частиц в объеме и на поверхности полимерной матрицы контролировали с помощью оптического микроскопа «Olimpus» и сканирующего электронного микроскопа «Hitachi SU8000». Анализ микроскопических снимков с целью определения распределения частиц в объеме полимерного материала и на поверхности пленки осуществляли с помощью программы «ImagePro». Кроме того, для контроля средних размеров частиц наполнителя и их распределения исследуемые образцы анализировали методом ИК спектроскопии. ИК спектры полимерных пленок записывали на FTIR спектрометре «Equinox 55» (фирмы «Bruker») в диапазоне частот 400–7000 см⁻¹.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Опишем для начала более детально методику записи КР спектров образцов полимерных пленок. Поскольку спектры образцов записывались с помощью микроскопа, присоединенного к КР спектрометру, то в качестве фона предварительно записывались спектры предметных стекол. В спектре стекла (рис. 1, а) наблюдаются две отчетливые полосы КР рассеяния 1100 (асимметричные валентные колебания группы Si-O-Si) и 2430 см⁻¹, которые четко проявляются также в спектре образца (рис. 1, б), помещенного между предметными стеклами. После вычитания из спектра образца спектр фона (стекла) в результирующем спектре (рис. 1, в) остаются только характеристические полосы рассеяния ПВС (2910, 1450 см⁻¹, характеризующие валентные и деформационные колебания –СН₂-групп), однако в области частот 1000–1500 см⁻¹ наблюдается «загиб» вследствие того, что интенсивность полосы 1115 см⁻¹ различная для чистого стекла и стекла с полимерной пленкой. Таким же образом записывались спектры других образцов.

На рис. 2 представлены КР спектры полимерных композитных пленок на основе ПВС с карбонатом кальция и оксидом титана в качестве наполнителей. В КР спектрах этих композитов наблюдается эффект упругого рассеяния, также выяснилось, что этот эффект для наполнителя диоксида титана больше, чем для карбоната кальция. Это связано, очевидно, с разницей в показателях преломления полимерной матрицы и частиц наполнителя (рис. 2). Кроме того, эффект рассеяния в КР спектрах наполненных образцов ПВС проявляется тем больше, чем выше концентрация наполнителя в матрице.

По аналогии с ранее разработанной ИК спектроскопической методикой определения среднего размера частиц наполнителя в полимерной матрице [7–8] был проведен анализ размеров частиц наполнителя того же образца по данным КР спектроскопии. Рис. 3 а, б показывает распределение размеров частиц карбоната кальция и диоксида титана.

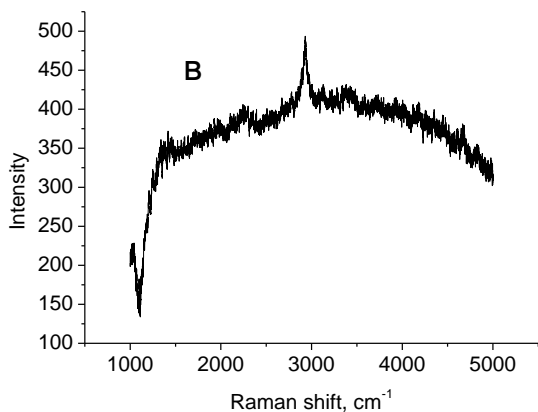
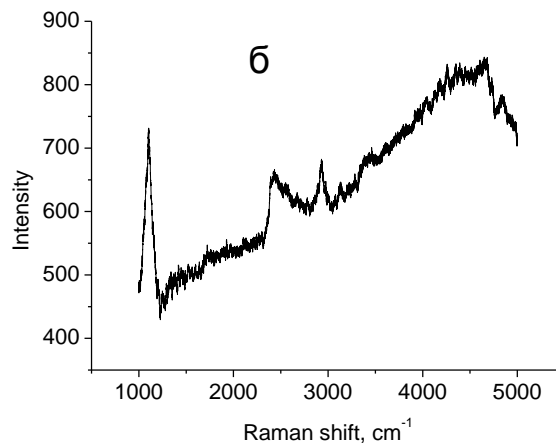
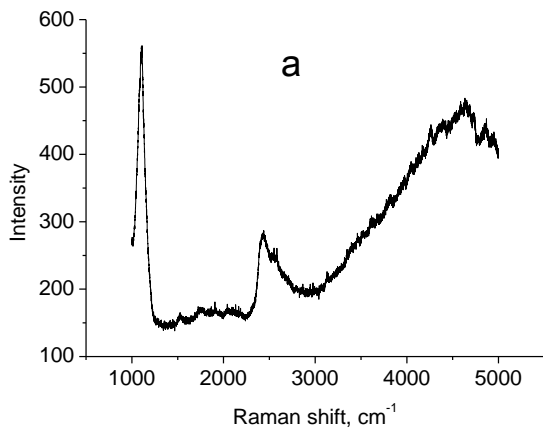


Рис. 1: а – КР спектр предметного стекла; б – спектр образца пленки, расположенной между предметными стеклами; в – спектр образца без учета фона (стекла)

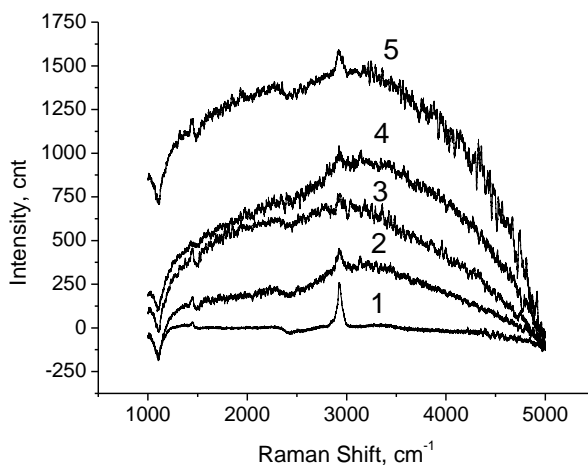
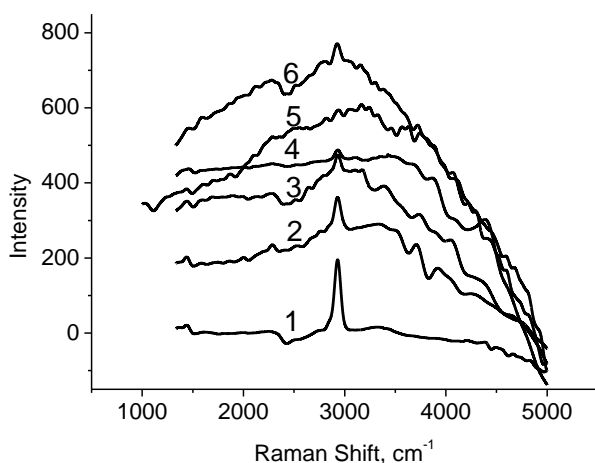


Рис. 2. КР спектры пленки из ПВХ (1) и полимерных композитов на основе ПВХ с различной степенью наполнения CaCO_3 (а) и TiO_2 (б) 1 (2); 3 (3); 5 (4); 10 (5); 20% (6)

По данным вычисленным из спектров КР, видно, что концентрация частиц наполнителя в образцах растет, а размер частиц меняется от 2,0 до 2,5 мкм для карбоната кальция и от 2,0 до 2,3 мкм – для композитов, наполненных оксидом титана.

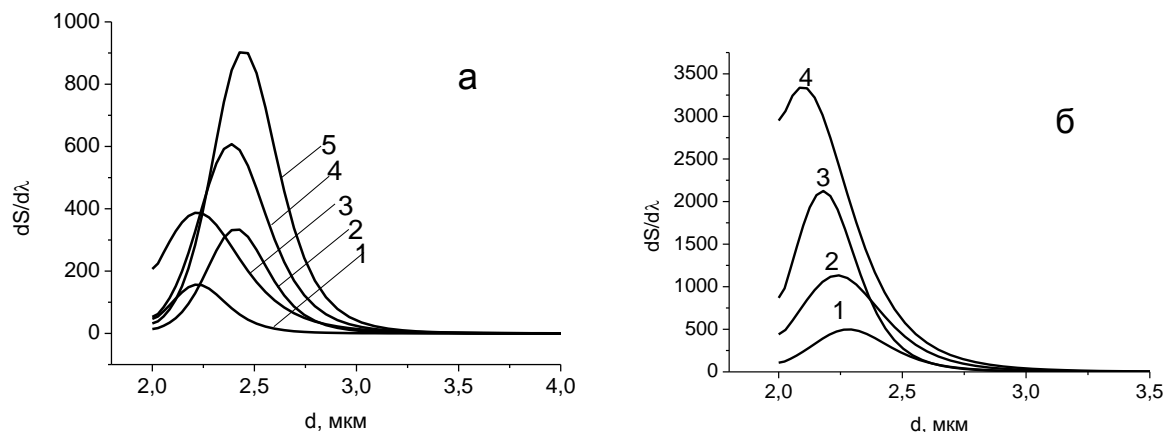


Рис. 3. Распределение по размерам частиц CaCO_3 (а) и TiO_2 (б) с различной степенью наполнения композита: 1 (1); 3 (2); 5 (3); 10 (4); 20% (5)

Для контроля пленки композитов с двумя различными наполнителями исследовали с помощью ИК спектроскопии (рис.4, а,б). На приведенных ИК спектрах видно, что во всех случаях с ростом концентрации порошка наполнителя в полимерном композите наблюдается снижение светопропускания и проявляется эффект рассеяния.

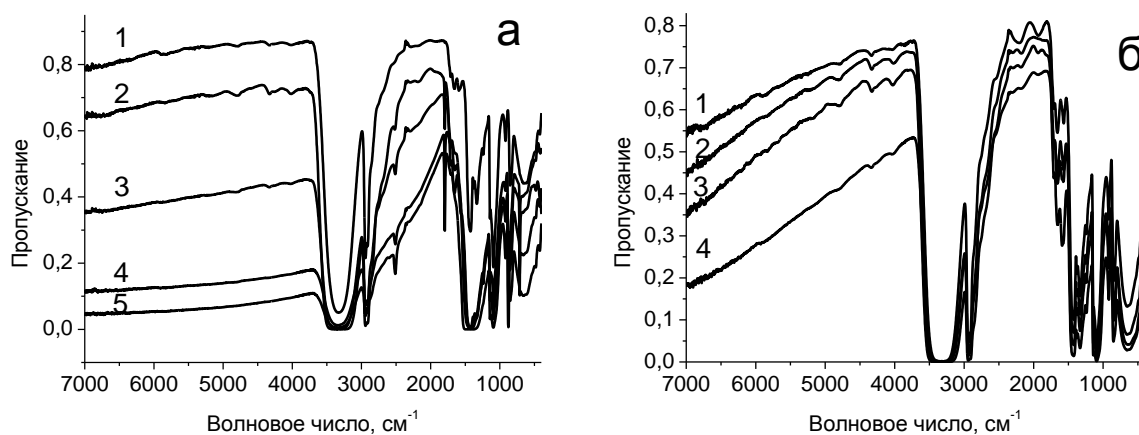


Рис. 4. ИК спектры полимерных композитов на основе ПВХ с различными степенями наполнения CaCO_3 (а) 1 (1), 3 (2), 5 (3), 10 (4), 20% (5) и TiO_2 1 (1); 3 (2); 5 (3); 10% (4)

Используя ИК спектроскопическую методику, рассчитали распределения частиц по размерам карбоната кальция и оксида титана (рис. 5, а, б).

Видно, что, в отличие от КР спектроскопии в обоих случаях с ростом степени наполнения средний размер частиц наполнителя растет от 2,0 до 2,5 мкм, а концентрация частиц уменьшается вследствие их агрегации их в полимерной матрице.

На микрофотографиях, полученных с помощью оптической микроскопии (рис. 6), видно, что размер частиц карбоната кальция не превышает 2,5 мкм. В целом данные, полученные из спектров ИК и КР,

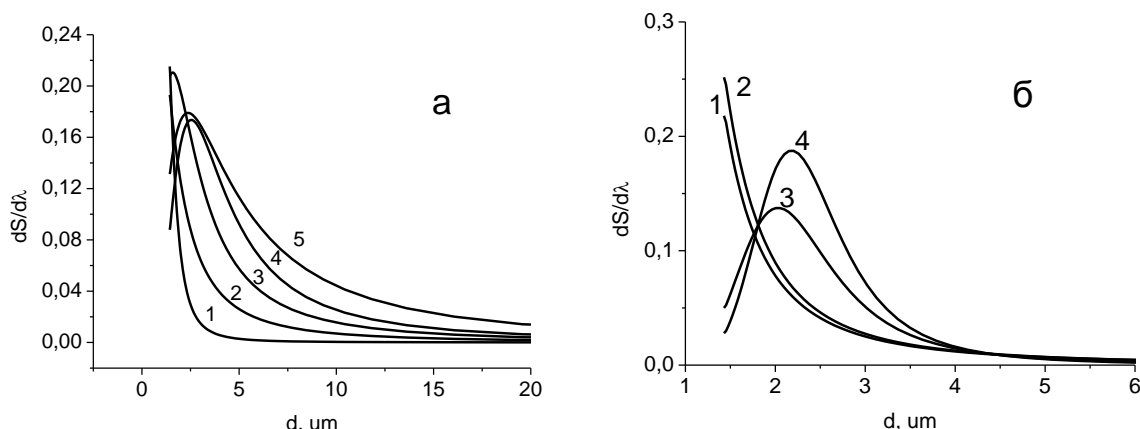


Рис. 5. Распределение по размерам частиц карбоната кальция (а) и оксида титана (б) с различной степенью наполнения композита: 1 (1), 3 (2), 5 (3), 10 (4), 20% (5)

хорошо согласуются с данными микроскопии. Микрофотографии композитов с диоксидом титана не так показательны (рис. 7). Поэтому композиционные пленки были исследованы также с использованием сканирующей электронной микроскопии. На СЭМ снимках (рис. 8) видно, что частицы карбоната кальция и оксида титана составляют агрегаты, размер которых совпадает со спектроскопическими данными. На микрофотографиях композитов, наполненных диоксидом титана, хорошо видно, как исходные частицы оксида титана размером около 300 нм образуют агрегаты размером от 1,5 до 2,5 мкм.

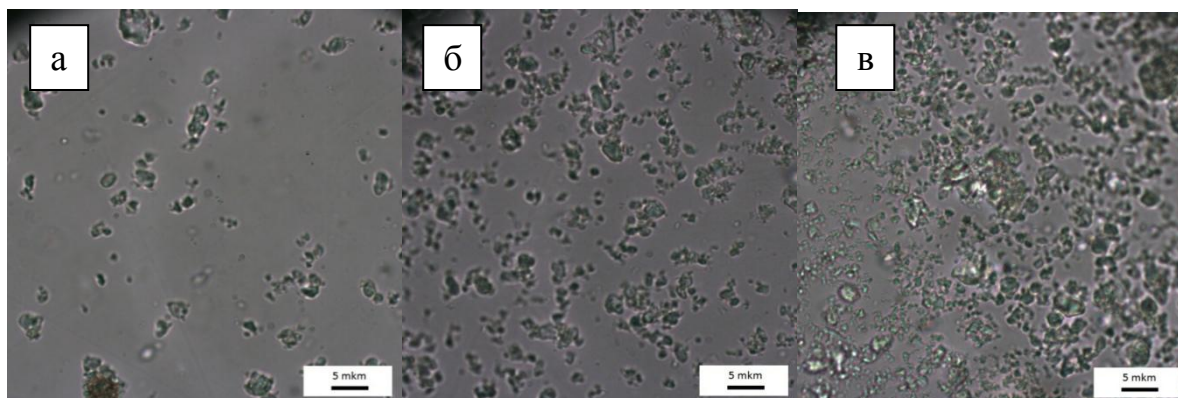


Рис.6. Оптические микрофотографии полимерных композитов на основе ПВХ с различным содержанием CaCO_3 : 1% (а), 5% (б), 20% (в)

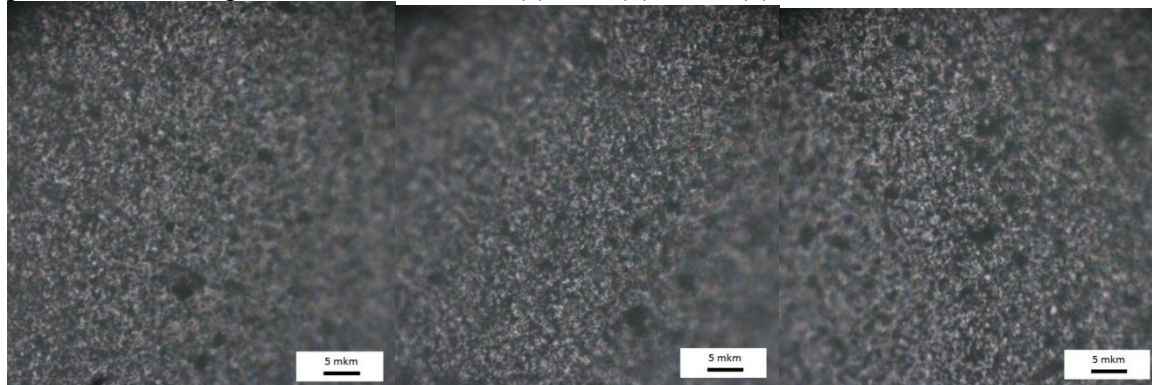


Рис.7. Оптические микрофотографии полимерных композитов на основе ПВХ с различной степенью наполнения TiO_2

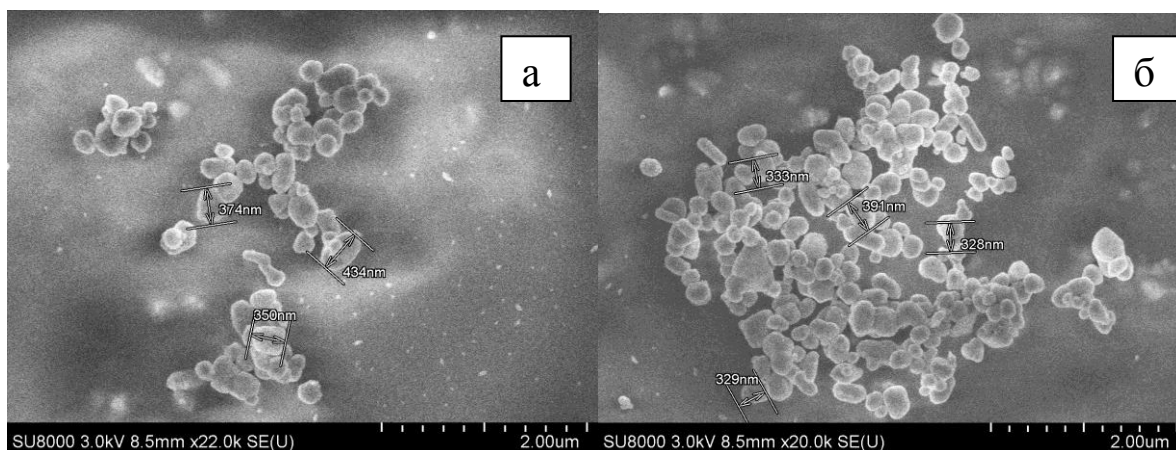


Рис.8. СЭМ снимки полимерных композитов на основе ПВС с различным содержанием TiO_2 : 1% (а), 10% (б)

Таким образом, была предпринята попытка применить метод определения размеров частиц наполнителя в полимерной матрице, разработанный для ИК спектроскопии, к спектроскопии комбинационного рассеяния. Исследования показали, что в КР спектрах наполненных образцов ПВС проявляется эффект упругого рассеяния и тем больше, чем выше концентрация наполнителя в матрице. Для спектроскопии КР, так же как и для ИК спектроскопии, является важной разница в показателе преломления между полимерной матрицей и наполнителем. Оценка размеров частиц наполнителя по ранее разработанной методике показала, что экспериментальные данные находятся в неплохом соответствии с данными, полученными с помощью ИК спектроскопии, оптической и сканирующей электронной микроскопии. Однако КР спектроскопическая методика определения размеров частиц наполнителя требует дальнейшей доработки.

Работа выполнена в рамках проекта German-Russian Interdisciplinary Science Center (G-RISC) № С-2021а-2.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Liang J.Z. // J. Appl. Polym. Sci. 2007. №104. P. 1692.
2. Haggenueller R., Guthy C., Lukes J.R., Fischer J.F., Winey K.I. // Macromolecules. 2007. №40. P. 2417.
3. Пахомов П.М., Назарова Е.В., Ананьева Т.А., Николаева Ю.Н., Хижняк С.Д. // Журнал прикладной химии. 2003. №76. С. 464.
4. Yu L., Dean K., Li L. // Prog. Polym. 2006. №31. P. 576.
5. Патент РФ №2301986. Маланин М.Н., Пахомов П.М., Хижняк С.Д. ИК-спектроскопический способ определения размера пор микроскопического материала. 2003
6. Маланин М.Н., Пахомов П.М., Хижняк С.Д. Спектроскопический способ определения пористости материалов. Патент РФ №2310188. 2005.
7. Маланин М.Н., Пахомов П.М., Хижняк С.Д. Способ определения среднего размера агрегатов частиц наполнителя, их концентрации и распределения в объеме полимерной матрицы. Патент РФ №2393458. 2008.
8. Хижняк С.Д., Маланин М.Н., Eichhorn K.J., Пахомов П.М. // Высокомолек. соед. 2008. Сер. А. Т. 38. С. 328.

УДК 541.64:539.2

Е.Н. Пручкина, Е.Н. Власова, Б.З. Волчек

Институт высокомолекулярных соединений РАН, г. Санкт-Петербург

ПРОНИЦАЕМОСТЬ ПЛОСКИХ ПОЛИМЕРНЫХ ЩЕТОК ДЛЯ РАЗЛИЧНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Методом ИК спектроскопии были исследованы ориентационные и конформационные характеристики плоских полимерных щеток с ветвями поли- γ -бензилглутамата (P γ BLG) с целью изучения проницаемости щеток для различных органических соединений.

Полимерные щетки – системы, в которых макромолекулы присоединены одним концом к поверхности, в настоящее время вызывают интерес как с точки зрения исследования особенностей структуры и свойств макромолекул, присоединенных к поверхности, так и с практической точки зрения [1; 2]. В частности, с целью модификации поверхности, совместимости биологических и синтетических полимеров, в качестве специфических спейсеров [3].

Одним из важнейших свойств полимерных щеток является способность макромолекул ориентироваться перпендикулярно по отношению к поверхности пришивки, т.е. способность к гомеотропной ориентации. Это обстоятельство определяет возможность использования таких систем в качестве полимерных мембран.

Действительно, разделительные свойства мембран во многом определяются их морфологией, в частности свободным объемом, степенью кристалличности и т.д. Свободный объем ориентированных щеток в основном определяется плотностью пришивки макромолекул к поверхности и степенью их ориентации. Мы рассматривали модельную щетку Si – (P γ BLG). Выбор такой модели связан с тем, что предложенный нами способ получения щеток обеспечивает возможность более плотной пришивки макромолекул. А так как пришитый к поверхности P γ BLG является жесткоцепным полимером, находящимся в α – спиральной конформации при гомеотропной ориентации, полимерные цепи могут достигать параметра порядка $S \approx 1$ [4; 5].

Недостатком использования таких щеток является тот факт, что пришивка P γ BLG к Si не позволяет непосредственно измерять концентрацию раствора до и после его прохождения через щетку. В качестве критерия прохождения в щетку различных органических веществ мы использовали изменение параметра порядка щетки после помещения ее в соответствующий раствор. Исследование ориентационных характеристик проводили методом ИК спектроскопии на приборе Vertex – 70 фирмы Bruker.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Как было показано ранее [5; 6], гомеотропная ориентация ветвей $\text{P}\gamma$ BLG, пришитых к Si, возникает только в «хорошем» растворителе. Таковым для $\text{P}\gamma$ BLG является хлороформ. При испарении растворителя щетка имеет плоскую ориентацию (рис. 1). Такое поведение цепей $\text{P}\gamma$ BLG связано с одной стороны, с достаточно плотной упаковкой, имеющей тен-

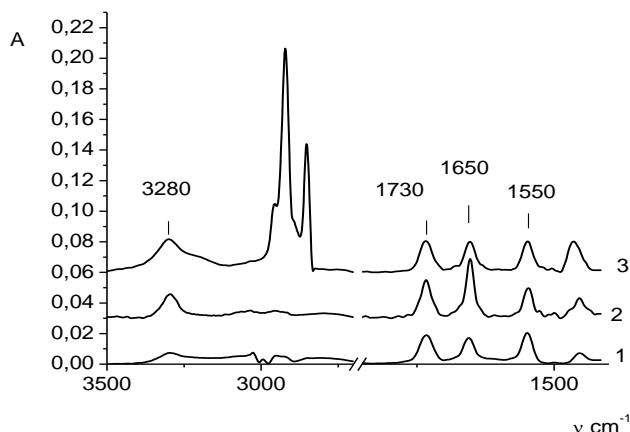


Рис.1. Щетка Si – $\text{P}\gamma$ BLG в хлороформе (1), плоская (2) с внедренным додециловым спиртом между ветвями (3)

денцию к гомеотропной ориентации, с другой – с взаимодействием пришитых ветвей щетки с поверхностью. При внедрении в щетку хорошего растворителя с одной стороны изменяется свободный объем, а с другой – уменьшается взаимодействие с поверхностью. Исходя из этого, проникновение органических веществ в щетку качественно может оценить по изменению параметра порядка S . Значение параметра порядка S для пришитых ветвей $\text{P}\gamma$ BLG определялось из значений взаимных интенсивностей полос поглощения: Амид А 3280 см^{-1} ($\nu \text{ NH}$), Амид I ($\nu \text{ CO}$) 1650 см^{-1} и Амид II 1550 см^{-1} ($\delta \text{ NH}$). Ввиду того, что введенные в щетку органические вещества могут иметь полосы поглощения, перекрывающиеся с этими полосами, мы предложили определять параметр порядка S по любой из амидных полос, исходя из измеренных интенсивностей.

Углы моментов перехода колебаний амидной связи равны Амид А $\sim 26.5^\circ$, Амид I $\sim 34^\circ$ и Амид II $\sim 89^\circ$. Параметр порядка S для любой полосы поглощения определяется по формуле

$$S = \frac{(R-1)}{(R+2)} \cdot \left(\frac{1}{1-1,5 \sin^2 \vartheta} \right),$$

где ϑ – угол наклона дипольного момента колебания к оси α – спирали, R – дихроизм соответствующей полосы поглощения [7].

Для одноосной гомеотропной ориентации $R = \frac{R_z}{R_x}$, $D_x = D_y$, D_z в соответствии с геометрией падающего излучения не наблюдается на опыте, а наблюдаются только D_x и D_y .

С другой стороны $D_{\text{нейтр.}} = \frac{(D_x + D_y + D_z)}{3}$ или $D_z = 3D_{\text{нейтр.}} - 2D_x$.

Согласно закону Бугера – Ламберта – Бера $D = k \cdot c \cdot d$. А для твердого образца $D = k \cdot d$. Исходя из того, что полоса 1730 см^{-1} (C=O сложноэфирной группы боковой цепи P γ BLG) не ориентируется (беспорядочно расположена вокруг α - спирали или находится под углом 54° к ней), можно нормировать по этой полосе интенсивности полос Амид А, Амид I и Амид II в экспериментально наблюдаемом спектре в щетке к полностью неориентированному образцу P γ BLG в растворе (т.е. определить оптическую плотность, которая должна быть при отсутствии ориентации).

Имея экспериментальное значение D_x , можно получить D_z и соответственно $R = \frac{(3D_{\text{нейтр.}} - 2D_x)}{D_x}$, найти параметр порядка S по каждой из амидных полос отдельно.

Для определения проницаемости в щетку были использованы следующие органические вещества:

1. Низкомолекулярные алифатические спирты и кислоты, возможно взаимодействующие с цепями P γ BLG.
2. Высокомолекулярные соединения, не взаимодействующие с P γ BLG (полиэтиленгликоль с М.м 2000 и 40000).
3. Полимеры различного химического строения и геометрических размеров (полистирол М.М. 300000 и P γ BLG 200000).
4. Смеси этих веществ в различных сочетаниях.

Была проанализирована проницаемость для щеток различной плотности. Прямое измерение плотности щетки, хотя и возможно, но достаточно сложно. В определенной степени изменение плотности можно сопоставлять с величиной оптической плотности полосы C=O 1730 см^{-1} эфирной группы P γ BLG, которая не изменяется при ориентации щетки. Действительно, такая зависимость наблюдалась при последовательной отмывке щетки в ультразвуковой ванне. При таком способе отмывки наблюдаемое уменьшение оптической плотности можно связать только с уменьшением плотности щетки за счет разрыва связи Si – O – Si между пластиной кремния и мостиковым соединением. Изменения ориентационных характеристик щетки в растворе хлороформа при этом практически не происходит. Было изучено проникновения органических соединений между ветвями двух щеток: щетка А – $D_{\nu(\text{C=O})} = 0.03$ и В – $D_{\nu(\text{C=O})} = 0.02$. Плотность пришивки А > В. Полученные результаты приведены в табл. 1. Как видно из таблицы, проницаемость менее плотной щетки В всегда выше проницаемости щетки А.

Таблица 1. Проникновение различных веществ между ветвями щеток А и В.

Вводимое вещество (или смесь) в концентрации 2% в растворе хлороформа	S (щетка в растворе полимера)	S (щетка с полимером в блоке)
Полистирол М.М. 30000 Щетка А Щетка В	0.9 0.9	Плоская ориентация 0.6
Рγ BLG 200000 Щетка А Щетка В	0.9 0.9	Плоская ориентация Плоская ориентация
Полиэтиленгликоль М.М.2000 Щетка А Щетка В	0.9 0.9	0.4 0.6
Полиэтиленгликоль М.М.40000 Щетка А Щетка В	0.9 0.9	0.4 0.6
Додециловый спирт Щетка А Щетка В	0.9 0.9	0.6 0.85
<i>2% – додециловый спирт</i> 2% Щетка А Щетка В	0.9 0.9	0.6 0.6
<i>Рγ BLG – додециловый спирт</i> Щетка А Щетка В	0.9 0.9	0.6 0.85
<i>Рγ BLG – Полиэтиленгликоль</i> Щетка А Щетка В	0.9 0.9	0.6 0.6

Для подтверждения зависимости проницаемости щетки для химических веществ от их геометрического размера было проведено исследование проницаемости щетки для различных алифатических кислот. Было обнаружено, что ряд кислот (декановая – $C_{10}H_{20}O_2$ и ундекановая – $C_{11}H_{22}O_2$) проникают между ветвями щетки из 1–4% раствора в хлороформе при комнатной температуре. Более длинные кислоты могут проникнуть между ветвями щетки только при нагревании.

Известно, что в растворах и расплавах кислот существуют мономеры, димеры, полимерные ассоциаты, равновесие которых можно смещать путем изменения температуры. Действительно, как видно из рис. 2, нагрев 2% раствора тридекановой кислоты в хлороформе до $60^\circ C$ приводит к смещению этого равновесия, о чем свидетельствует смещение полосы $C=O$ до положения, характерного для свободного состояния этих групп. Достичь такого состояния путем разбавления раствора не удалось.

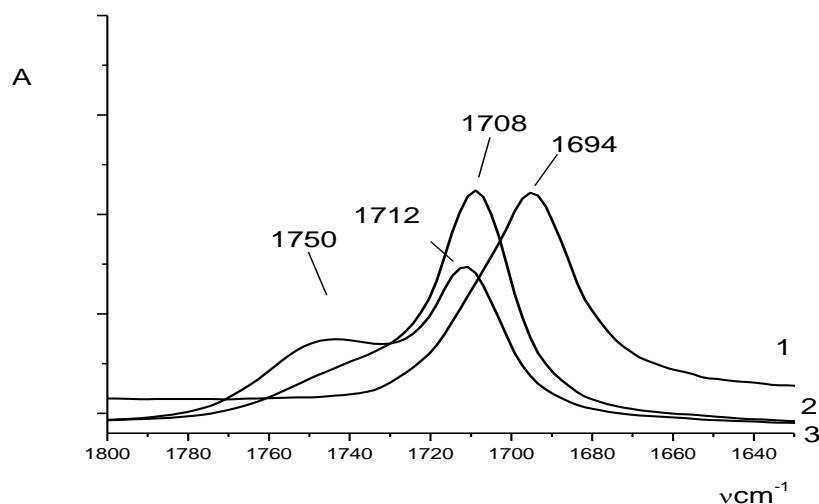


Рис.2. Положение полосы $C=O$ тридекановой кислоты в твердом состоянии (1), в растворе (2) и в растворе при $60^\circ C$ (3)

Таким образом, из полученных данных видно, что степень проникновения органических веществ между ветвями щетки определяется плотностью пришивки макромолекул к поверхности, геометрическими размерами внедряемых веществ и взаимодействием между внедряемым веществом и ветвями щетки. Это положение подтверждается как на индивидуальных соединениях, так и в смесях $P\gamma$ BLG – спирт, $P\gamma$ BLG – ПЭГ, ПС – ПЭГ, ПС – спирт. Более сложной является интерпретация данных по проникновению в щетку смесей, оба компонента которой в той или иной степени способны внедряться между ветвями щетки (ПЭГ – додециловый спирт). Параметры порядка щетки, наблюдаемые в такой системе, совпадают с наблюдаемыми при внедрении наиболее проникающего вещества (в данном случае спирта) и значительно превышают параметры порядка, получаемые при внедрении второго компонента смеси. Можно предположить, что в данном случае внедряется только одна компонента, однако такой вывод нельзя полностью считать

корректным. Поскольку получаемые щетки, скорее всего, неоднородны по высоте, создается возможность проникновения веществ как по всей длине щетки, так и по поверхности. О возможной неоднородности свидетельствует и тот факт, что в исследуемых щетках параметр порядка S в хлороформе всегда выше, чем при проникновении более крупных молекул. При такой интерпретации очевидно, что полимерные щетки практически могут быть использованы для разделения смесей органических соединений, а путем изменения плотности пришивки и полидисперсности щетки можно изменять ее проницаемость.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Alexander S. // J.Phys.1977. V. 38. P. 977.
2. Birshstein T., Amoskov V., Klushin L. //Macromol. Symp. 2003. V. 191, P. 51.
- 3.Polymer Brushes: Substates, Technology and Properties /ed.Vikas Wittol CRS Press London; New York, 2011.
4. Wang Y., Chang Y-C. // Langmur. 2002. V. 18. P. 9859.
5. Vlasova E., Volchek B., Tarasenko I., Vlasov G. Spectroscopic Investigation of Polypeptide Plane Brushes 18 European Symposium on Polymer Spectoscopy (Esops18) Macromolecular Symposia. 2011. V. 305. P.116–121.
6. Vlasova E., Tarasenko I., Pruchkina E., Volchek B., Vlasov G. POLYMERIC BRUSHES: CHARACTERISTICS, STRUCTURE ANDPROPERTIES 7th International Symposium Molecular Mobility and Order in Polymer Systems, St.Petersburg. 2011. June 6-10. P. 107.
7. Збинден Р. Инфракрасная спектроскопия высокополимеров. М., 1966.

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ УФ СПЕКТРОСКОПИИ И ДИНАМИЧЕСКОГО СВЕТОРАССЕЯНИЯ ДЛЯ ОЦЕНКИ АГРЕГАЦИИ ЧАСТИЦ ПОРОШКОВ В ВОДНОЙ СУСПЕНЗИИ

Методами УФ спектроскопии и динамического светорассеяния (ДСР) исследованы водные суспензии порошков, имеющие различный химический состав, форму и концентрацию частиц. Определен средний размер частиц, получены распределения частиц по размерам. Показано, что ультразвук (УЗ) способствует объединению частиц в агрегаты и их уплотнению.

При использовании различных порошков в качестве наполнителей основным вопросом является способность их частиц к агрегации. Размеры частиц агрегатов определяются различными методами: просвечивающей и высокоразрешающей растровой электронной микроскопии, рентгеновской дифракции [1], позитронной аннигиляционной спектроскопии [2] и др. Одним из точных методов определения размеров частиц является метод лазерного дифракционного анализа [3]. Несмотря на многочисленные исследования, вопрос о соответствии и адекватности используемых методик остается открытым. Одной из причин этого является тот факт, что в настоящее время существует достаточно мало работ, в которых размеры частиц определялись бы одновременно различными методами [1].

Целью нашей работы являлся анализ агрегации частиц порошков наполнителей при помощи двух независимых методов – УФ спектроскопии и динамического светорассеяния, а также выяснение влияния обработки ультразвуком (УЗ) на процессы агрегации частиц в суспензии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе исследованы порошки карбоната кальция фирмы «Iokal», талька фирмы «Finntalk 15M», монтмориллонита фирмы «Geltech», а также натриевого и калиевого монтмориллонита. Важные характеристики указанных порошков для исследования приведены в табл. 1 [4].

Данные порошки были выбраны как наиболее распространенные при изготовлении различных наполненных материалов, суспензий и др. Также известно, что исследуемые порошки различаются по форме и размерам исходных частиц [4].

На основе указанных в табл. 1 порошков были приготовлены водные суспензии двумя различными способами. По первому способу осуществлялась только обработка суспензии УЗ в течение 1 мин. По второму способу водная суспензия не подвергалась обработке УЗ, а

находилась в течение 1 суток в шейкере, при этом постоянно происходило перемешивание раствора. В обоих случаях начальная концентрация исследуемых суспензий составляла 2% масс. Затем последовательным разбавлением в 2 раза концентрацию уменьшали и доводили до значения 0,015% масс.

Таблица 1. Основные характеристики порошков

Порошок	Химический состав	Показатель преломления	Плотность, г/см ³	Твердость по Моосу
Карбонат кальция	CaCO ₃	n _ω = 1,64 n _ε = 1,49	2,71	3,0
Тальк	Mg ₃ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂	n _α = 1,55 n _β = 1,59 n _γ = 1,60	2,58 – 2,83	1,0
Монтмориллонит	(Al,Mg) ₂ (Si ₄ O ₁₀)(OH) ₂ ·nH ₂ O	n _α = 1,49 n _β = 1,55 n _γ = 1,55	2,0-3,0	1,0-2,0
Калий монтмориллонит	(K)(Al,Mg) ₂ (Si ₄ O ₁₀)(OH) ₂ ·nH ₂ O	~1,56	1,80	1,0-1,5
Натрий монтмориллонит	(Na)(Al,Mg) ₂ (Si ₄ O ₁₀)(OH) ₂ ·nH ₂ O	~1,56	1,80	1,0-1,5

Затем последовательным разбавлением в 2 раза концентрацию уменьшали и доводили до значения 0,015% масс.

Оценку размера частиц порошка в суспензии осуществляли с помощью УФ спектроскопического метода по аналогии с методом ИК спектроскопии, предложенным для определения размера частиц наполнителя внутри полимерной матрицы [5]. Суть метода заключается в том, что при прохождении излучения через «мутную» среду происходит ослабление его интенсивности за счет рассеяния на частицах, вводимых в полимерную матрицу. Когда размеры (d) рассеивающих частиц совпадают с длиной волны (λ) падающего излучения, происходит существенное снижение светопропускания, в результате на спектре наблюдается характерный «перегиб». Выделяя из УФ спектра компоненту, связанную с рассеянием на частицах, путем вычитания из спектра суспензии спектр чистой воды и дифференцируя эту компоненту по длине волны, можно получить распределение рассеивающих частиц по размерам. При этом положение максимума на кривой распределения будет соответствовать среднему размеру рассеивающих частиц.

В данной работе спектры порошков были записаны на УФ спектрометре «Evolution Array» фирмы «Thermo». Рабочий диапазон УФ спектрометра составлял 190–1100 нм. Спектры записывались в режиме пропускания.

Параллельно образцы суспензий были исследованы методом ДСР. Размер частиц в этом случае определяется путем измерения коэффициента диффузии дисперсных частиц на основе анализа динамических

флуктуаций интенсивности рассеянного света [6]. Так как дисперсные частицы, взвешенные в жидкости, участвуют в тепловом броуновском движении, то возникают микроскопические флуктуации их локальной концентрации. В свою очередь, эти флуктуации приводят к локальным неоднородностям показателя преломления среды. При прохождении лазерного луча через такую неоднородную среду часть света рассеивается на этих неоднородностях. Флуктуации интенсивности рассеянного света соответствуют флуктуациям локальной концентрации дисперсных частиц. Информация о коэффициенте диффузии частиц содержится в зависящей от времени корреляционной функции флуктуаций интенсивности. Коэффициент поступательной диффузии D частиц рассчитывается на основании измеренной скорости броуновского движения. Этот коэффициент диффузии связан с гидродинамическим диаметром частиц (D_H) уравнением Стокса–Эйнштейна

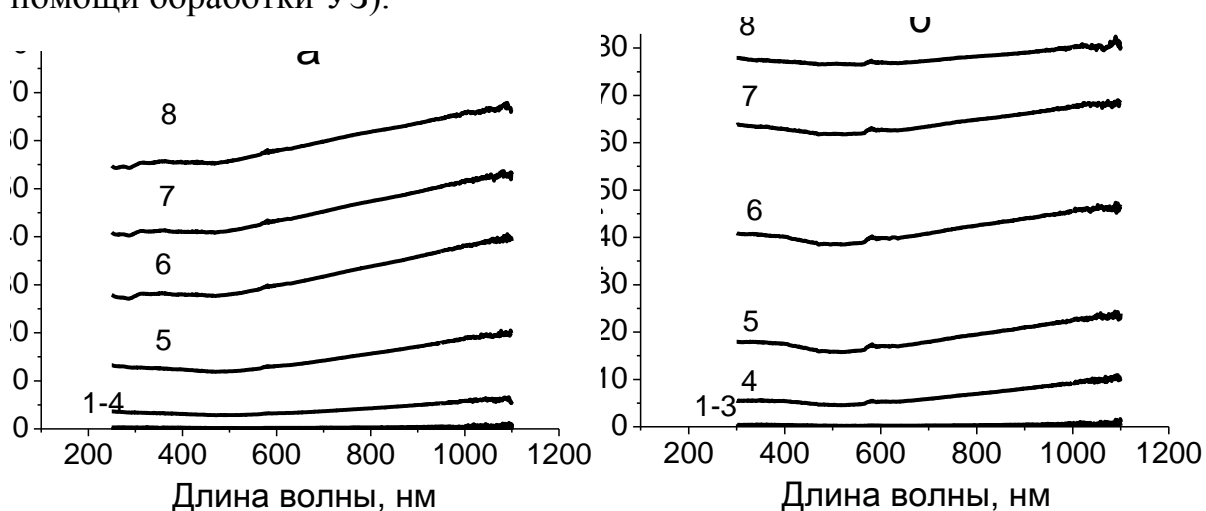
$$D_H = \frac{kT}{3\pi\eta D},$$

где k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура, η – вязкость растворителя.

Методом ДСР суспензии анализировали на приборе «Zetasizer Nano» фирмы «Malvern». Обработка всех спектральных данных осуществлялась с помощью программы «Origin».

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Применяя спектроскопический подход в УФ и видимой областях к водным суспензиям различных порошков, были записаны УФ спектры пропускания исследуемых объектов. На рис. 1 представлены УФ спектры водных суспензий карбоната кальция, талька, монтмориллонита, калий и натрий монтмориллонита, приготовленные по первому способу (при помощи обработки УЗ).



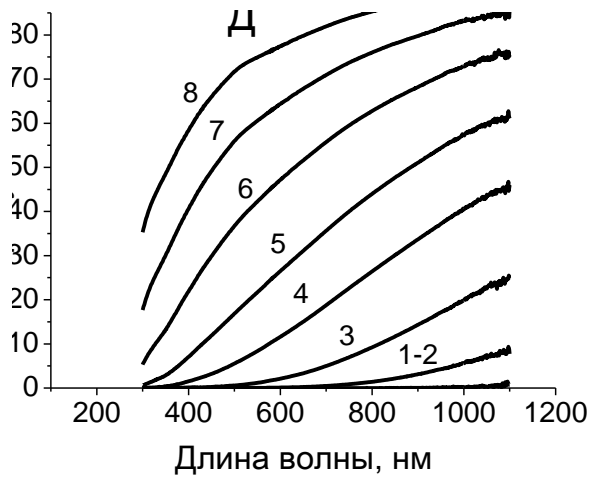
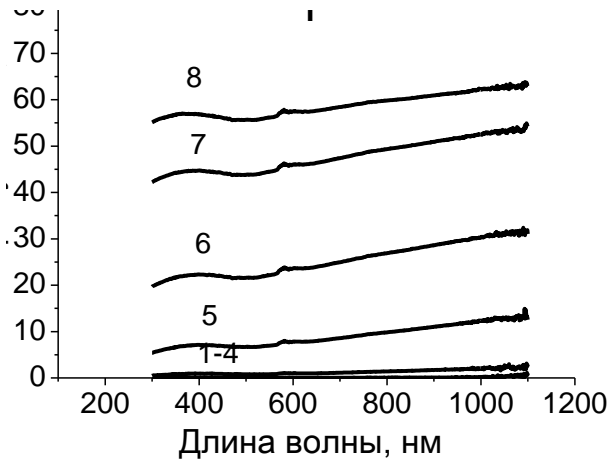
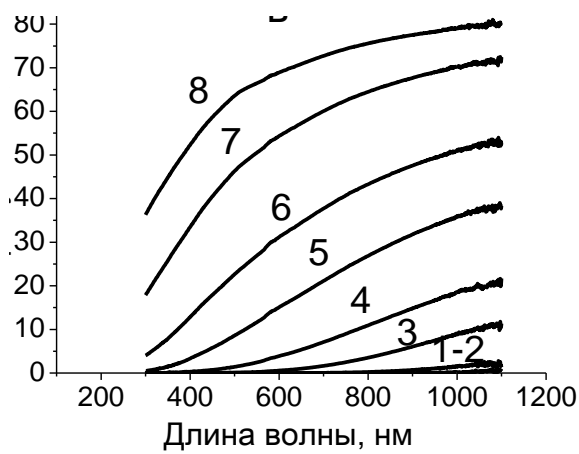


Рис. 1. УФ спектры водных суспензий карбоната кальция (а), талька (б), монтмориллонита (в), калий монтмориллонита (г), натрий монтмориллонита (д) с различной концентрацией: 2(1), 1(2), 0,5(3), 0,25(4), 0,125(5), 0,06(6), 0,03(7) и 0,015% масс.(8)

Из приведенных спектров видно, что во всех случаях с увеличением концентрации порошка в суспензии наблюдается снижение светопропускания. Также для всех спектров характерен перегиб, благодаря которому появляется возможность рассчитать размеры частиц по методике, приведенной в работе [5].

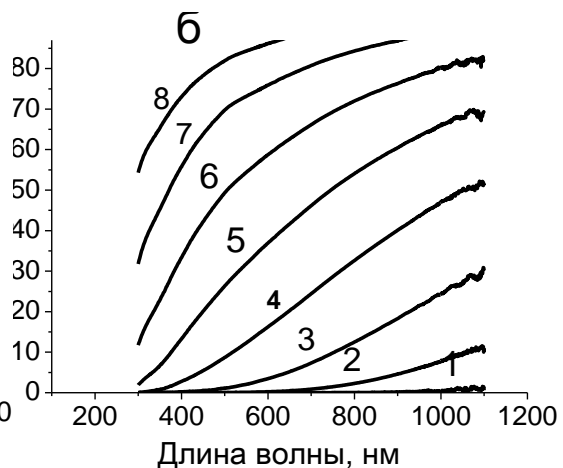
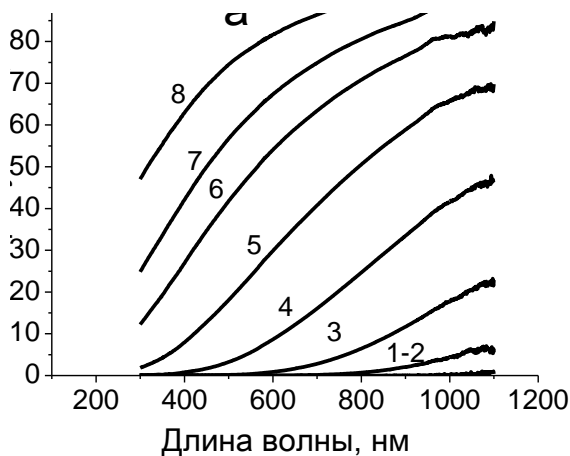


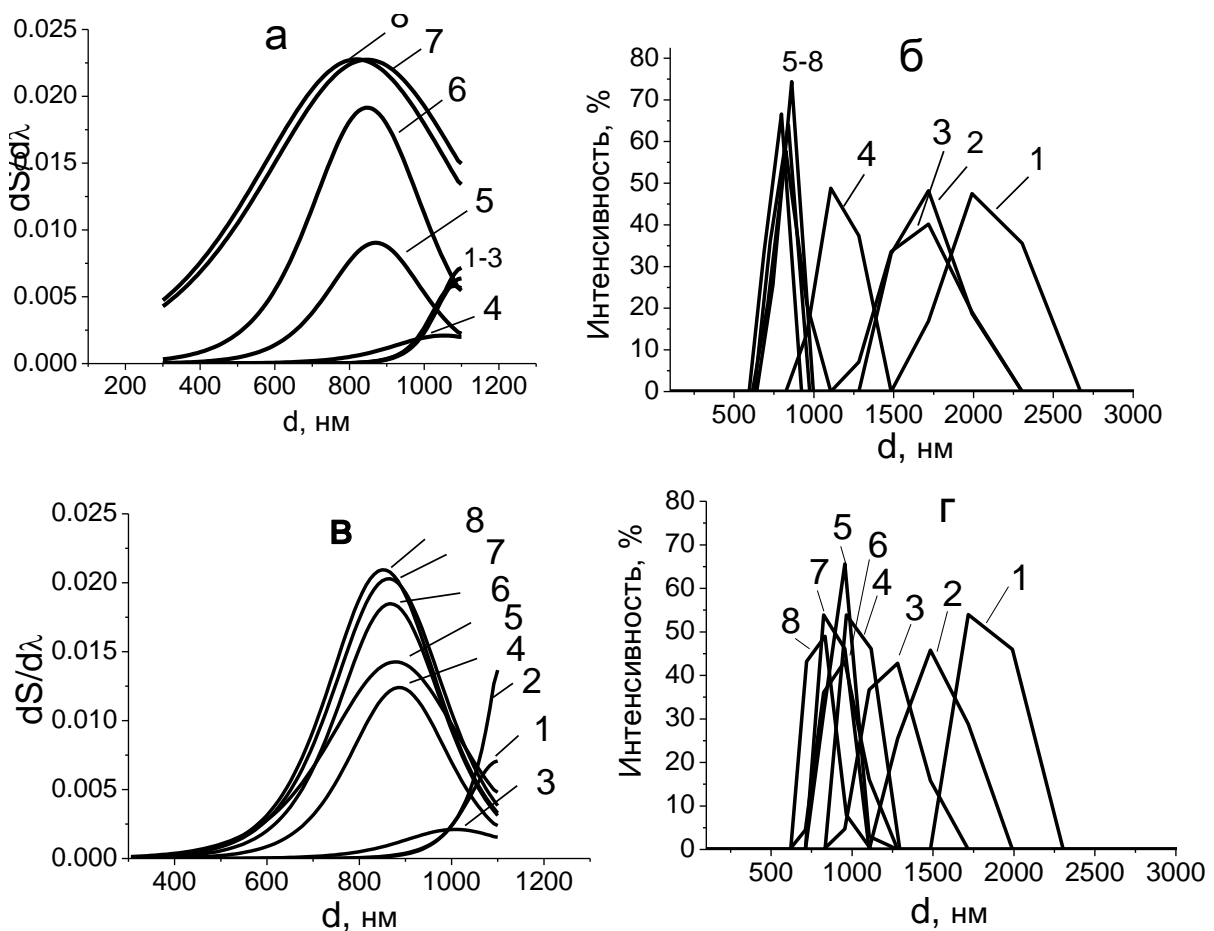
Рис.2. УФ спектры водных суспензий монтмориллонита (а) и натрий монтмориллонита (б) с концентрациями 2(1), 1(2), 0,5(3), 0,25(4), 0,125(5), 0,06(6), 0,03(7) и 0,015% масс. (8)

Рис. 2 иллюстрирует УФ спектры суспензий с монтмориллонитом и натрий монтмориллонитом, полученных по второму способу (без обработки УЗ).

Детальный анализ УФ спектров показал, что характер перегиба и самих УФ спектров для одних и тех же суспензий, приготовленных различными способами, заметно отличается. Следовательно, от способа приготовления водной суспензии существенно зависит характер агрегации частиц.

Из полученных УФ спектров по методике, рассмотренной в работе [5], были рассчитаны распределения частиц порошков в суспензии по размерам (рис. 3, а,в,д,ж,и). На этом рисунке представлены кривые распределения для указанных суспензий, полученные методом ДСР (рис. 3, б,г,е,з,к).

К сожалению, в некоторых случаях возможности УФ спектрометра ограничивают ту область, в которой можно определять размеры частиц. Прибор, используемый в работе, позволяет определить размеры частиц в диапазоне от 200 до 1100 нм. Но тем не менее это не мешает сделать ряд важных выводов.



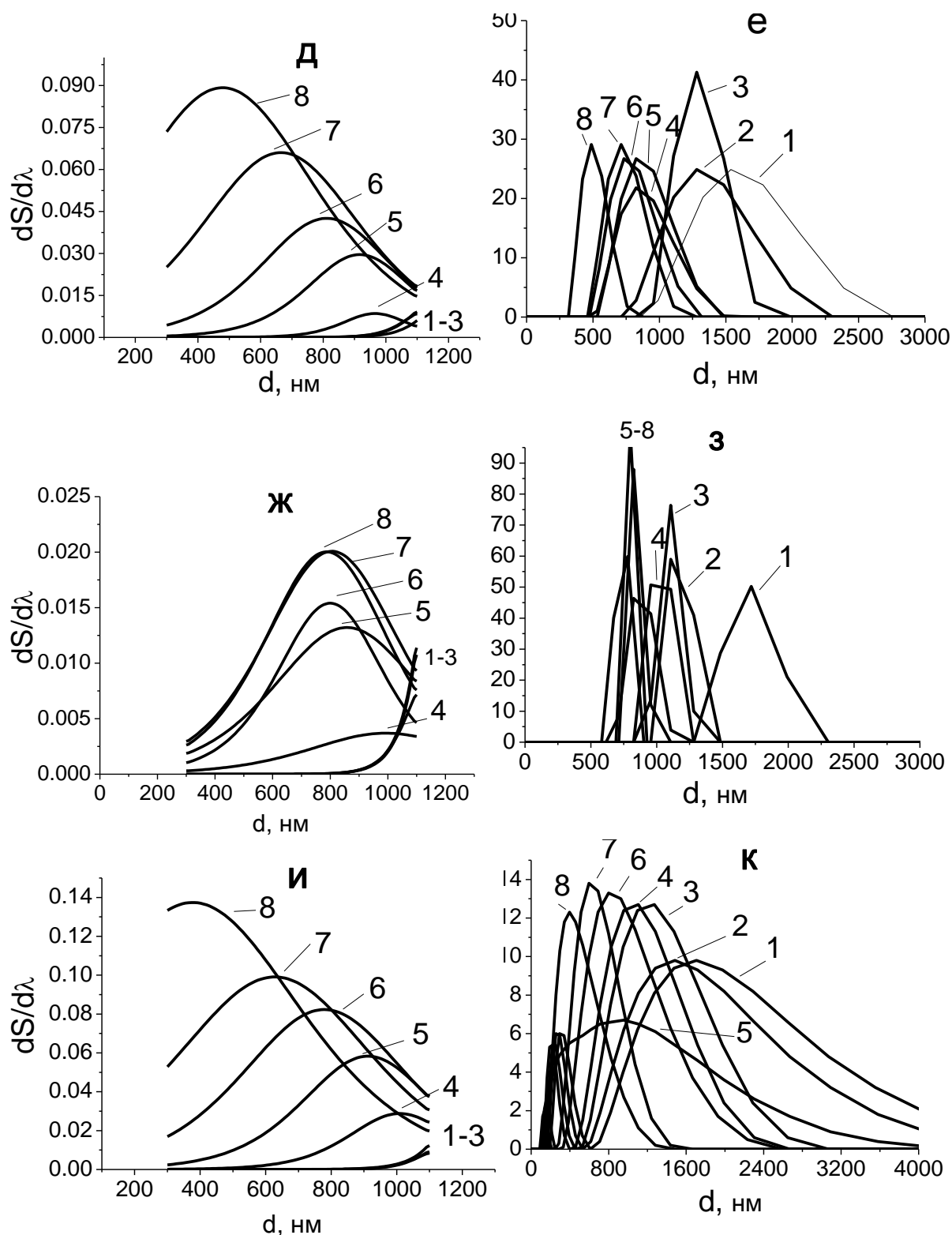


Рис. 3. Распределения частиц по размерам для карбоната кальция(а, б), талька(в, г), монтмориллонита(д, е), калий монтмориллонита(ж, з) и натрий монтмориллонита(и, к), полученные методом УФ спектроскопии и ДСР соответственно при концентрациях 2(1), 1(2), 0,5(3), 0,25(4), 0,125(5), 0,06(6), 0,03(7) и 0,015%(8)

Из приведенных распределений по размерам видно, что во всех случаях с увеличением концентрации порошка в водной суспензии происходит увеличение среднего размера частиц, что свидетельствует о

происходящем в растворе процессе агрегации. Так, для натрий монтмориллонита средний размер частиц при концентрации 0,125% масс. составляет 900 нм, а при концентрации 0,015% масс. – 400 нм.

Для наглядного сравнения результатов, полученных методом УФ спектроскопии и ДСР, были построены графики зависимости среднего размера частиц от концентрации наполнителя (рис.4).

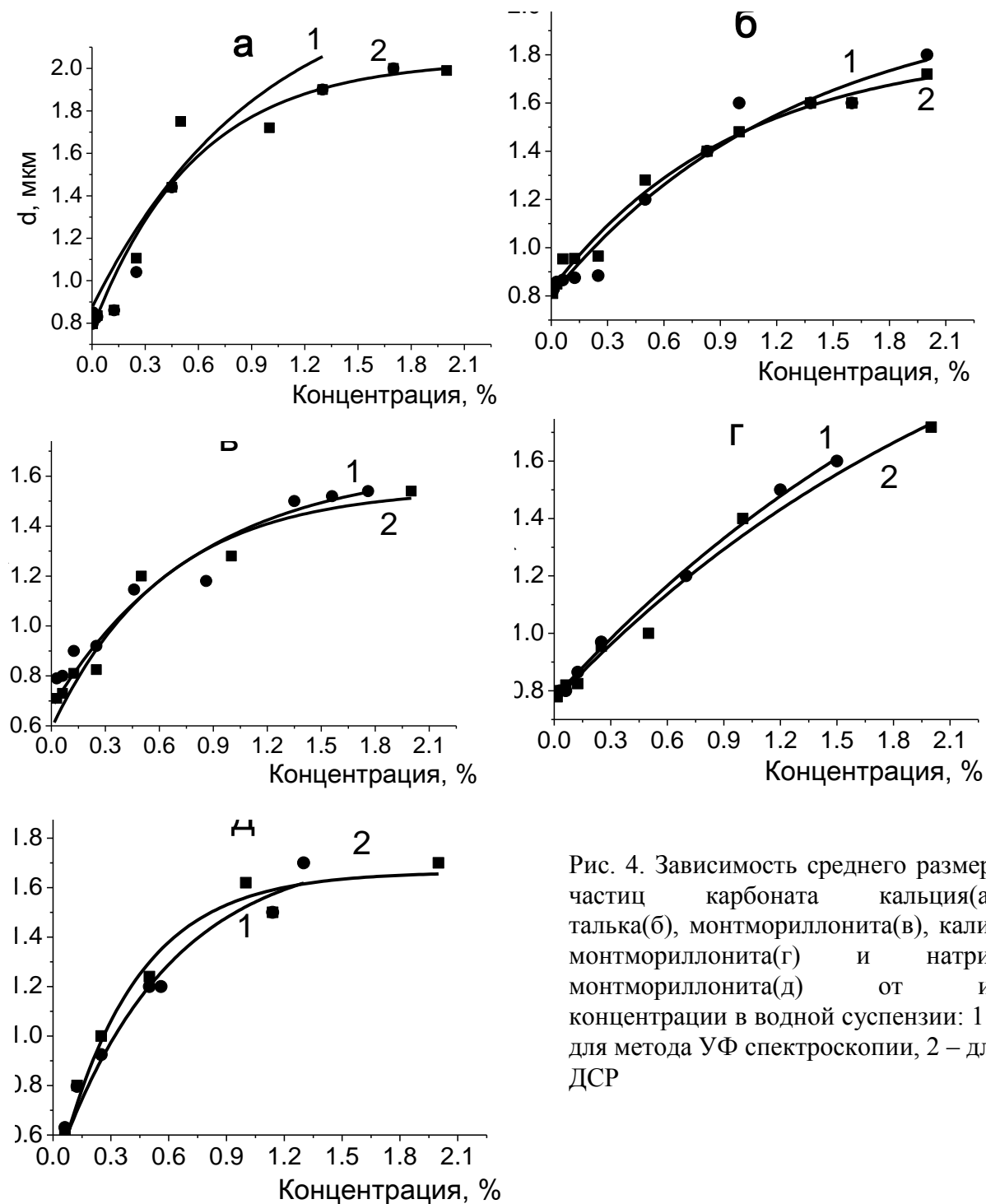


Рис. 4. Зависимость среднего размера частиц карбоната кальция(а), талька(б), монтмориллонита(в), калий монтмориллонита(г) и натрий монтмориллонита(д) от их концентрации в водной суспензии: 1 – для метода УФ спектроскопии, 2 – для ДСР

Оба метода дают практически совпадающие результаты во всем диапазоне исследуемых концентраций, что позволяет считать, что метод УФ спектроскопии является эффективным и достоверным. Кроме того, с ростом концентрации (в рассматриваемом диапазоне) порошка в суспензии для большинства случаев средний размер частиц стремится к насыщению. То есть дальнейшее увеличение концентрации порошка в суспензии не приводит к заметному росту среднего размера агрегата.

На рис.5 приведены кривые распределения частиц по размерам для водных суспензий, полученных методом постоянного перемешивания. Анализ экспериментальных результатов для суспензий, приготовленных по первому способу (с обработкой УЗ), и для суспензий, полученных без обработки УЗ, показал, что при одной и той же концентрации размер частиц агрегатов в суспензии, обработанной УЗ, больше, чем для необработанной. Так для суспензии монтмориллонита, полученной при обработке УЗ, средний размер частиц при концентрации 0,125% масс. составляет 900 нм, а без обработки УЗ – 640 нм. Причем оба независимых метода дают практически совпадающие результаты во всем диапазоне исследуемых концентраций (см. табл. 2).

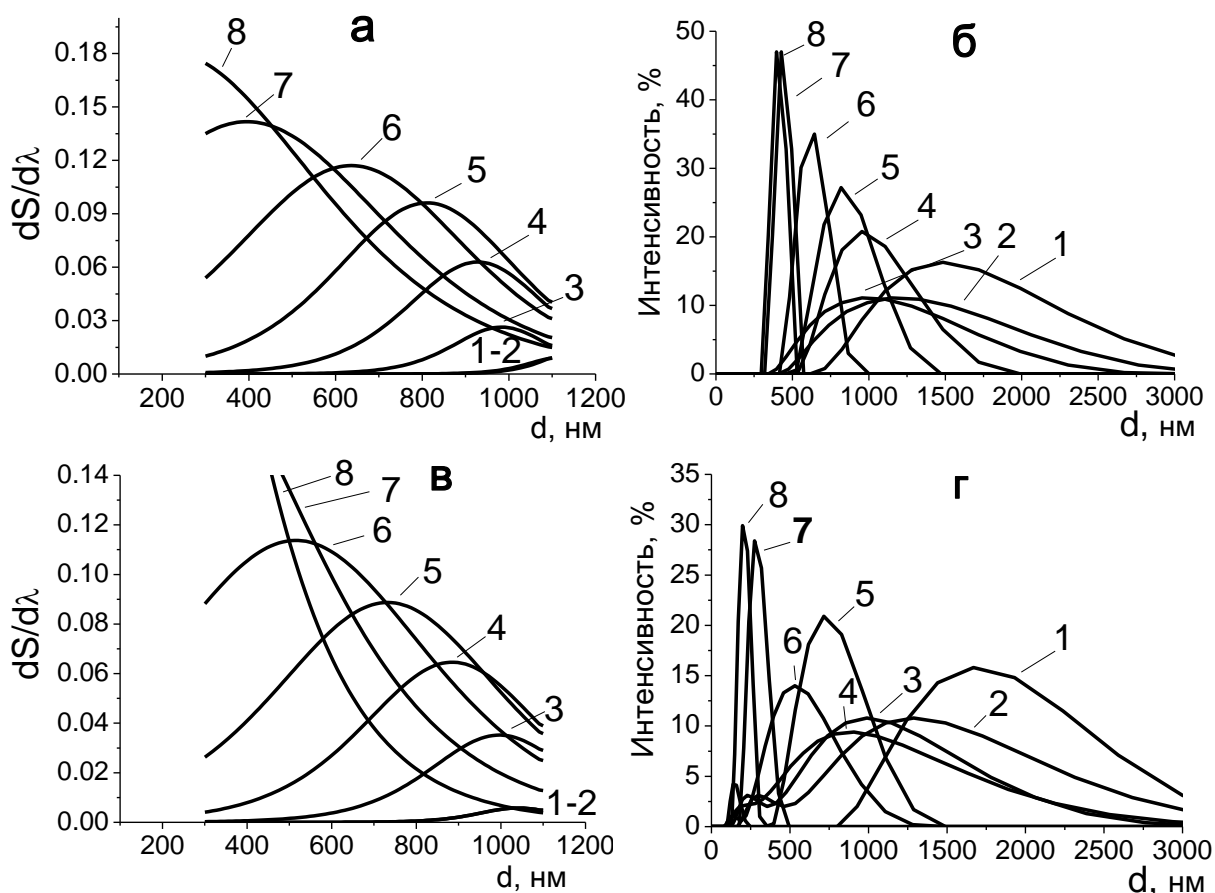


Рис. 5. Распределение частиц по размерам для монтмориллонита (а, б) и натрий монтмориллонита (в, г), полученных методом УФ спектроскопии и ДСР соответственно при концентрациях 2(1), 1(2), 0,5(3), 0,25(4), 0,125(5), 0,06(6), 0,03(7) и 0,015% масс.(8)

Этот факт можно объяснить тем, что при ультразвуковом воздействии имеет место так называемый квазирезонансный эффект, возникающий при совпадении размеров частиц или их агрегатов с их колебательным смещением определенной интенсивности [7]. В зависимости от амплитуды УЗ воздействия достигаются равномерное уплотнение порошкового тела и уменьшение межчастичного и пристенного трения частиц.

Таким образом, в данном случае в водных суспензиях исследуемых порошков УЗ способствует объединению частиц в агрегаты, что согласуется с данными работы [7], а метод УФ спектроскопии является достаточно эффективным и может быть использован для определения размеров частиц наполнителя в водных суспензиях.

Таблица 2. Результаты исследования процесса агрегации частиц для суспензий, приготовленных двумя различными способами

Наполнитель	Концентрация, %	С ультразвуком		Без ультразвука	
		Средний размер частиц, нм			
		УФ	ДСР	УФ	ДСР
Монтмориллонит	0,5	1100	1280	990	990
	0,25	970	965	930	955
	0,125	920	955	820	820
	0,06	815	795	650	650
	0,03	670	710	410	420
	0,015	485	485	300	380
Натрий монтмориллонит	0,5	1100	1270	1000	990
	0,25	1000	1100	880	910
	0,125	925	955	740	715
	0,06	800	790	520	530
	0,03	640	590	485	440
	0,015	385	395	360	320

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ягодкин Ю.Д., Добаткин С.Е. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2007. №1, С.38-49.
2. Графутин В.И., Прокопьев Е.П., Тимошенко С.П. и др. // Микроэлектроника. 2009. Т. 38, №6. С.464–475.
3. Кулижский С.П., Блохин А.Н. // Вестник Томского государственного университета. Биология. 2009. №3(7). С.95–102.
4. Бетехтин А.Г. Курс минералогии. М., 2008.
5. Хижняк С.Д., Маланин М.Н., Eichhorn К.-J., Пахомов П.М. // Высокомолек. соед. Б. 2008. Т.50, №6. С. 1116–1123.
6. Cummins H.Z., Pike E.R. Photon Correlation and Light Beating Spectroscopy. New York, 1974.
7. Хасанов О.Л., Похолков Ю.П., Двилис Э.С., Соколов В.М. // Нанотехника. 2004. №1. С.54–57.

УДК 541.64+543.42

К.А. Прохоров¹, Е.А. Сагитова¹, Г.Ю. Николаева¹, П.П. Пашинин¹,
Т.В. Власова¹, С.А. Jones², S.J. Shilton², С.А. Гордеев³, Б.Ф. Шклярук⁴,
А.А. Стрельченко⁵, Б.Л. Крит⁵

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

²University of Strathclyde, Glasgow, Scotland

³UWI Technology Ltd, Edinburgh, Scotland

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

⁵МАТИ – Российский государственный технологический университет
им. К.Э. Циолковского

АНАЛИЗ СТРУКТУРЫ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПИИ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЙЯНИЯ СВЕТА

Анализируются возможности спектроскопии комбинационного рассеяния света для анализа структуры поливинилхлорида.

Развитие методов диагностики структуры поливинилхлорида (ПВХ) имеет большое значение для практических применений, так как ПВХ – один из наиболее широко используемых полимеров. Кроме того, в настоящее время активно развиваются способы производства новых функциональных материалов на основе ПВХ.

Для молекул ПВХ характерны две упорядоченные конфигурации – синдиотактическая и изотактическая [1]. Молекулы синдиотактического ПВХ с конформацией плоского зигзага (*транс*-конформацией) кристаллизуются с образованием орторомбической решетки, элементарная ячейка которой содержит по два мономерных звена от каждой из двух проходящих через нее молекул [2–5]. В некристаллической фазе ПВХ, помимо атактических цепей, могут присутствовать участки цепей в синдиотактической и изотактической конфигурациях в различных конформационных состояниях [6].

Для молекул промышленного ПВХ характерны наличие большого числа конфигурационных и конформационных дефектов и, как следствие, низкая степень кристалличности. Кроме того, методами рентгеноструктурного анализа (РСА) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) для различных марок ПВХ было установлено, что кристаллиты имеют малые размеры, причем их совершенство и размер могут сильно различаться [7]. Было показано, что увеличению размеров кристаллитов в направлении оси макромолекулы препятствует наличие изотактических последовательностей в цепи. Вследствие этого происходит кристаллизация коротких синдиотактических сегментов, принадлежащих различным молекулам или одной и той же молекуле, в направлении, перпендикулярном оси макромолекулы.

Вследствие низкой степени кристалличности характеристика

структуры ПВХ методами РСА и ДСК является малоинформативной. В то же время метод спектроскопии КР потенциально является очень эффективным для исследования материалов с низкой степенью кристалличности, так как спектры КР содержат информацию о молекулах в различных фазовых, конфигурационных и конформационных состояниях. Исследование методом спектроскопии КР является неразрушающим и не требует какой-либо предварительной подготовки образцов. Тем не менее этот метод мало применяется при исследовании материалов из ПВХ.

Правила отбора и симметрия колебаний в ИК и КР-спектрах ПВХ анализировались в работах [1; 8] для отдельных молекул и в работах [5; 9] для орторомбической кристаллической фазы. Для синдиотактических молекул в конформации плоского зигзага характерны КР-активные колебания симметрии A_1 , A_2 , B_1 и B_2 . При учете межмолекулярного взаимодействия в орторомбической кристаллической решетке наблюдается расщепление каждой линии, отвечающей колебанию отдельной синдиотактической цепи, на две линии и в спектре КР кристаллического ПВХ должны проявляться колебания симметрии A_g , B_{1g} , B_{2g} и B_{3g} .

Авторы работы [6] анализировали диапазон спектра КР от 500 до 800 см^{-1} , отвечающий валентным колебаниям С-С1 связей. Было выдвинуто предположение, что в этом диапазоне наблюдаются девять линий, причем форма каждой линии описывается функцией Лоренца. Две линии были отнесены к колебаниям синдиотактических молекул в кристаллическом состоянии – асимметричное валентное колебание С-С1 связей с максимумом 608 см^{-1} симметрии B_{3g} и симметричное валентное колебание С-С1 связей с максимумом 638 см^{-1} симметрии A_g . Остальные семь линий были отнесены к колебаниям изотактических и синдиотактических молекул в различных конформационных состояниях в некристаллической фазе. Утверждалось, что интегральные интенсивности линий в диапазоне валентных колебаний С-С1 связей могут быть использованы для расчета содержания орторомбической кристаллической фазы и тактичности ПВХ. В качестве нормировочной интенсивности предлагалось использовать суммарную интегральную интенсивность в этом диапазоне.

В работах [10–12] этот спектральный диапазон использовался для расчета параметров ориентации молекул в кристаллической фазе и коротких синдиотактических цепей в некристаллической фазе. Поляризованные спектры КР в диапазоне валентных колебаний С-С1 связей также использовались для анализа структуры гелей ПВХ [13].

Таким образом, большинство опубликованных работ по исследованию структуры ПВХ методом спектроскопии КР основаны на анализе узкого спектрального диапазона в области валентных колебаний

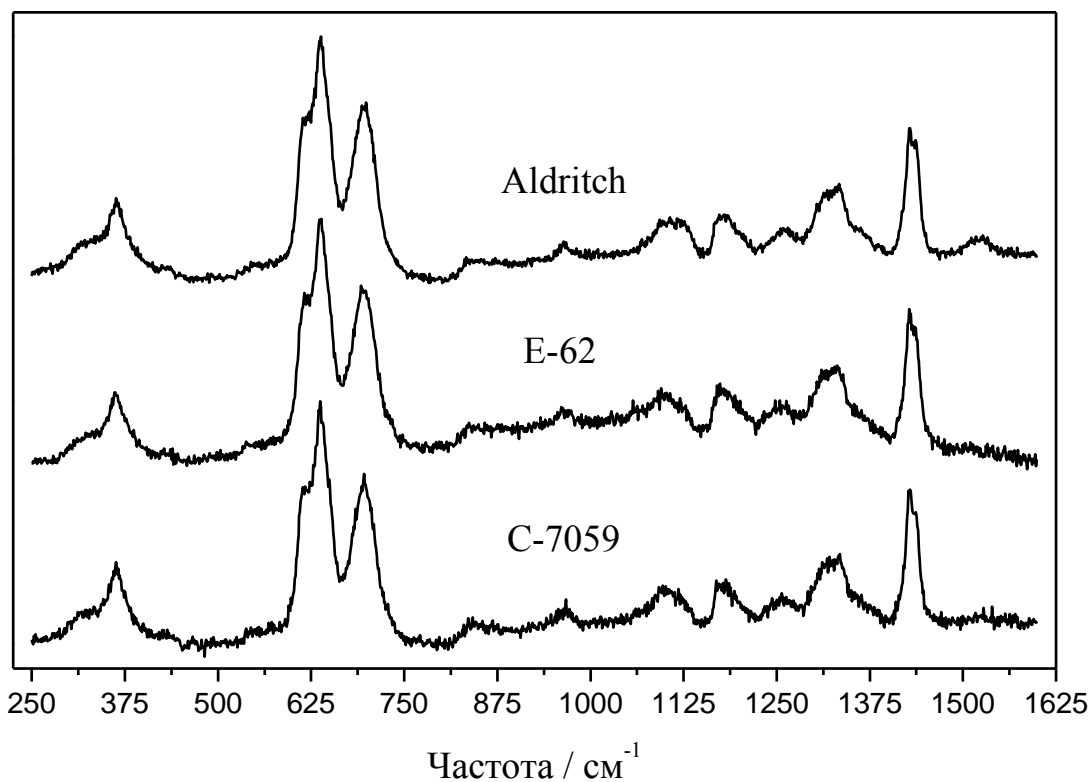


Рис. 1. Спектры КР ПВХ, изготовленного методами суспензионной (С-7059) и эмульсионной полимеризации (Е-62), и ПВХ фирмы «Aldrich»

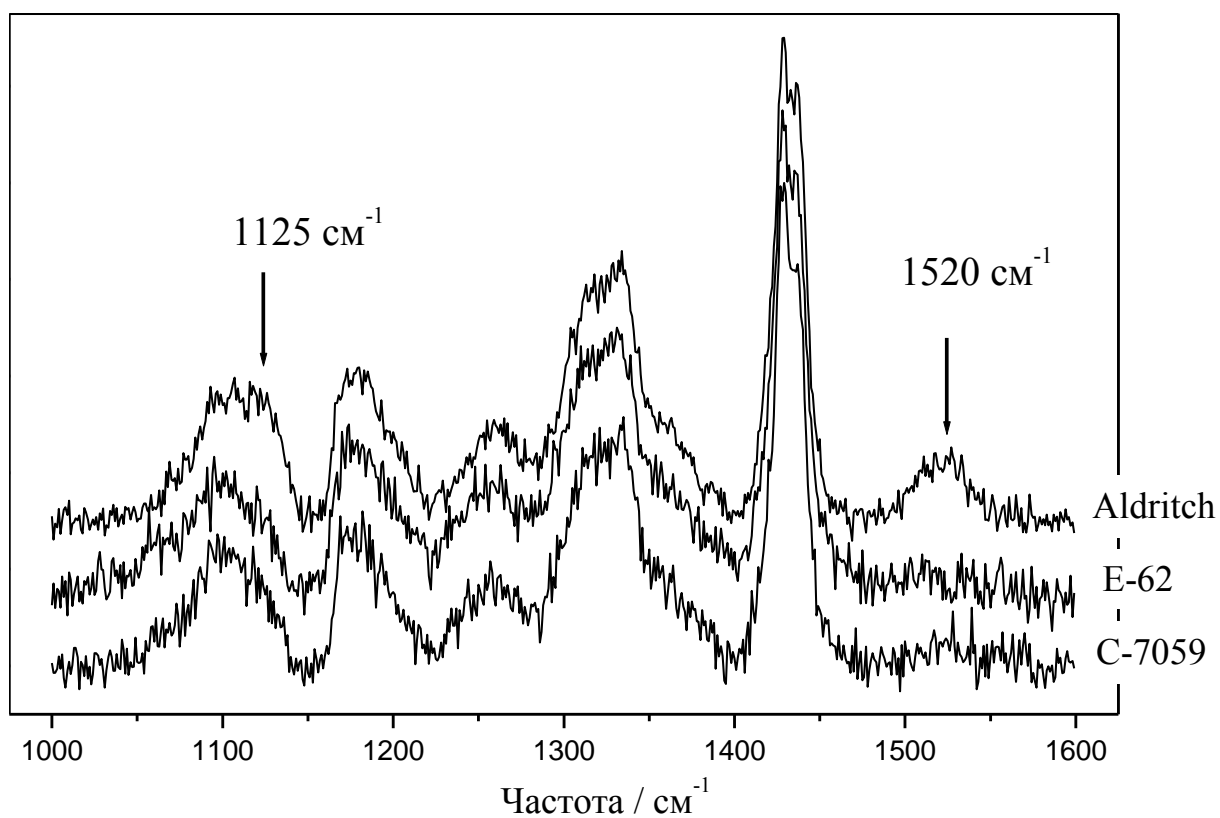


Рис. 2. Спектры КР ПВХ, изготовленного методами суспензионной (С-7059) и эмульсионной полимеризации (Е-62), и ПВХ фирмы «Aldrich»

C-Cl связей. Однако несмотря на удовлетворительное согласие полученных методом спектроскопии КР результатов с данными теоретических расчетов и результатами исследований другими структурными методами, разложение спектра КР ПВХ в области валентных колебаний C-Cl связей на девять составляющих является неоднозначным из-за сильного перекрытия линий. Более того, помимо основных девяти линий, в работах [6; 10; 13] при анализе спектра использовались еще четыре дополнительные линии, отнесение которых остается неясным.

Большие возможности резонансной спектроскопии КР при определении степени дегидрохлорирования ПВХ, которое доминирует в процессе его термодеструкции, были показаны как для чистого ПВХ [14], так и для полимерных смесей на основе ПВХ [15]. Благодаря резонансному усилению интенсивности КР становится возможным зарегистрировать присутствие сопряженных полиенов в экстремально малых концентрациях – до 0.0001% [15]. Установлено, что при дегидрохлорировании ПВХ в спектре КР появляются новые резонансно усиленные линии сопряженных полиенов на частотах около 1100 и 1500 см⁻¹, отвечающие соответственно валентным колебаниям одинарных и двойных связей [14–16]. Положение максимума линии ν (в см⁻¹), отвечающей валентным колебаниям двойных связей, связано с длиной последовательности сопряженных полиенов n :

$$\nu = 1461 + 151.2 \times \exp(-0.07808n). \quad (1)$$

Длина волны возбуждающего излучения λ (в нм) и длина последовательности сопряженных полиенов n , для которой наблюдается резонансное усиление КР при данной длине волны возбуждения, связаны следующим соотношением [14]:

$$\lambda = 700 - 537.7 \times \exp(-0.0768n). \quad (2)$$

Содержание последовательностей сопряженных полиенов с длиной n , соответствующей резонансному возбуждению, может быть оценено по отношению интенсивности линии КР, отвечающей валентным колебаниям двойных связей, к интенсивности линии КР ПВХ с максимумом 1440 см⁻¹, отвечающей деформационным колебаниям C-H связей [14].

В работе [17] было показано, что при дегидрохлорировании в спектре КР ПВХ наряду с линиями около 1100 и 1500 см⁻¹ появляются линии с максимумами 2143, 2625, 3017 и 3175 см⁻¹, соответствующие обертонам и составным тонам колебаний сопряженных полиенов. В работе [16] по спектрам КР были рассчитаны параметры ориентации последовательностей сопряженных полиенов. Так как сопряженные полиены локализуются в некристаллических областях ПВХ, то их ориентация характеризует ориентацию молекул ПВХ в некристаллической

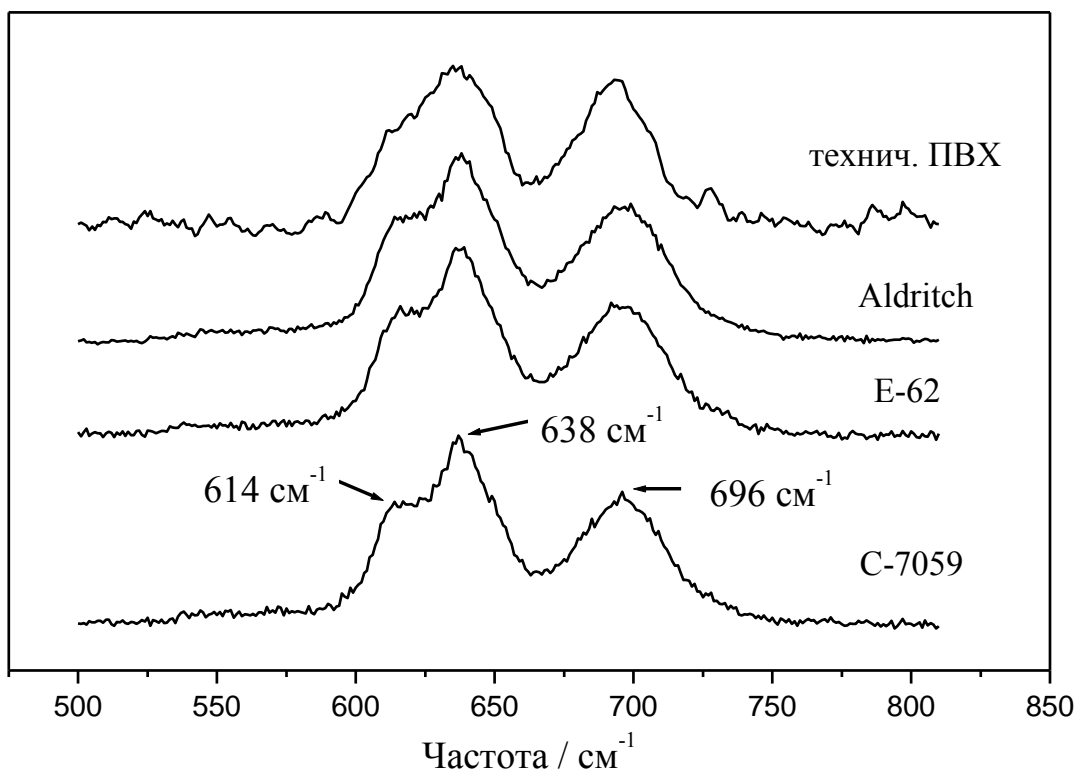


Рис. 3. Спектры КР ПВХ, изготовленного методами суспензионной (С-7059) и эмульсионной полимеризации (Е-62), ПВХ фирмы «Aldritch» и технического ПВХ

фазе. Преимуществом этого подхода является более простая и надежная процедура анализа спектров по сравнению с анализом диапазона валентных колебаний С-Сl связей. В работе [18] для определения ориентации молекул в некристаллических областях ПВХ анализировались резонансно усиленные линии КР внедренных молекул красителя.

Несмотря на успехи в развитии спектроскопии КР для исследования структуры ПВХ, необходимо решить много задач для реализации полного потенциала этого метода. В частности, области спектра КР, помимо диапазона $500\text{--}800\text{ см}^{-1}$, должны быть проанализированы с целью идентификации спектральных особенностей, чувствительных к структуре ПВХ. Целью данной работы является исследование методом спектроскопии КР четырех марок промышленного ПВХ и полволоконных мембран, используемых для разделения кислорода и озона [19].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе исследуются три марки промышленного ПВХ в виде порошка, одна пленка технического ПВХ и две газоразделительные полволоконные мембраны. Порошки были получены методами суспензионной (С-7059) и эмульсионной полимеризации (Е-62) один куплен у фирмы «Aldritch». Пленка технического ПВХ была вырезана из отлитой заготовки для производства трубчатых катетеров.

Процесс изготовления полволоконных мембран из ПВХ фирмы

«Aldritch» детально описан в работе [19]. Реологическое воздействие

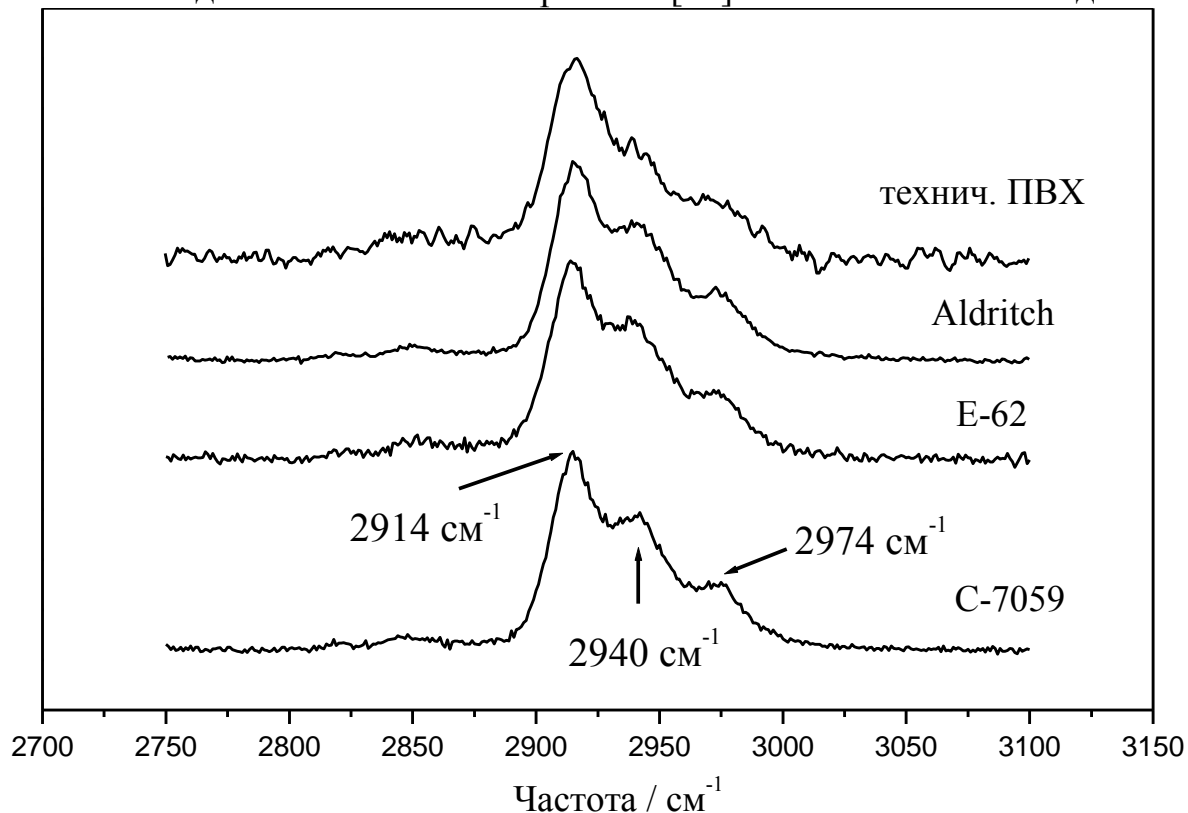


Рис. 4. Спектры КР ПВХ, изготовленного методами суспензионной (С-7059) и эмульсионной полимеризации (Е-62), ПВХ фирмы «Aldritch» и технического ПВХ

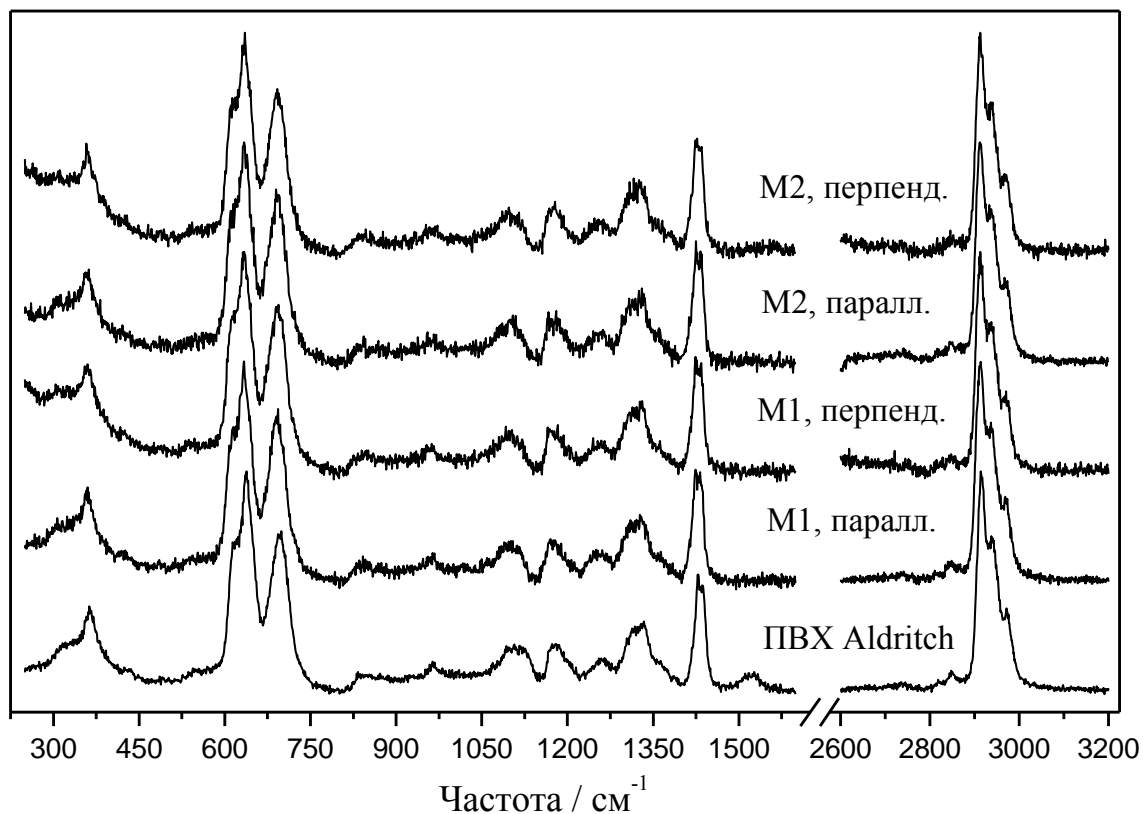


Рис. 5. Спектры КР исходного ПВХ и мембран при параллельной и перпендикулярной ориентации оси мембраны относительно поляризации лазерного излучения

в процессе производства приводит к возникновению молекулярной ориентации в тонком поверхностном слое – порядка 100 нм. Ожидалось, что ориентация молекул в поверхностном слое мембраны М2 выше, чем для мембраны М1.

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 см⁻¹ при возбуждении лазерным излучением с длиной волны 488 нм. Спектры КР регистрировались в диапазоне от 250 до 3100 см⁻¹. Однако в диапазоне от 1600 до 2750 см⁻¹ линии КР ПВХ не были обнаружены. Для полволоконных мембран спектры КР регистрировались при параллельной и перпендикулярной ориентации оси волокна относительно направления поляризации лазерного излучения.

Для определения характеристик линий КР экспериментальный спектр аппроксимировался суммой нескольких линий. Форма каждой из линий описывалась взвешенной суммой функций Лоренца и Гаусса

$$y = I_0 \left[\mu \frac{2}{\pi} \frac{\gamma}{4(\nu - \nu_0)^2 + \gamma^2} + (1 - \mu) \frac{2\sqrt{\ln 2}}{\sqrt{\pi}\gamma} \exp\left(-\frac{4\ln 2}{\gamma^2}(\nu - \nu_0)^2\right) \right], \quad (3)$$

где $0 \leq \mu \leq 1$; I_0 , ν_0 и γ – интегральная интенсивность, положение максимума и ширина линии. Фон описывался многочленом второго порядка.

Порошки С-7059, Е-62 и фирмы «Aldrich» были исследованы методами РСА и ДСК. Экспериментальные установки и методики записи спектров РСА и кривых ДСК детально описаны в [20].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование методами РСА и ДСК порошков С-7059, Е-62 и фирмы «Aldrich» показало, что степень кристалличности этих образцов близка к нулю. На рис. 1 представлены спектры КР этих порошков. Для сравнения спектры на этом и последующих рисунках нормированы на пиковую интенсивность самой интенсивной линии в диапазоне. Обнаружено, что спектры КР всех трех марок ПВХ практически идентичны за исключением присутствия в спектре ПВХ фирмы «Aldrich» дополнительной линии около 1520 см⁻¹ и высокочастотного крыла у линии с максимумом 1100 см⁻¹, которое, по-видимому, обусловлено дополнительной линией с максимумом 1125 см⁻¹. Эти отличия более детально показаны на рис. 2. Мы полагаем, что эти дополнительные линии в спектре ПВХ фирмы «Aldrich» отвечают колебаниям сопряженных полиенов, возникших вследствие дегидрохлорирования этого образца.

Полагая значение положения максимума линии ν , отвечающей валентным колебаниям двойных связей сопряженных полиенов, равным

1520 см^{-1} , из формулы (1) получаем $n = 12$. Это значение соответствует длине последовательности сопряженных полиенов n , для которой наблюдается резонансное возбуждение при длине волны лазерного излучения 488 нм (формула (2)).

В отличие от спектров порошков С-7059, Е-62 и фирмы «Aldrich», в спектре технического ПВХ линии КР были значительно менее интенсивные и наблюдался высокоинтенсивный фон. Поэтому с хорошим отношением сигнал/шум удалось зарегистрировать только линии в диапазоне валентных колебаний С-С1 связей (рис. 3) и в диапазоне 2750 – 3100 см^{-1} (рис. 4).

В диапазоне от 500 до 800 см^{-1} спектр КР всех исследуемых образцов хорошо описывался тремя линиями. Спектральные характеристики линий представлены в табл. 1. Интегральная интенсивность каждой линии нормирована на сумму интегральных интенсивностей всех трех линий.

Поскольку степень кристалличности наших образцов близка к нулю, то интенсивность линий, соответствующих колебаниям молекул в кристаллической фазе, также должна быть мала. Таким образом, три интенсивные линии с максимумами 614, 638 и 696 см^{-1} должны соответствовать колебаниям молекул в некристаллической фазе. Это предположение подтверждается относительно высокими значениями ширины этих линий (табл. 1). Мы не наблюдали в спектрах исследуемых образцов линий КР с максимумами 623, 647, 680 и 704 см^{-1} , которые были отнесены к колебаниям молекул в некристаллической фазе в работе [6], а также четырех дополнительных линий с максимумами около 545, 570, 730 и 760 см^{-1} . Необходимо отметить, что для некоторых исследуемых образцов наблюдалось очень слабое дополнительное рассеяние с максимумом около 638 см^{-1} , которое не описывалось в рамках модели трех линий. Мы полагаем, что это слабое рассеяние соответствует симметричным валентным колебаниям С-С1 связей в молекулах в орторомбической кристаллической решетке.

Спектр технического ПВХ в диапазоне валентных колебаний С-С1 связей заметно отличается от спектров порошков (рис. 3). Из табл. 1 видно, что значения ширины и интегральной интенсивности линии с максимумом 614 см^{-1} выше в спектре технического ПВХ, а интегральная интенсивность линий с максимумами 638 и 696 см^{-1} соответственно ниже и выше по сравнению с другими образцами. Отметим, что распределение интенсивности КР в спектре технического ПВХ в этом диапазоне очень напоминает распределение интенсивности в спектрах КР ПВХ гелей. При уменьшении содержания ПВХ в гелях, сопровождающемся уменьшением степени кристалличности, наблюдается монотонное возрастание интенсивности линии около 696 см^{-1} относительно интенсивности линии около 638 см^{-1} [13].

В работах [6; 11] утверждается, что линия с максимумом 614 см^{-1}

соответствует колебаниям сегментов молекул в синдиотактической конфигурации в конформации плоского зигзага в некристаллической фазе, а линии с максимумами около 638 и 696 см^{-1} – колебаниям молекул в изотактической конфигурации в конформациях TGTG*TG и TGTGTG в некристаллической фазе. Здесь G и G* – право- и левосторонние *gauche*-конформеры. Таким образом, отличия в спектре КР технического ПВХ от спектров других образцов могут свидетельствовать о различии в конфигурационном и конформационном порядке молекул.

Таблица 1. Спектральные характеристики линий КР ПВХ в диапазоне 500 – 800 см^{-1}

Образец	Линия N 1			Линия N 2			Линия N 3		
	ν_0	γ	I_0	ν_0	γ	I_0	ν_0	γ	I_0
C-7059	613	17	0.12	638	29	0.50	696	36	0.38
E-62	614	17	0.12	638	28	0.49	696	37	0.40
Aldritch	614	16	0.09	638	30	0.52	697	36	0.38
технический	613	22	0.15	638	30	0.33	692	33	0.52
M1 (паралл.)	614	18	0.12	638	29	0.44	696	36	0.43
M1 (перпенд.)	615	18	0.11	638	30	0.47	697	37	0.42
M2 (паралл.)	615	19	0.12	639	29	0.45	696	37	0.43
M2 (перпенд.)	614	18	0.11	639	30	0.48	697	37	0.41

Обозначения: I_0 , ν_0 и γ – соответственно нормированная интегральная интенсивность, положение максимума и ширина линии. Интенсивность каждой линии нормирована на суммарную интегральную интенсивность КР в диапазоне валентных колебаний C-Cl связей

В диапазоне спектра КР от 2750 до 3100 см^{-1} (рис. 4) наблюдаются самые интенсивные линии ПВХ, но анализ этого участка спектра сильно затруднен из-за перекрытия большого числа линий. Спектры всех исследуемых образцов в этом диапазоне хорошо описываются пятью линиями. Три интенсивные линии наблюдаются на частотах 2914, 2940 и 2974 см^{-1} , а их ширина равна соответственно 20, 32 и 25 см^{-1} . Две слабые линии наблюдаются на частотах 2850 и 2820 см^{-1} с шириной 25 и 10 см^{-1} . Отметим, что все пять линий легко различимы при визуальном анализе спектра.

В литературе было найдено мало данных об отнесении колебаний в этой области. В работах [6; 13] отмечалось, что интенсивность КР в диапазоне от 2750 до 3100 см^{-1} мало зависит от конфигурационного и конформационного состава макромолекул ПВХ. Авторы работы [4] полагают, что для ИК-спектра молекулы ПВХ верно следующее отнесение линий: линии с максимумом около 2820 и 2968 см^{-1} соответствуют валентным колебаниям C-H связей, линия с максимумом около 2849 см^{-1} – симметричным валентным колебаниям групп CH_2 , линии с максимумом около 2914 и 2930 см^{-1} – асимметричным валентным колебаниям групп CH_2 . Это отнесение находится в хорошем согласии с результатами

теоретического расчета колебаний синдиотактической цепи в *транс*-конформации [21].

В диапазоне от 2750 до 3100 см^{-1} (рис. 4) спектр технического ПВХ отличается от спектров порошков С-7059, Е-62 и фирмы «Aldritch» более слабой интенсивностью линии около 2940 см^{-1} по сравнению с линией около 2915 см^{-1} . По-видимому, обе эти линии соответствуют асимметричным валентным колебаниям групп CH_2 . Отметим, что в спектре ПВХ фирмы «Aldritch» не удалось зарегистрировать линию с максимумом 3017 см^{-1} , которая по данным работы [17] соответствует обертому колебанию сопряженных полиенов.

На рис. 5 представлены спектры КР исходного ПВХ фирмы «Aldritch» и двух мембран при параллельной и перпендикулярной ориентации оси мембраны относительно поляризации лазерного излучения. Поскольку зарегистрировать молекулярную ориентацию в поверхностном слое толщиной порядка 100 нм при используемых условиях записи спектров не представлялось возможным, то при исследовании мембран анализировались прежде всего изменения в спектрах, которые могли бы свидетельствовать об изменении фазового и конформационного состава молекул при производстве мембран. Таких изменений в спектрах мембран по сравнению со спектром исходного ПВХ мы не зарегистрировали. Единственное отличие спектров мембран от спектра порошка фирмы «Aldritch» – это отсутствие в спектре мембран линий около 1125 и 1520 см^{-1} .

Спектры обеих мембран при параллельной и перпендикулярной ориентации оси мембраны относительно поляризации лазерного излучения оказались идентичны. Единственное отличие – это более высокая интенсивность рассеяния около 250 см^{-1} в спектрах, записанных при перпендикулярной ориентации оси мембраны, по сравнению со спектрами, записанными при параллельной ориентации оси мембраны (рис. 5). При этом интенсивность рассеяния около 250 см^{-1} в спектре исходного ПВХ оказалась еще ниже. По-видимому, этот факт объясняется формой волокна и используемой геометрией рассеяния.

В работе представлены результаты исследования спектров КР различных марок ПВХ и полволоконных газоразделительных мембран из ПВХ. Спектры ПВХ, изготовленного методами суспензионной и эмульсионной полимеризации, и ПВХ фирмы «Aldritch» оказались идентичны. Показано, что линии с максимумами 614, 638 и 696 см^{-1} соответствуют валентным колебаниям С-С1 связей молекул в некристаллической фазе. Для ПВХ фирмы «Aldritch» наблюдались дополнительные линии с максимумами 1125 и 1520 см^{-1} , отвечающие колебаниям сопряженных полиенов, возникших из-за дегидрохлорирования этого образца. В спектре КР пленки технического

ПВХ, вырезанной из отлитой заготовки для производства трубчатых катетеров, наблюдались все линии, характерные для других образцов, однако распределение интенсивности КР значительно отличалось. Этот факт был объяснен различием в конфигурационном и конформационном составе молекул этих образцов. Спектры полуволоконных мембран, изготовленных при различном уровне реологического воздействия, оказались идентичны за исключением более высокой интенсивности рассеяния около 250 см^{-1} в спектрах, записанных при перпендикулярной ориентации оси мембраны относительно направления поляризации возбуждающего излучения, по сравнению со спектрами, записанными при параллельной ориентации оси мембраны. По-видимому, этот факт объясняется формой волокна и используемой геометрией рассеяния.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (N 11-02-01097-а) и частично финансируется Грантом Президента РФ для государственной поддержки ведущих научных школ РФ (НШ-368.2012.2).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Krimm S. // Pure Appl. Chem. 1968. Т. 16, № 2–3. С. 369.
2. Wilkes C.E., Folt V.L., Krimm S. // Macromolecules. 1973. Т. 6, № 2. С. 235.
3. Krimm S., Liang C.Y. // J. Polym. Sci. 1956. Т. 22, № 100. С. 95.
4. Krimm S. // Adv. Polym. Sci. 1960. Т. 2. С. 120.
5. Moore W.H., Krimm S. // Die Makromolekul. Chem. Suppl. 1975. Т. 1, № S19751. С. 491.
6. Robinson M.E.R., Bower D.I., Maddams W.F. // Polymer. 1978. Т. 19, № 7. С. 773.
7. Scherrenberg R.L., Reynaers H., Gondard C., Verluyten J.-P. // Macromolecules. 1993. Т. 26, № 16. С. 4118.
8. Koenig J.L., Druesedow D. // J. Polym. Sci. A-2. 1969. Т. 7, № 6. С. 1075.
9. Robinson M.E.R., Bower D.I., Maddams W.F. // Polymer. 1976. Т. 17, № 4. С. 355.
10. Robinson M.E.R., Bower D.I., Maddams W.F. // J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed. 1978. Т. 16, № 12. С. 2115.
11. Bower D.I., King J., Maddams W.F. // J. Macromol. Sci. B. 1981. Т. 20, № 3. С. 305.
12. King J., Bower D.I., Maddams W.F. // J. Appl. Polym. Sci. 1988. Т. 35, № 3. С. 787.
13. Jackson R.S., Bower D.I., Maddams W.F. // J. Polym. Sci. B. 1990. Т. 28, № 6. С. 837.
14. Hillemans J.P.H.M., Colemonts C.M.C.J., Meier R.J., Kip B.J. // Polym. Degrad. Stabil. 1993. Т. 42, № 3. С. 323.
15. Dong J., Fredericks P.M., George G.A. // Polym. Degrad. Stabil. 1997. Т. 58, № 1-2. С. 159.
16. Voyiatzis G.A., Andrikopoulos K.S., Papatheodorou G.N., Kamitsos E.I., Chryssikos G.D., Kapoutsis J.A., Anastasiadis S.H., Fytas G. // Macromolecules. 2000. Т. 33, № 15. С. 5613.
17. Liebman S.A., Foltz C.R., Reuwer J.F., Obremski R.J. // Macromolecules. 1971. Т. 4, № 1. С. 134.
18. Voyiatzis G.A., Andrikopoulos K.S. // Appl. Spectrosc. 2002. Т. 56, № 4. С. 528.
19. Jones C.A., Gordeyev S.A., Shilton S.J. // Polymer. 2011. Т. 52, № 4. С. 901.
20. Недорезова П.М., Чапурина А.В., Ковальчук А.А., Клямкина А.Н., Аладышев А.М., Баранов А.О., Шклярчук Б.Ф. // Высокомолек. соед. 2012. Т. 54Б, № 1. С. 73.
21. Rubcic A., Zerbi G. // Macromolecules. 1974. Т. 7, № 6. С. 754.

В.А РЫЖОВ

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

СВОБОДНОЕ ВРАЩЕНИЕ ПРОСТЫХ МОЛЕКУЛ И ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ В СТЕКЛООБРАЗНЫХ ПОЛИМЕРАХ

Получены и проанализированы чисто вращательные спектры молекул NH₃ и HCl, добавленных в качестве зонда в полипропилен (ПП) и поливинилхлорид (ПВХ). Показано, что на форму полос этих спектров, отражающую степень возмущения вращательного движения, сильное влияние оказывает локальная динамика полимерной матрицы. По изменению интегральной интенсивности поглощения с температурой найдены температуры перехода от свободного вращения молекул NH₃ и HCl к их либрации, а также температуры начала размораживания конформационной подвижности цепей макромолекул ПП и ПВХ.

В то время как основными формами движения простых молекул являются колебания, а также поступательное и вращательное движение молекул как целого, характерной весьма важной особенностью макромолекул является внутримолекулярное движение в форме переориентаций атомных групп и поворотных-изомерных переходов в полимерных цепях. Именно оно определяет физико-химические и физико-механические свойства полимеров, а во многих случаях и кинетические особенности реакций с участием макромолекул.

Эти обстоятельства выдвигают изучение механизмов внутримолекулярного движения в ряд актуальных проблем физики полимеров. Следствием этого является всё увеличивающееся число экспериментальных работ и стремление к более полному исследованию спектра молекулярной подвижности в широком диапазоне частот $10^{-2} \div 10^{13}$ Гц с привлечением методов диэлектрической спектроскопии, спектров рассеяния нейтронов и света, а также радиоспектроскопии люминесцентных и парамагнитных «меток», вводимых в макромолекулы [1].

Используется в подобных исследованиях и спектроскопия среднего ИК диапазона, в частности метод конформационных зондов [2], когда в полимер вводится низкомолекулярное соединение, имеющее стабильные конформации, различимые по ИК-спектру. Поскольку константа конформационного равновесия зависит от температуры, вид температурной зависимости соотношения интенсивностей конформационно-чувствительных полос позволяет определять температуру замораживания конформационных переходов зонда. Сравнивая объем, необходимый для конформационного перестроения зонда, с размерами подвижного элемента свободного объема матрицы, можно судить о том, движение какого фрагмента макромолекулы замораживается при данной температуре.

В настоящей работе для изучения молекулярной динамики и межмолекулярных взаимодействий в полимерах применяется длинноволновая ИК-спектроскопия ($10 \div 300 \text{ см}^{-1}$) и предложен метод, состоящий в использовании свободного вращения малых молекул, растворенных в полимере, позволяющий по степени заторможенности вращательного движения молекулы при её переходе из газовой фазы в матрицу полимера получать информацию о релаксационной подвижности конкретных кинетических единиц самого полимера.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использованные для регистрации длинноволновых ИК (ДИК) - спектров приборы и условия, при которых проводилась запись спектров, представлены, например, в работе [3]. Объектами исследования служили ПП ($M_{\text{ср}} = 15000$) и ПВХ (марка С-70), две пластинки из которых общей толщиной 0.4 и 0.2 мм размещали в 2 газовых кюветах. Внутри рабочей и снаружи кюветы сравнения для компенсации ДИК поглощения самих полимеров. Кюветы заполнялись очищенным от паров воды аммиаком в опытах с ПП и хлористым водородом в случае ПВХ до давлений $350 \div 700$ мм рт. ст.

Для достижения равновесия между газовой и растворенной фазой заполненная рабочая кювета выдерживалась перед съемкой около суток. Кювета сравнения также была заполнена газом, потому что, несмотря на небольшую длину кювет (порядка 10 см), в зарегистрированном некомпенсированном спектре кроме полосы поглощения растворенного в полимере газа, присутствовали и линии вращательного спектра газообразных NH_3 и HCl . По этой же причине измерение поглощения, связанного с полосой растворенного газа, проводилось только в промежутках между линиями вращательного спектра, где поглощением газа можно пренебречь.

Регулировка температуры при измерении спектров в температурном интервале от комнатной до 90 К осуществлялась с точностью $\pm 2^0$ изменением скорости потока холодного азота в теплообменнике, собранном на корпусе кюветы.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Измеренные спектры растворенных в полимерной матрице молекул NH_3 и HCl в координатах $k(\nu) = (np^{-1}) \ln(I_0/I)$, где n – число поверхностей, p – давление в атм., а I_0 и I – пропускание кювет сравнения и рабочей, приведенные к атмосферному давлению для одной поверхности, представлены на рис. 1 и 2. Здесь же в относительных единицах плотности для сравнения представлены чисто вращательные спектры поглощения молекул NH_3 и HCl в газовой фазе.

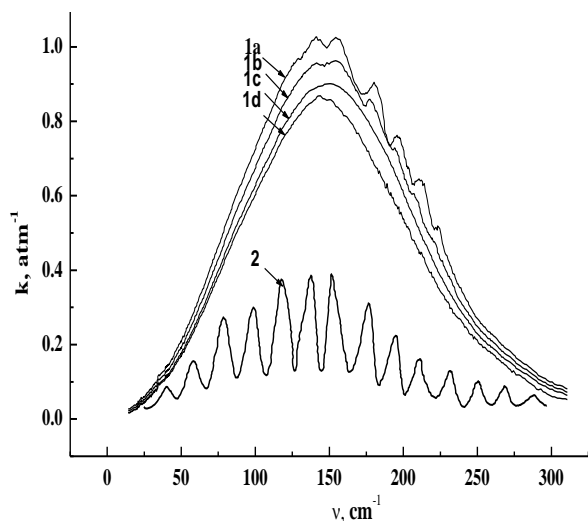


Рис. 1. Спектр поглощения аммиака:
 1 – растворенного в ПП при 293 К (1a); 260 К (1b); 240 К (1c) и 200 К (1d)
 2 – в газовой фазе при 293 К (в отн. ед. оптической плотности)

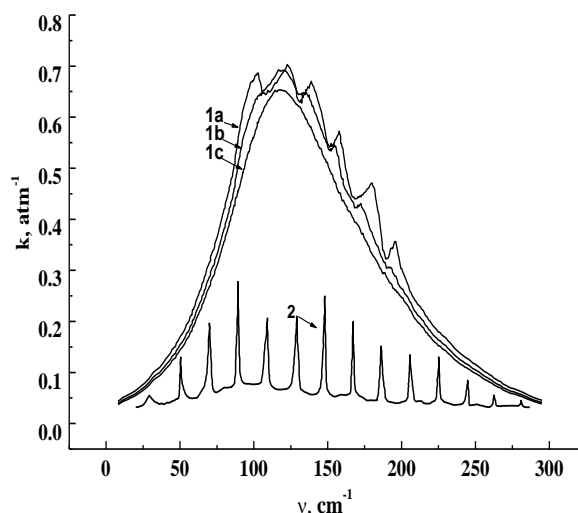


Рис.2. Спектр поглощения хлористого водорода:
 1 – растворенного в ПВХ при 293 К (1a); 220 К (1b) и 185 К (1c),
 2 – в газовой фазе при 293 К (в отн. ед. оптической плотности)

Видно, что частоты разрешенной структуры ДИК спектров NH_3 и HCl , растворенных в полимере, совпадают с частотами линий вращательного спектра этих молекул в газовой фазе. А сама зарегистрированная полоса по форме и расположению напоминает вращательную ветвь с сильно размытой структурой. Эти остатки вращательной структуры в спектрах доказывают сохранение квантованного вращения части молекул NH_3 и HCl при переходе из газовой фазы в полимерную матрицу и подтверждают вращательно-либрационное происхождение представленных на рис. 1 и 2 полос. Значительная интенсивность этих полос указывает на большое количество внедрившихся в полимер молекул газа. Оценки, основанные на расчете интегральной интенсивности вращательного спектра, показывают, что одна поверхность полимера содержит несколько сотен молекулярных слоев с плотной упаковкой, т. е. аммиак и хлористый водород действительно растворяются в полимерных пластинках, а не адсорбируются на их поверхности.

Полученные данные указывают на малую величину возмущения вращательного движения молекул NH_3 и HCl в изученных полимерах при комнатной температуре. С понижением температуры контура обнаруженных в настоящей работе полос претерпевают существенные изменения, обусловленные изменением не только межмолекулярных взаимодействий, но и молекулярной динамики молекул газа и макромолекул матрицы. Размывается тонкая структура полосы, свидетельствующая о постепенном замедлении а затем полном прекращении вращательного движения

растворенных в полимере молекул газа при температурах ниже $T_g \approx 240\text{K}$ для NH_3 и $T_g \approx 190\text{K}$ для HCl . При этих температурах существенно суженная полоса характеризует лишь ограниченные крутильные колебания (либрацию) растворенных в полимере молекул.

Графики рис. 3 и 4 показывают, как изменяется интегральная интенсивность полос с температурой. Видно, что зависимость $A(T)$ не является монотонной, но свидетельствует о перестройках в системе «газ + полимер» при определенных, связанных с релаксационными явлениями, характеристических температурах. Действительно, метод широкодиапазонной $10^{-3} - 10^{12}$ Гц диэлектрической спектроскопии [4] и другие спектроскопические методы (ДМС, ЯМР, ЭСХА) [1; 5] фиксируют релаксационные переходы при 30, 120, 190 и 270 К в ПП и при 20–30, 145–170, 190–210 и $\sim 270\text{K}$ в ПВХ.

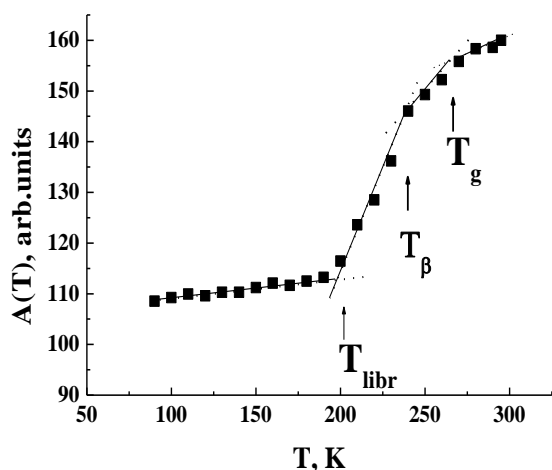


Рис. 3. Температурная зависимость интегральной интенсивности вращательно-либрационной полосы поглощения в длинноволновом ИК-спектре аммиака, растворенного в ПП

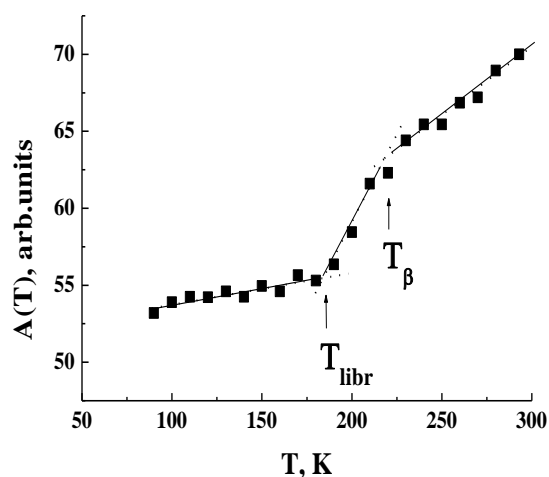


Рис. 4. Температурная зависимость интегральной интенсивности вращательно-либрационной полосы поглощения в длинноволновом ИК-спектре HCl , растворенного в ПВХ

Для идентификации наблюдаемых переходов в нашем случае следует соотнести активационный объем растворенной молекулы (зонда) со свободным активационным объемом кинетической единицы, замороженной при температуре перехода. Последний при $T < T_g$ является суммой свободного объема, обусловленного неравновесной структурой стеклообразной полимерной матрицы и свободного объема, который формируется локальной подвижностью различных атомных групп и фрагментов полимерных цепей и, значит, определяется размерами этих фрагментов. Когда в охлаждаемой системе свободный объем (и размер) какого-либо фрагмента макромолекулы становится соизмеримым со свободным объемом (и размером) зонда, его подвижность оказывается ограниченной, при-

водя к температурно-индуцированным изменениям спектральных параметров полосы поглощения. Таким образом, зная объем зонда (здесь порядка 20 \AA^3), можно определить молекулярную группу или фрагмент цепи, которые участвовали в релаксационном переходе при данной температуре.

График зависимости $A(T)$ (рис. 4) фиксирует два таких перехода в ПВХ. Один из них при 220К (т.е. ниже T_g) очевидно связан с локальной конформационной подвижностью цепей этого полимера: локальным β -переходом в местах менее плотной упаковки [6]. Такой переход состоит в поворотном движении звеньев корреляционного участка цепи (статистического сегмента) при участии однобарьерного $T \leftrightarrow G$ перехода [7]. И хотя свободный объем нанополости, необходимой для β -релаксации ($v_\beta \sim 1 \text{ nm}^3$) со статсегментом в качестве кинетической единицы движения, значительно превосходит ван-дер-вальсов объем зонда в системе «ПВХ + HCl», тем не менее её замораживание при T_β заметно (рис. 2) затормаживает вращение молекул, растворенных в полимере.

В этой чувствительности вращательных спектров к влиянию межмолекулярных сил, определяемых электрическими и оптическими параметрами взаимодействующих молекул, главное преимущество предложенной в настоящей работе методики над методом колебательно-конформационных зондов. Газоподобное вращательное состояние молекулы (угловая скорость, продолжительность вращения и заселенность её вращательного уровня) определяется не только размерами ($r_{\text{эфф}}$) молекулы, но также моментом инерции ($I = Mr_{\text{эфф}}^2$), и спецификой межмолекулярного взаимодействия, определяющего высоту барьера для вращения, которое в системе «ПВХ+HCl» можно квалифицировать как водородную связь [8; 9].

Второй переход в системе «ПВХ+HCl» при $T \approx 190\text{K}$, начиная с которой полоса поглощения полностью утрачивает свою дискретную структуру, безусловно вызван тем, что при этой температуре кинетическая энергия вращения молекул HCl ($kT = 127 \text{ cm}^{-1}$) становится сравнимой с потенциальным барьером, препятствующим её вращению ($W_0 = 120 \text{ cm}^{-1}$ [9]). И теперь из инерциального оно сводится главным образом к ограниченным качаниям (либрации) внутри квазистационарных потенциальных минимумов.

Поскольку тормозящий потенциал имеет ориентационную природу, т.е. зависит от ориентации молекул зонда по отношению к «стенкам» матрицы, можно предположить что переориентационное движение мономерных звеньев ПВХ к этому моменту ещё не заморожено. Такие перескоки через барьер, очевидно, прекратятся при температуре δ -перехода в ПВХ ($T_\delta \sim 20\text{--}30 \text{ K}$ [5]), которая, к сожалению, лежит за пределами использованного температурного интервала.

Для другой изученной системы «ПП+NH₃» зависимость $A(T)$ (рис. 3) нарушает свой монотонный ход при 260, 240 и 200 К. Поскольку, как и в

предыдущем случае, макромолекулы матрицы в этой системе не имеют крупных боковых заместителей в основной цепи, а приписываемая подвижности монозвеньев и СНЗ групп ПП, имеющих ван-дер-ваальсовы объемы, близкие к таковым молекул аммиака, δ -релаксация, проявляется лишь при $T_\delta \approx 30\text{K}$, можно полагать, что найденные характеристические температуры отражают релаксационные процессы, связанные с подвижностью одного или нескольких фрагментов (сегментов) основной цепи.

Так, излом при $T = 260\text{ K}$ может быть связан со стеклованием ПП ($T_g \approx -10^\circ\text{C}$), т.е. с α - переходом, состоящем в межмолекулярно кооперированном движении соседних кинетических единиц (сегментов), имеющих согласно представлениям развитым в [7] длину, близкую к статсегменту макромолекул ПП.

Как видно из рис. 1, молекулы аммиака в этих условиях ещё сохраняют свое свободное вращение. Однако начиная с температур, близких к $T \approx 240\text{ K}$, вращательная структура ДИК-спектра системы «ПП+NH₃» заметно размывается; происходит прогрессирующее исчезновение линий, отвечающих переходам с самых нижних вращательных уровней. Возможное объяснение наблюдаемых в спектрах изменений может быть связано с конденсацией молекул аммиака ($T_{кр} \sim -34^\circ\text{C}$), сопровождающейся переходом от незначительно возмущенного инерциального вращения молекул NH₃ к их переориентации при помощи беспорядочных поворотов на небольшие углы (вращательная диффузия по Френкелю [10]).

Дальнейшее понижение температуры приводит к заметному упрощению формы контура полосы поглощения. При $T \approx 200\text{ K}$ её параметры уже полностью соответствуют параметрам либрационной полосы в спектре жидкого аммиака, контур которой на значительном протяжении удовлетворительно описывается дисперсионной кривой [11]. Такие изменения могут быть истолкованы как следствие смены вращательной диффузии ограниченными крутильными колебаниями молекул NH₃, растворенных в ПП. Вызваны они тем, что именно при $T_\beta = 200\text{ K}$ прекращаются конформационные перестроения в полимерной матрице, т.е. подавляется квазинезависимое сегментальное движение макромолекул по механизму β - релаксации [7]. Иными словами замораживается свободный объём, обеспечивающий поворотные-изомерные переходы в макромолекулах за счёт скручивания корреляционного участка (сегмента) цепи и/или накопления в нём крутильно-колебательных смещений.

Ниже T_β сегментальная конформационная подвижность в цепях полностью исчезает: сохраняются только малоамплитудные мелкомасштабные процессы, подобные ожидаемой в ПП при 30 K δ -релаксации. Возможность конкретизации механизма этой релаксации в настоящей работе ограничена использованием жидкого азота в качестве хладагента, но можно ожидать ещё одного резкого (за счёт крыльев) уменьшения интегральной интенсивности полосы либрационного

поглощения в условиях, когда свободный объём, связанный с локальной подвижностью мономеров ПП, станет сравним с ван-дер-ваальсовым объёмом молекулы NH₃ и её подвижность ограничится лишь пределами потенциальной ямы, сформированной ближайшим окружением.

Итак, предложенный метод изучения вращательного движения молекул, растворённых в полимерной матрице, по их длинноволновым ИК- спектрам позволяет устанавливать природу релаксационных пере-строений в подобных системах, конкретизируя на молекулярном уровне ответственные за эти процессы кинетические единицы. Такой подход представляет также интерес в теоретическом и прикладном плане. В теоретическом плане насколько нам известно, вращательное движение молекул газа в полимерах практически не изучено, а в прикладном как метод изучения адсорбционных свойств и газопроницаемости полимерных материалов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Структурные исследования макромолекул спектроскопическими методами / под ред. А.Л. Бучаченко. М., 1980.
2. Fishman A.I., Guseva S.Yu., Remizov A.B. et al. // *Spectrochim. Acta*. 1986. V. 42A, No 11. P. 1247.
3. Рыжов В.А., Берштейн В.А. // *ФТТ*. 2008. Т.50. С. 1901.
4. Lunkenheimer P., Loidl A. *Broadband Dielectric Spectroscopy* / eds. F. Kremer, A. Schonhals. Springer, Berlin. 2002 (Chapter 5).
5. Sauer O. // *J. Polym. Sci.: Polym. Symp.* 1971. V. 2. P. 69.
6. Bershtein V.A., Ryzhov V.A. // *Adv. Polym. Sci.* 1994. V. 114. P. 43.
7. Берштейн В.А., Егоров В.М. Дифференциальная сканирующая калориметрия в физико-химии полимеров. Л., 1990. С. 255.
8. Steele W.A. // *Adv. Chem. Phys.*, 1976. V. 34. P. 1.
9. Спектроскопия взаимодействующих молекул / под ред. М.О. Буланина. Л., 1970. С. 85.
10. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. М., 1959.
11. Kindt J.T., Schmuttenmaer C.A. // *J. Chem. Phys.* 1997. V. 106. P. 4389.

УДК 541.64:53

В. Л. Фурер¹, А.Е. Вандюков², J.-P. Majoral³, А.-М. Caminade³,
В.И. Коваленко²

¹Казанский государственный архитектурно-строительный университет

²Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова

³Laboratoire de Chimie de Coordination, CNRS, France

ИНФРАКРАСНЫЕ СПЕКТРЫ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ ДЕНДРИМЕРОВ

На основании проведенного анализа ИК спектров серии из 12 поколений элементоорганических дендримеров установлены основные закономерности их структуры, которые определяются как строением ядра, повторяющегося звена и терминальной группы, так и их соотношением в молекуле дендримера данного поколения. Близкое сходство ИК спектров дендримеров поколений, начиная со второго и выше, являющихся аморфными веществами, свидетельствует о сходстве их молекулярного строения и формы молекул. Некоторые различия в колебательных спектрах дендримеров нулевого и первого поколений обусловлены различиями в их строении и кристаллическим состоянием образцов. ИК спектры дендримеров интерпретированы на основе анализа нормальных колебаний.

Дендримеры – новый тип соединений и перспективные материалы, изучаемые супрамолекулярной химией [1]. Молекулы дендримера имеют преимущественно трехмерное древовидное строение, исходящее из одного центра – ядра с ветвями. Размер таких молекул определяется номером поколения, т.е. длиной дендронов, которые состоят из одинакового числа повторяющихся звеньев и заканчиваются терминальными группами [1]. В соответствии с молекулярной топологией (повторяющиеся звенья, концевые группы, высокая молекулярная масса) дендримеры являются представителями полимерных соединений. Но в отличие от линейных полимеров дендримеры имеют древовидную трехмерную молекулярную структуру с точным числом повторяющихся звеньев и концевых групп, т.е. они являются монодисперсными соединениями. Молекулярная масса дендримеров экспоненциально возрастает в соответствии с номером их поколения. Так, дендримеры плавно переходят от типичных органических молекул (поколение 0 или 1) через олигомеры (поколения 2–5) к высокополимерам (высшие поколения).

В данной работе показана ценность ИК спектроскопии для характеристики элементоорганических дендримеров. Наша цель состояла в том, чтобы изучить связь между особенностями структуры этих соединений и их ИК спектрами. Мы опирались на спектральные данные по двенадцати поколениям элементоорганических дендримеров. Благодаря четко определенному молекулярному составу исследуемых элементосодержащих дендримеров и большому числу поколений ($G_0 - G_{11}$) (рис. 1) появляется возможность фиксировать изменения спектральных

характеристик серии дендримеров в ряду «молекула» – «олигомер» – «монодисперсная макромолекула» при увеличении размера молекулы (т.е. номера поколения).

Синтез и основные характеристики элементоорганических дендримеров описаны ранее [2]. Структура молекул серии поколений была следующая: трифункциональное ядро $S=P(-O)_3$, повторяющееся звено $-O-C_6H_4-CH=N-N(CH_3)-P(S)<$, концевыми группами были 4-оксибензальдегидные фрагменты $-O-C_6H_4-CHO$ (рис. 1). Изученные дендримеры представляют собой аморфные соединения, за исключением поколения G'_0 , которое имеет кристаллическую структуру.

ИК спектры в области $4000-100\text{ см}^{-1}$ получены на спектрометре IFS-113v («Bruker») с оптическим разрешением 4 см^{-1} и накоплением 128 сканов. Образцы для регистрации ИК спектров приготавливали в виде таблеток с KBr (растирали в ступке, а затем прессовали под давлением 120 кг/см^2).

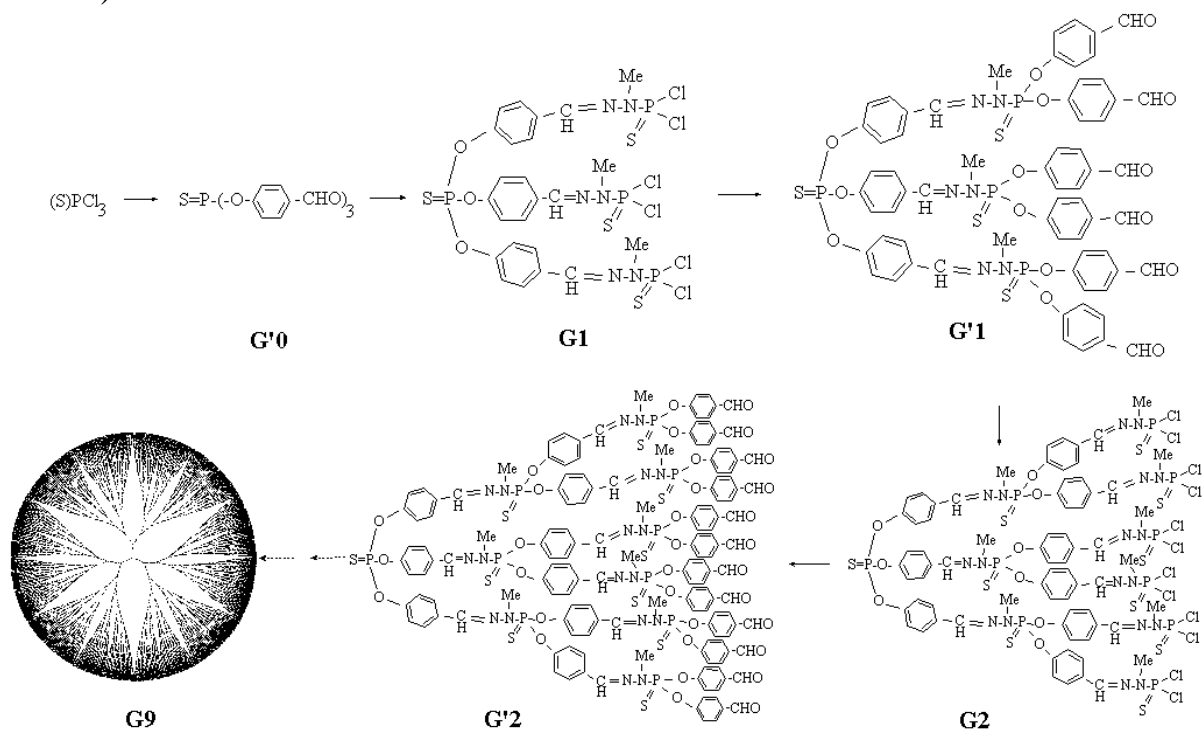


Рис.1. Схема роста числа поколений элементоорганических дендримеров

В отличие от линейного полимера молекула дендримера n -го поколения состоит из звеньев трех типов: ядра-инициатора (**C**), повторяющихся звеньев (**R**) и концевых групп (**T**). Функциональность молекулы-ядра **C** определяет число связей (c) и число дендронов соответственно. Повторяющееся звено **R** имеет число связей (r) для присоединения концевых групп **T**. Количество повторяющихся звеньев в дендримере поколения G'_n (где n – номер поколения): $R_n = c(r^n - 1/r - 1) \cdot R$, количество концевых групп: $T_n = cr^n \cdot T$.

Спектральную картину начальных поколений G'_0 , G'_1 , G'_2 определяют отношение T_n/R_n и ядро-инициатор. Для более высоких поколений вклад ядра-инициатора становится пренебрежимо малым и основную роль играет отношение T_n/R_n , которое стремится к постоянной величине, равной $r-1$. Для изученных дендримеров, когда $s=3$ и $r=2$ и номер поколения выше 3 отношение T_n/R_n стремится к 1. Поэтому наиболее сильные изменения в ИК спектрах дендримеров, очевидно, должны наблюдаться для первых поколений.

Другой важной отличительной особенностью молекул дендримеров является их однородность по молекулярной массе (монодисперсность). Фактически при синтезе дендримеров образуются соединения, молекулярная масса, число повторяющихся и концевых звеньев которых строго определены.

В данной работе исследованы ИК спектры серии поколений дендримеров G'_0 - G'_{11} . Интерпретация полос в ИК спектрах дендримеров методически сходна с интерпретацией ИК спектров сложных органических молекул. Однако в отличие от последних благодаря своему строению дендримеры дают уникальную возможность получения структурной информации, обычно недоступной в случае других молекулярных систем. Так как соотношение концевых групп и повторяющихся звеньев (T_n/R_n) строго определяется номером поколения, то в соответствии с этим ИК спектры первых поколений различаются по интенсивностям, а для более высоких поколений они становятся подобными (рис. 2). Действительно, ИК спектры поколений G'_n обнаруживают замечательное сходство (рис. 2) особенно для поколений выше G'_2 .

Отнесение полос выполнено на основе расчета потенциальной энергии [3; 4]. В интервале $3100-3000 \text{ см}^{-1}$ находятся характеристические полосы валентных колебаний C-H бензольного кольца (рис. 3). В области $3000-2500 \text{ см}^{-1}$ наблюдаются слабые полосы валентных колебаний групп CH_3 и CH . Сильная полоса линия 1701 см^{-1} отнесена к валентным колебаниям связей C=O альдегидной группы.

Сильный дублет около 1597 и 1586 см^{-1} связан с характеристическими колебаниями ν_{Ph} . Дублет ν_{Ph} по мере перехода к более высоким поколениям усложняется наложением валентных колебаний группы C=N повторяющихся звеньев.

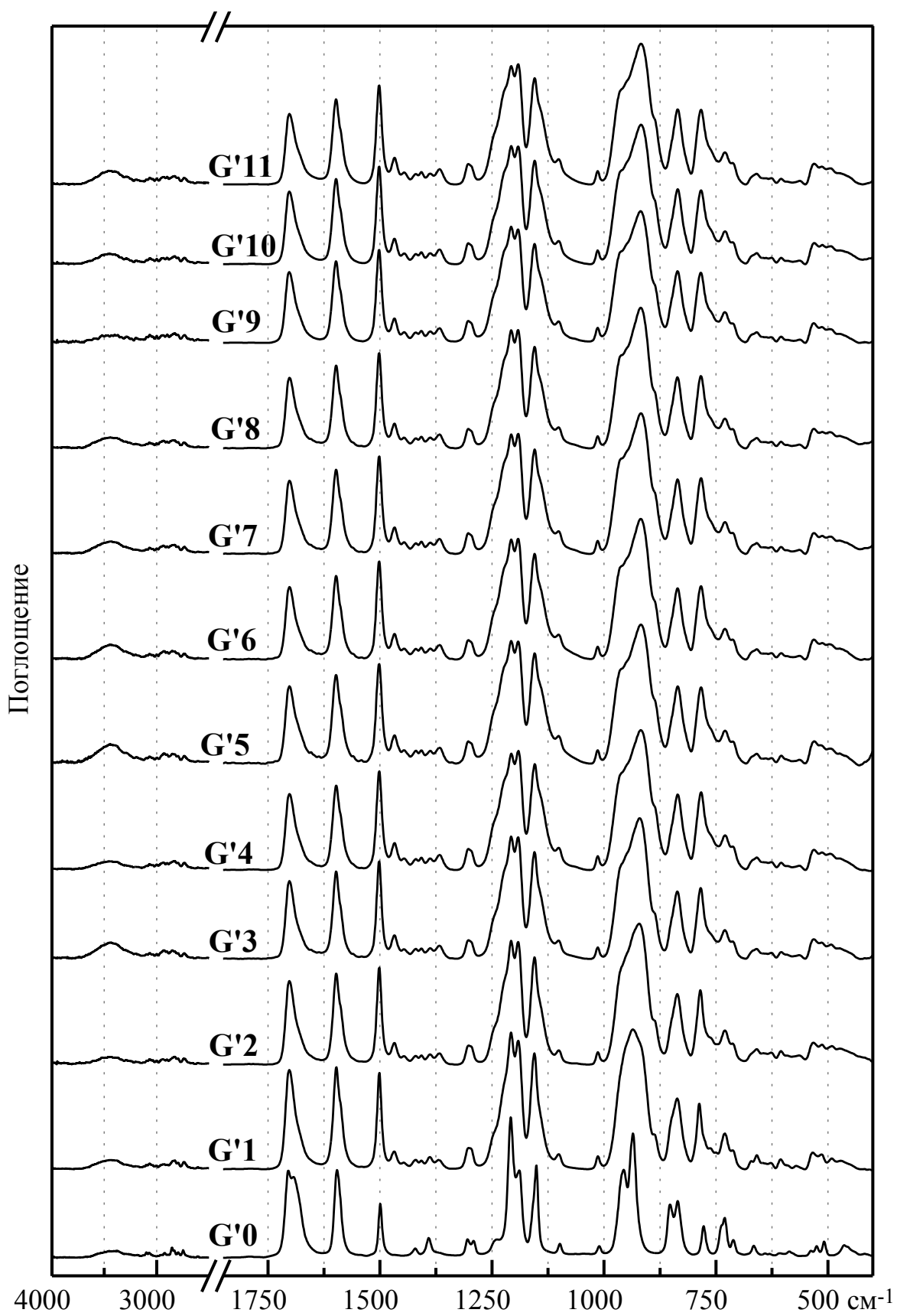


Рис. 2. Обзорные ИК спектры серии поколений G'_n элементоорганических дендримеров

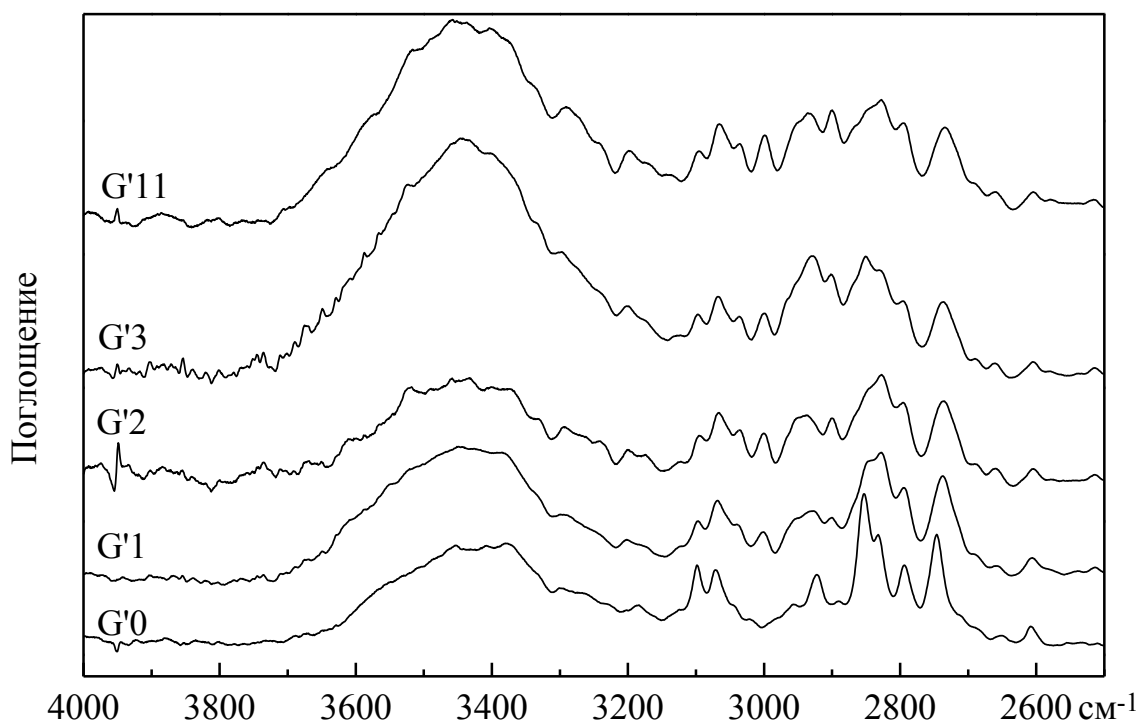


Рис. 3. ИК спектры серии поколений G'_n элементоорганических дендримеров в области валентных колебаний С-Н групп

Ниже располагается сильная полоса 1501 см^{-1} еще одного колебания пара-фениленовых циклов. Далее следует полоса 1468 см^{-1} деформационных колебаний метильной группы N-CH_3 . Эта полоса отсутствует в ИК спектре поколения G'_0 . Пики $1445, 1420\text{ см}^{-1}$ обусловлены другими колебаниями пара-фениленовых групп. Максимум 1389 см^{-1} принадлежит к деформационным колебаниям δCH при C=O . Аналогичный пик 1368 см^{-1} отнесен к деформационным колебаниям азометиновой группы (он отсутствует в спектре поколения G'_0 и появляется у последующих поколений). Еще одним аргументом в пользу этого предположения является перераспределение интенсивностей полос при 1389 и 1366 см^{-1} с ростом числа поколений. В ИК спектре G'_1 интенсивность 1389 см^{-1} выше, чем для 1366 см^{-1} ; в G'_2 обе интенсивности почти равны, а в последующих поколениях полоса 1366 см^{-1} гораздо сильнее 1389 см^{-1} .

Ряд полос поглощения в интервале $1400\text{--}900\text{ см}^{-1}$ ($1302, 1248, 1098, 1010\text{ см}^{-1}$) принадлежит плоскостным деформационным колебаниям CH ароматических фрагментов. Полосы 1207 и 1191 см^{-1} относятся к колебаниям $\nu\text{PO-Ph}$, а полосу 1155 см^{-1} следует связать с валентными колебаниями $\nu\text{C-Ph}$. Очень сильные полосы 956 и 935 см^{-1} характерны для валентных колебаний P-O-Ph группировок. В спектрах последующих поколений в этом же спектральном интервале проявляются антисимметричные колебания $\nu\text{P-N-N}$. Полосы поглощения средней интенсивности в области 840 см^{-1} являются типичным проявлением

внеплоскостных деформационных колебаний γCH пара-замещенного бензольного кольца.

Полоса средней интенсивности 783 см^{-1} , отсутствующая в ИК спектре \mathbf{G}'_0 , но появляющаяся в спектрах следующих поколений, может быть отнесена к $\nu\text{P}=\text{S}(\text{N})$ -группировке повторяющихся звеньев дендримеров. Слабая полоса 777 см^{-1} в \mathbf{G}'_0 , проявляющаяся в виде плеча в следующих поколениях, предположительно относится к сложным колебаниям с участием деформаций $\delta\text{C}=\text{O}$. Еще одно колебание с участием связи $\text{P}=\text{S}$ в группировке $\nu\text{P}=\text{S}(\text{O})$ ядра дендримера обнаруживается в виде полосы средней интенсивности при 730 см^{-1} .

Таким образом, структурные особенности дендримеров отражаются в их ИК спектрах. Известное соотношение концевых групп и повторяющихся звеньев дендримеров в серии поколений служит дополнительным критерием надежности интерпретации их ИК спектров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Newkome G.R., Moorefield C.N., Vogtle F. Dendritic molecules. VCH: Deerfield Beach, FL, 1996.
2. Majoral J.P., Caminade A.M., Maraval V. // Chem. Commun. 2002. P. 2929.
3. Furer V.L., Majoral J.P., Caminade A.M., Vandyukov A.E., Kovalenko V.I. // Vibrational Spectroscopy. 2006. V. 40. P. 155.
4. Furer V.L., Vandyukov A.E., Kovalenko, Majoral J.P., Caminade A.M. // Spectrochim. Acta, 2004. V. 60. P. 1649.

УДК 547.458.81

Н.Ш.Ашуров, С.М.Югай, Х.Э.Юнусов, А.А.Сарымсаков, С.Ш.Рашидова

Институт химии и физики полимеров Академии наук Республики Узбекистан

СТРУКТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОЛИМЕРМЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ НА ОСНОВЕ КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ С СЕРЕБРОМ

Исследованы физико-химические свойства и структура растворов, гидрогелей и пленок Na-КМЦ, содержащих стабилизированные наночастицы серебра и установлена зависимость между составом, структурой и свойствами полученных образцов. Предложен ряд перспективных соединений для создания эффективных биологически активных полимерных металлокомплексов.

Нанотехнология в последние годы стала одной из наиболее захватывающих областей знаний в физике, химии, биологии и других областях науки. Даже при небольшом содержании НЧ в матрице наблюдается резкое изменение целого ряда её свойств, в том числе прочностных, оптических, электрофизических, теплофизических и т.д.

В настоящее время имеется ряд работ по применению нанополимерных смесей в качестве целенаправленных носителей лекарственных веществ, красителей, катализаторов и технических приспособлений.

Установление взаимосвязи между условиями получения, структурой нанополимерных систем и их свойствами является одной из фундаментальных проблем в нанохимии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

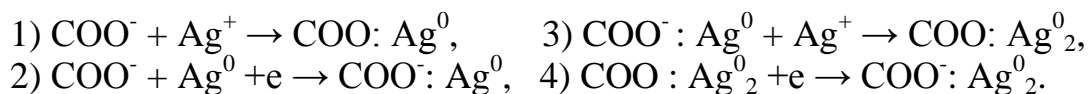
Состав и структуру исследовали методами УФ спектроскопии, рентгеноструктурного анализа, атомно-адсорбционной спектроскопией, электронной микроскопией, физико-механическими методами.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтезированные фотохимическим методом стабильные наночастицы по сравнению с коллоидными, полученными традиционным способом (химическое восстановление, высокочастотный электрический разряд, ультразвуковое диспергирование, конденсация паров металла), отличаются узким распределением по размеру частиц и высокой стабильностью при использовании в качестве матрицы растворов ионогенных полимеров.

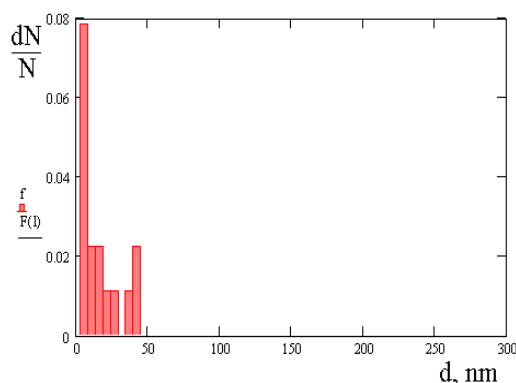
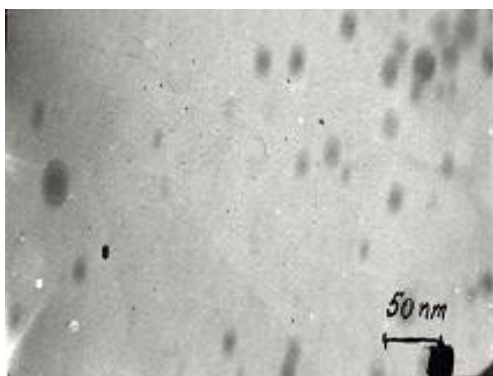
Проведено фотохимическое восстановление катионов серебра в водных растворах КМЦ. Анализируя спектроскопические данные наноконструктов на основе наночастиц серебра и Na-КМЦ, можно предположить следующий механизм формирования наночастиц в водных растворах КМЦ: отрицательный ион (COO^-) в карбоксиметильной группе

является ловушкой для положительно заряженного иона серебра. Тогда, последовательность реакции по механизму Мотта–Герни будет начинаться при УФ–облучении со второй стадии, а именно

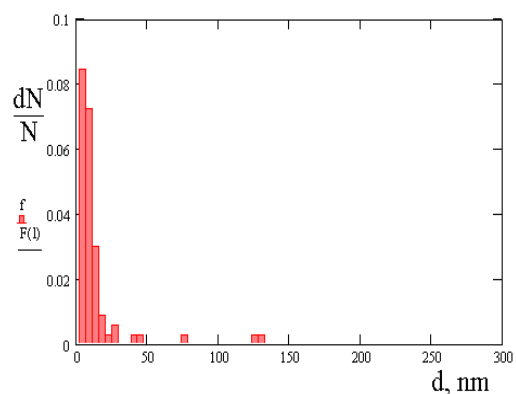
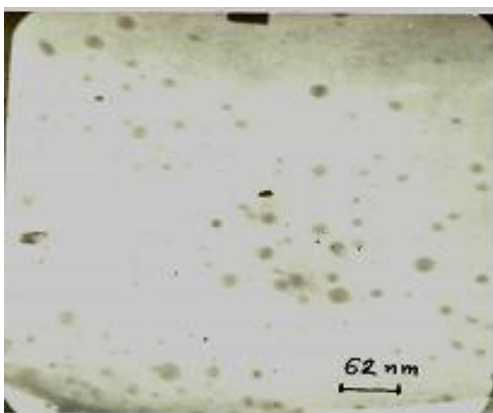


Таким образом, фотостимулированное образование наночастиц серебра в Na-КМЦ можно рассматривать как электронностимулированный атомный процесс, а его механизм можно представить на основе подхода Мотта–Герни к фотохимическому процессу.

Из-за отсутствия возможности прямого исследования гидрогелей методом электронной микроскопии из них были отлиты пленки, которые затем исследовались методом электронной микроскопии. Гидрогель $\text{Ag}^+\text{КМЦ}$ был получен из 2% раствора КМЦ и 0,01М раствора AgNO_3 при соотношении (100:3) по объему, из сформировавшегося гидрогеля после фотохимического восстановления ионов серебра были получены пленки. На поверхности пленок $\text{Ag}^0+\text{КМЦ}$ наблюдаются наночастицы серебра сферической и удлинённой формы размерами от 10 до 40 нм.. Также была исследована структура пленки, полученной из гидрогеля подвергнутой



а



б

Рис. 1. Микрофотографии пленок КМЦ, содержащие наночастицы серебра, полученные: при механическом перемещении (а); при использовании УЗ–диспергирования (б)

ультразвуковому диспергированию. На поверхности плёнки, полученной после ультразвукового диспергирования гидрогелей, наблюдаются мелкие и однородные наночастицы размером от 5 до 30 нм (рис. 1).

Было изучено влияние времени УФ-облучения на процесс формирования наночастиц серебра в гидрогелях КМЦ. Для выяснения состава и структуры наночастиц серебра в гидрогелях КМЦ были сняты их спектры поглощения, соответствующие различным временам облучения системы $\text{Ag}^+\text{КМЦ}^-$ при степени ионизации 1 (рН=12,0) и $Q_{\text{Ag}}=0,5$. Как видно из рис. 2, через 5 мин в спектре наблюдаются полоса с максимумом

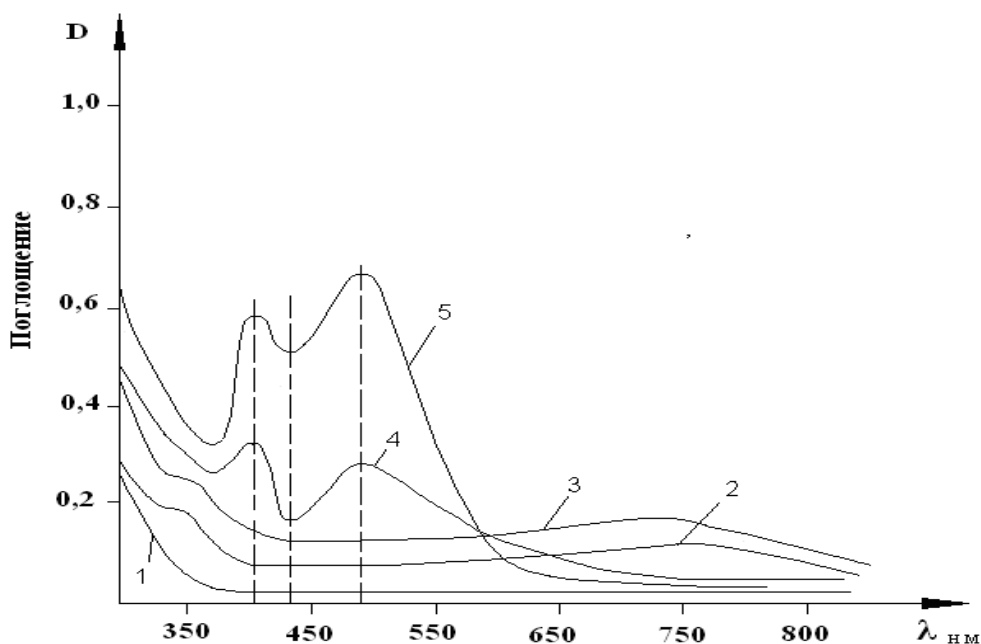


Рис. 2. Спектры поглощения фотохимически восстановленных образцов $\text{Ag}^+\text{КМЦ}^-$ ($Q_{\text{Ag}} = 0,5$, $a = 1,0$. Время УФ облучения 0(1); 5(2); 15(3); 30(4) и 60 мин(5): $[\text{NaКМЦ}] = 2 \cdot 10^{-4}\text{M}$; $[\text{AgNO}_3] = 1 \cdot 10^{-2}\text{M}$

при 750 нм и плечо в области 340-350 нм. С увеличением времени экспозиции интенсивность поглощения растет, достигая максимального значения при $\lambda=380$ нм через 15 минут, и длинноволновая полоса смещается к 780 нм. Дальнейшее облучение приводит к исчезновению полосы при 750 нм и появлению новых полос при 370 и 470 нм.

Полосу поглощения при 370 нм, видимо, можно отнести к крупным кластерам, а полосу при 470 нм – к наночастицам серебра, содержащим адсорбционный слой карбоксиметильных групп макромолекул $\text{Ag}^+\text{КМЦ}^-$.

Пересечение кривых спектров поглощения 2, 3, 4 и 5 при 590–620 нм можно объяснить тем, что по истечении 15 мин завершается фотовосстановление катионов Ag^+ и дальнейший рост наночастиц идет за счет слияния кластеров. Установлено, что увеличение содержания серебра в системе в диапазоне $0,05 \leq Q_{\text{Ag}} \leq 0,5$, т.е. во всей области кооперативного связывания, приводит лишь к практически линейному росту интенсивностей обеих полос при 340 и 750 нм, что указывает на одновременное повышение концентрации как кластеров, так и наночастиц.

Образование наностержней длиной 230–700 нм и толщиной 40–70 нм на ПЭМ снимках (рис. 3, г.) можно объяснить агрегацией наночастиц серебра в растворе при УФ облучении $\text{Ag}^+\text{КМЦ}$ в слабокислой среде, что обусловлено снижением концентрации карбоксилат анионов, содержащих ионносвязанное серебро, выполняющих функцию «нанореактора», где протекает восстановление и кластеризация серебра Ag^0 . Видимо, восстановление ионов серебра вне «нанореакторов» способствует формированию наночастиц, которые при увеличении времени экспозиции формируют наностержни.

Таким образом, размер и форма наночастиц серебра, образующихся при УФ восстановлении катионов серебра в водных растворах Na-КМЦ , зависят от сродства макромолекул к катионам Ag^+ , определяющего равновесный состав исходной реакционной смеси. В присутствии макроанионов Na-КМЦ , эффективно связывающих катионы Ag^+ , УФ восстановление приводит к последовательному формированию кластеров и наночастиц серебра в зависимости от концентрации катионов серебра.

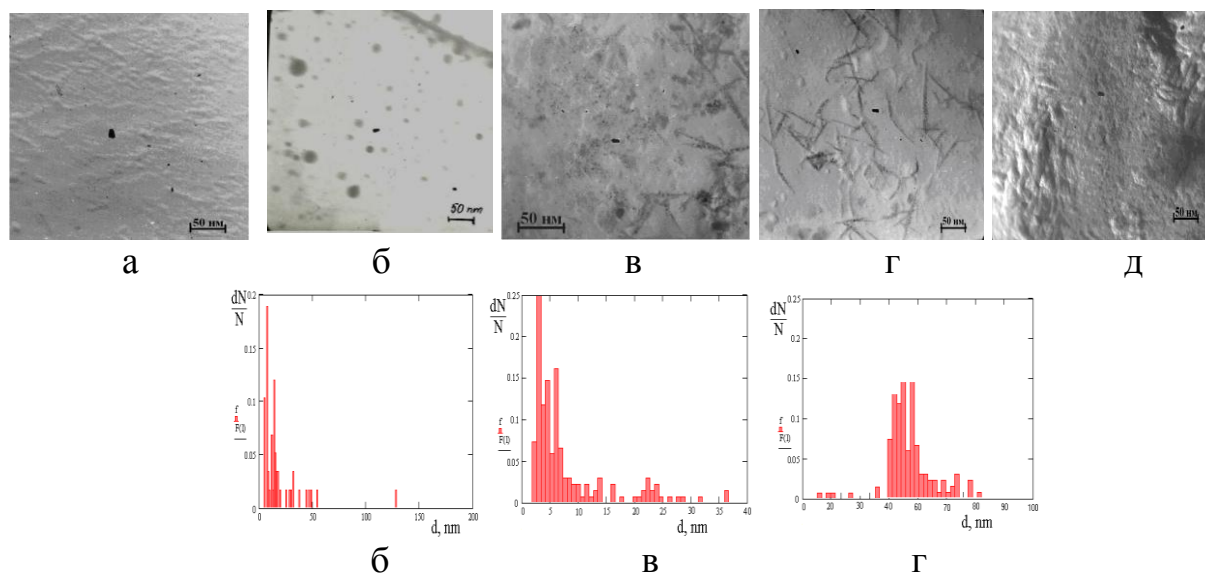


Рис. 3. Микрофотографии пленок КМЦ, содержащих наночастицы серебра, полученных в результате 0(1); 5(2); 15(3); 30(4) и 60 мин(5): фотооблучения комплекса $\text{Ag}^+\text{КМЦ}$

Выявлено влияние концентрации ионов серебра на формирование наночастиц в гидрогелях КМЦ. При УФ-облучении растворов Na-КМЦ , с ионами серебра образовались довольно устойчивые коллоидные системы бледно-желтого цвета, содержащие, судя по наличию и положению максимума около 400 нм в оптических спектрах поглощения, наночастицы серебра сферической формы, которые не наблюдаются в случае чистого раствора Na-КМЦ и $\text{Ag}^+\text{КМЦ}$ рис. 4 (кривые 2–3).

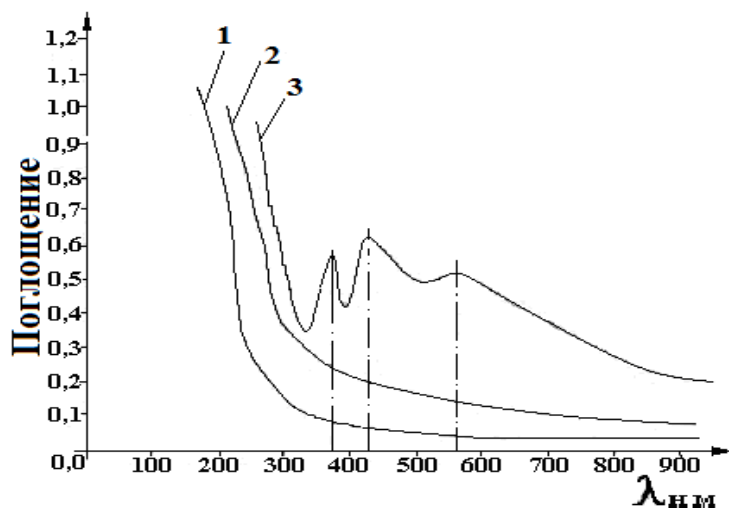


Рис. 4. Спектры поглощения фотохимически восстановленных образцов $\text{KMЦ}\cdot\text{Ag}^+$. Время УФ облучения 30 мин. $[\text{Na-KMЦ}] = 2 \cdot 10^{-4} \text{M}$; $[\text{AgNO}_3] = 1 \cdot 10^{-1} \text{M}$.
1) Na-KMЦ 2) $\text{Ag}^+ \text{KMЦ}$ 3) $\text{KMЦ}\cdot\text{Ag}^0$

Как видно из спектров поглощения коллоидных растворов серебра максимум оптической плотности, в зависимости от глубины восстановления серебра, находится в области 375–425 нм. Вследствие укрупнения частиц при коагуляции, максимум плазменного резонанса смещается в красную область спектра. Красное смещение плазменного резонанса с увеличением размера наночастиц, является известной закономерностью. При изучении влияния концентрации исходного раствора AgNO_3 в интервале $0,001 \div 0,1 \text{ M}$ установлено, что с ростом концентрации происходит увеличение оптической плотности и максимума поглощения при 425 нм (рис. 5).

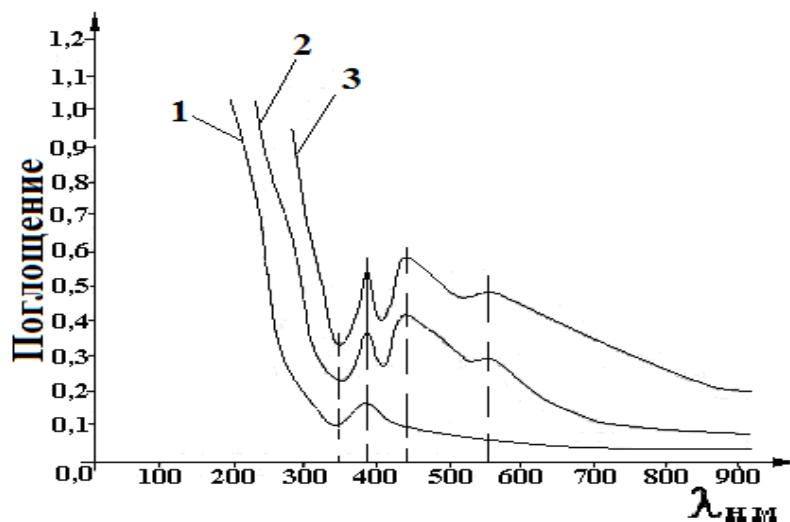


Рис. 5. Спектры поглощения фотохимически восстановленных образцов $\text{Ag}^+\text{KMЦ}$. Время УФ облучения 30 мин $[\text{Na-KMЦ}] = 2\%$;
1) $[\text{AgNO}_3] = 1 \cdot 10^{-3} \text{M}$;
2) $[\text{AgNO}_3] = 1 \cdot 10^{-2} \text{M}$;
3) $[\text{AgNO}_3] = 1 \cdot 10^{-1} \text{M}$

Для подтверждения выдвигаемых предположений были проведены электроно-микроскопические исследования образцов металлокомплексов KMЦ , содержащих наночастицы серебра (рис. 6).

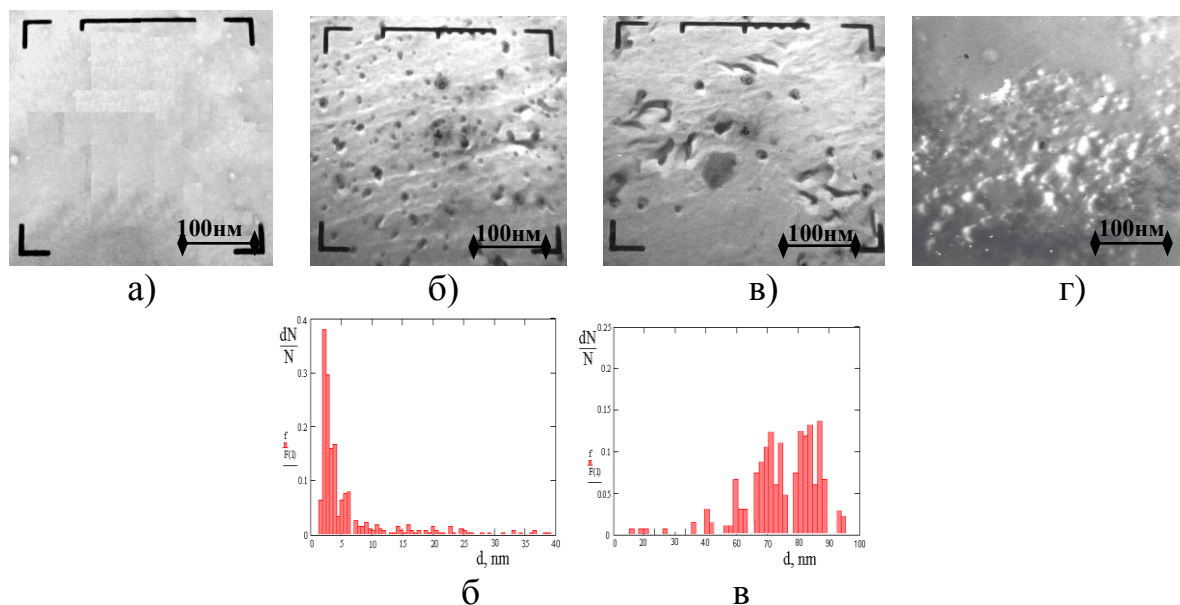


Рис.6. Микрофотографии пленок КМЦ, содержащие наночастицы серебра: а – пленка из чистой Na-КМЦ ; б – КМЦ с сферической структурой наночастиц серебра; в – КМЦ, содержащий стержневидные наночастицы серебра; г – КМЦ, содержащий агломераты наночастиц серебра.

При низких концентрациях AgNO_3 образуются сферические наночастицы серебра (рис. 6, б) с размерами 10–30 нм. С увеличением концентрации ионов серебра наночастицы приобретают стержневидную форму (рис. 6, в), образуя нанокластеры с размерами 60–90 нм.

При исследовании гидрогелей, содержащих ионы серебра, установлено, что они проявляют бактерицидную активность против *Staphylococcus epidermidis* на 30% выше, чем в случае азотнокислого серебра аналогичной концентрации, а в случае грибов *Candida albicans* не проявляют бактерицидную активность, что объясняется, видимо, ограничением подвижности и экранированием ионов серебра полимерной матрицей.

При исследовании гидрогелей КМЦ, содержащих наночастицы серебра, установлено, что они проявляют активность против штаммов *Staphylococcus epidermidis* в три раза выше, чем в случае водного раствора азотнокислого серебра, а также проявляют высокую активность против грибов *Candida albicans*, о чем свидетельствует отсутствие в питательной среде роста грибов.

Таким образом, выявлены структурные особенности полимерметаллокомплексов на основе КМЦ с серебром, подобраны условия синтеза металлокомплексов КМЦ, выявлены условия формирования различных структур металлокомплексов. Выявлена принципиальная возможность получения наноструктур на основе КМЦ с серебром. Показано, что гидрогели, содержащие ионы серебра, обладают высокой бактерицидной активностью.

УДК 541.183.2.678

Е.С. Шаповал¹, В.В. Зуев²

¹Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики

²Институт высокомолекулярных соединений РАН

ПОЛИМЕРНЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИАМИДА 12, МОДИФИЦИРОВАННОГО НАНОЧАСТИЦАМИ НИКЕЛЯ

Разработан метод получения наноразмерных частиц никеля (средний диаметр частиц 20-30 нм), защищенных от окисления тонким слоем углеродного покрытия (1-2 нм). Методом полимеризации in situ получены полимерные композиты на основе матрицы полиамида 12, наполненные 0.1- 1 вес. % наноразмерными частицами никеля. Показано, что механические свойства полимерных композитов (модуль Юнга, предельная прочность) повышаются на 15-20% по сравнению с немодифицированным полиамидом 12, синтезированным по выбранной методике.

Изучение синтеза наноразмерных частиц металла представляет большой интерес, поскольку эти частицы могут использоваться для создания катализаторов, оптических, электронных и механических приборов, сред для записи магнитных воздействий, сверхпроводников, красителей, лекарств и т.д. [1]. Одно из важных направлений исследований – создание инженерных конструкционных материалов, которые могут быть использованы как датчики в различных сенсорных устройствах. Перспективным в этом направлении является получение полимерных композитных материалов, которые сочетают в себе такие свойства, как гибкость, легкая перерабатываемость, прозрачность. К достоинствам нанокompозитов относится и то, что они восприимчивы к электромагнитным воздействиям и обладают электропроводностью.

В качестве объекта исследований для получения наночастиц нами был выбран такой металл, как никель. Никель обладает высокой электропроводностью, является магнитным материалом. Известно, что никель легко получается в виде порошков при действии различных восстановителей в водных растворах [2]. Существуют самые разные методы, позволяющие получить наноразмерный порошок никеля, включая восстановление в водных растворах, золь-гель технику, термическое разложение никельорганических соединений, высокотемпературное вакуумное испарение и т.д. [3]. Однако общим недостатком получаемых этими методами наночастиц металлического никеля является неустойчивость к окислению (в первую очередь кислородом воздуха) из-за присущей нанообъектам большой удельной поверхности, что значительно ограничивает их применение. Эту проблему можно решить, создав защитную оболочку вокруг наночастицы (метод инкапсулирования). В качестве такой оболочки можно использовать карбонизированный углерод. Целью настоящей работы является создание метода синтеза наночастиц

никеля, покрытых защитным углеродным слоем, синтез и изучение механических свойств полимерных нанокомпозитов на основе полиамида 12 (ПА 12), модифицированного этими наполнителями.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве метода синтеза наночастиц никеля использовалось восстановление 0.02 н раствора хлорида никеля (II) эквинормальным раствором борогидрида натрия в присутствии олеиновой кислоты как сурфактанта при температуре 60°C. Выход металлического порошка, покрытого защитной пленкой олеиновой кислоты, составлял 25–30%. Этот порошок после промывки дистиллированной водой и сушки в вакууме пиролизовался при температуре 600°C в токе инертного газа (аргона). Конечный выход продукта составлял около 15%. Продукт был охарактеризован данными элементного анализа и электронной микроскопии.

Полимерные нанокомпозиты получали методом полимеризации *in situ* в соответствии с методом [4] после смешивания наполнителя и мономера. Модуль Юнга и предел прочности определяли на разрывной машине UTS 10 (UTStestsysteme, Германия) при сжатии для образцов цилиндрической формы диаметром 10мм и высотой 20мм в интервале нагрузок 0,1 Н до 20 кН при скорости сжатия 1мм/мин. Все измерения проводились для серий из не менее 5 образцов, полученных при разных синтезах нанокомпозитов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Наиболее доступным методом синтеза нанодисперсных порошков металлического никеля является восстановление водных растворов солей никеля борогидридом натрия, при этом реакция восстановления наиболее легко осуществляется в растворах с высоким значением рН (12–14), т.е. в щелочной среде [2]. В то же время необходимость создания защитной оболочки вокруг частиц наноникеля заставляет проводить реакцию при низких значениях рН (< 7), так как оптимальный путь создания защитной оболочки подразумевает использование таких сурфактантов, как длинноцепочечные органические кислоты, которые формируют гидрофобный слой вокруг металлической частицы, препятствуя тем самым ее дальнейшему росту (от наноразмеров) и коагуляции полученных частиц. В этих условиях реакция получения металлического никеля описывается уравнением



В соответствии с уравнением по мере протекания реакции кислотность среды возрастает, что приводит к сравнительно невысоким выходам продукта (~ 30%). Выделенные частицы подвергались пиролизу в токе инертного газа, что привело к получению наночастиц никеля размером 20–30 нм, покрытых углеродным слоем толщиной 1–2 нм (рис.1).

Углеродный слой представляет собой смесь графитизированного и аморфного углерода [5].

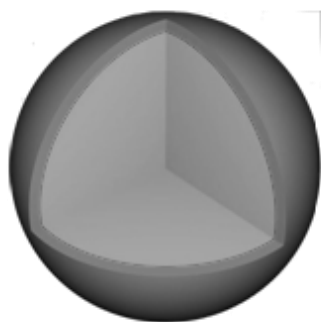


Рис.1 Наночастица никеля, покрытая защитной оболочкой

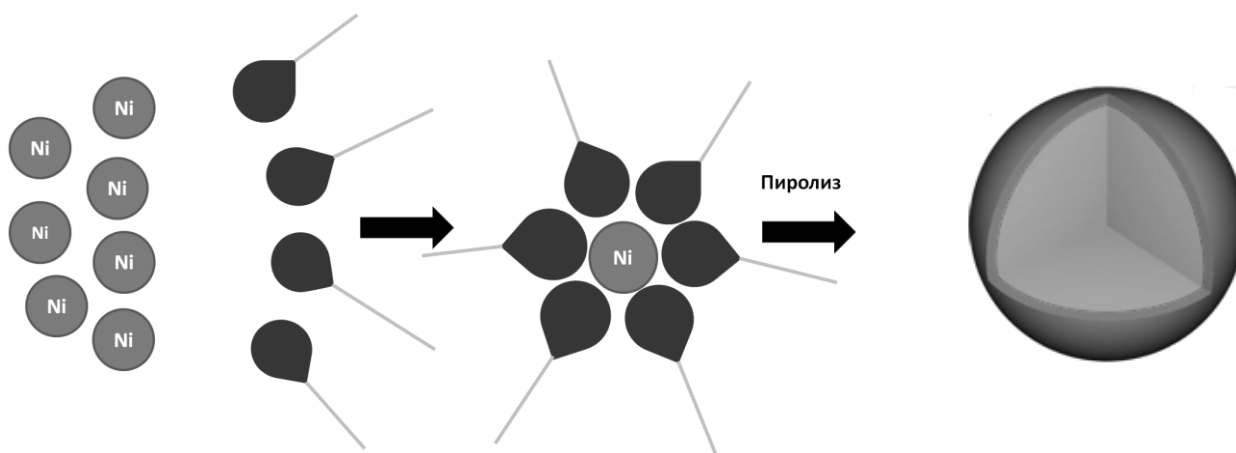


Рис.2 Схема получения наночастиц никеля

В качестве термопластичной матрицы нами был выбран ПА 12 как полимер, широко применяемый для изготовления различных деталей, включая подшипники скольжения. Оптимальным способом получения нанокомпозитов является полимеризация *in situ* [6], так как другие методы их создания связаны с труднопреодолимыми проблемами агрегации частиц наполнителя, что затрудняет их равномерное распределение в полимерной матрице. Наличие защитного углеродного слоя обеспечивает решение двух задач – улучшает совместимость наночастиц с полимерной матрицей и предохраняет частицы от разрушения в процессе синтеза (так как в качестве катализатора используется фосфорная кислота).

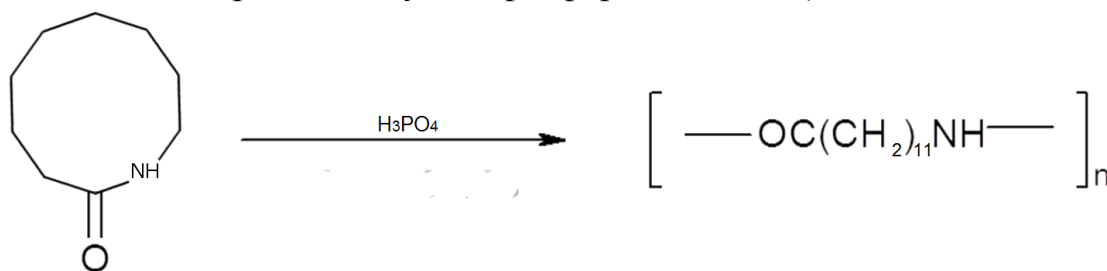


Рис.3 Схема получения полимерных нанокомпозитов

В результате, был получен набор полимерных композитов со степенями наполнения 0.1–1 мас. %. Нами были исследованы механические свойства полученных композитов. На рис.4 представлены кривые сжатия.

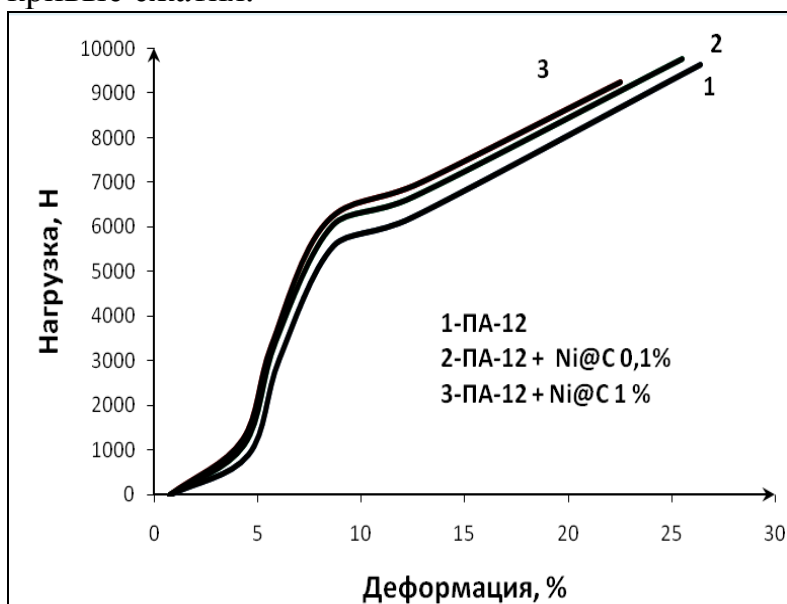


Рис.4. Кривые сжатия ненаполненного ПА-12 (1), содержащего 0.1 мас.% Ni@C и содержащего 1 мас.% Ni@C

Как видно из приведенных данных, введение наночастиц никеля приводит к заметному росту прочностных характеристик полимерных композитов. Это подтверждают и концентрационные зависимости прочностных характеристик (рис. 4–5).

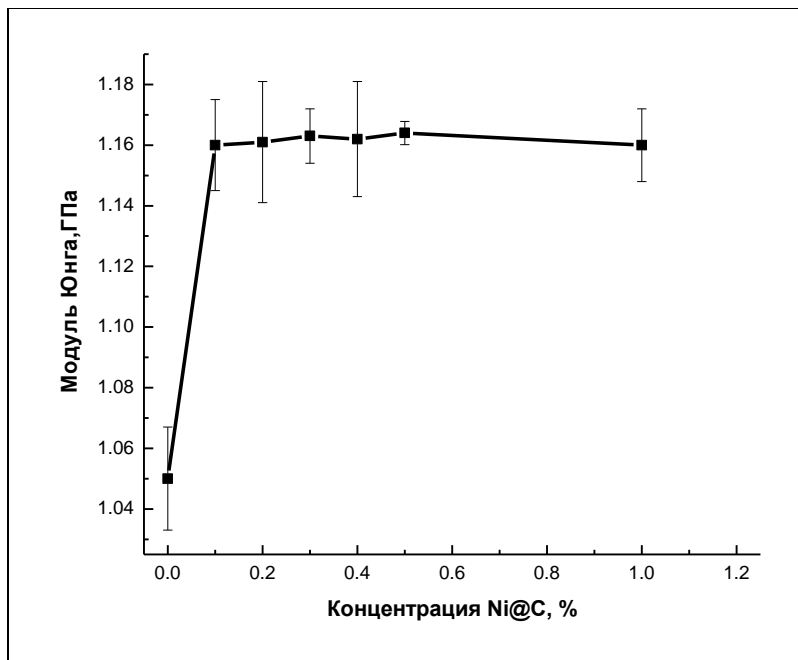


Рис.5. Зависимость модуля Юнга полимерных композитов от содержания Ni@C.

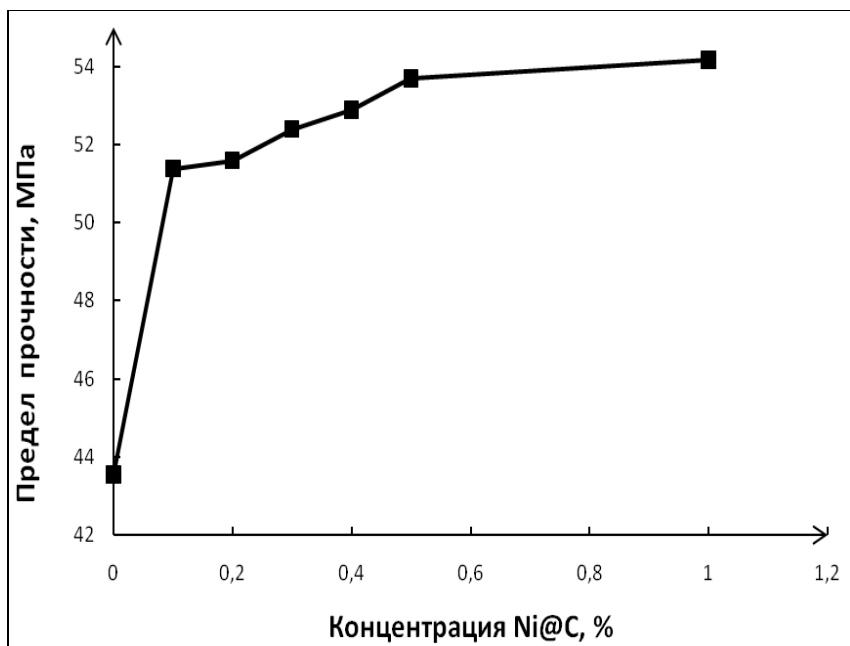


Рис.6. Зависимость предельной прочности полимерных композитов от содержания Ni@C

Как видно из приведенных графиков, введение наночастиц приводит к росту механических характеристик нанокомпозитов примерно на 15–20% по сравнению с ненаполненным полимером, синтезированным в аналогичных условиях. При этом степень усиления ПА 12 практически не зависит от концентрации. Аналогичный эффект наблюдался нами при получении нанокомпозитов на основе ПА 6, усиленных такими наночастицами, как фуллерен C₆₀ [7]. Таким образом, наличие поверхностного углеродного слоя приводит к тому, что поведение наночастиц одинакового размера при введении в полимерный материал оказывается одинаковым.

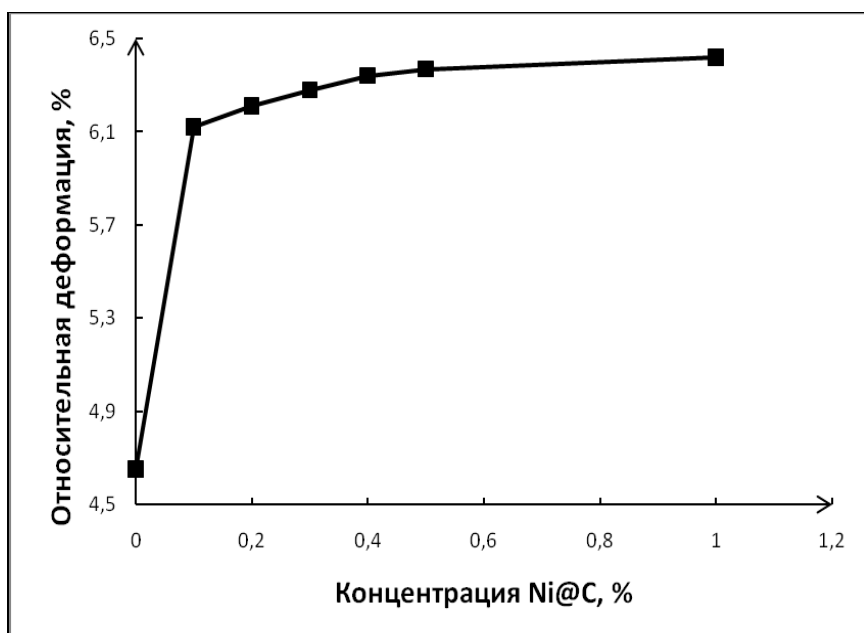


Рис. 7. Зависимость предельной деформации полимерных композитов от содержания Ni@C

Это свидетельствует о том, что поверхностный слой и размер полностью определяют действие наполнителей, что открывает широкие перспективы для выбранного метода модификации металлических частиц. Важным с экономической точки зрения является то, что даже при низких степенях наполнения достигается предельное усиление механических свойств. При этом следует отметить, что рост механических характеристик композитов не приводит к потере их пластических свойств (рис.6).

В результате выполненных исследований:

1. Разработан метод синтеза наночастиц никеля Ni@C (размер частиц 20–30 нм), покрытых защитным слоем углерода (толщина слоя 1–2 нм)
2. Получены нанокомпозиты на основе матрицы ПА – 12, усиленной наночастицами Ni@C со степенью наполнения 0.1 – 1 мас.% .
3. Показано, что введение наночастиц никеля приводит к росту механических характеристик (модуль Юнга, предельная прочность) композитов на 15–20 %.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Помогайло А.Д., Роземберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. М., 2000.
2. Свиридов В.В., Воробьева Т.Н., Гаевская Т.В., Степанова Л.И. Химическое осаждение металлов из водных растворов. Минск, 1987.
3. Chen D.-H., Wu S.-H.// Chem. Mater. 2000. V.12, N 4. P.1354.
4. Зуев В.В., Костромин С.В., Шлыков А.В.// Высокомолек. соед. 2010. Т.52А. № 5, С.815.
5. Jacob D.S, Genish I., Klein L., Gedanken A.//J. Phys. Chem. B. Lett. 2006. V.110, N 21. P.17711.
6. Schaefer D.W., Justice R.S. // Macromolecules.2007.V.40, N 24. P.8501.
7. Зуев В.В., Иванова Ю.Г. // Высокомолек. соед. 2011. Т.53 А, № 5. С.733.

А.А. Погудкина¹, И.Н. Межеумов¹, С.Д. Хижняк¹, А.И. Иванова¹,
Р.М. Гречишкин¹, В.П. Галицын², П.М. Пахомов¹

¹Тверской государственной университет

²НИИ синтетического волокна, г. Тверь

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДАВЛЕНИЯ НА ПРОЦЕСС КОМПАКТИЗАЦИИ РЕАКТОРНЫХ ПОРОШКОВ СВМПЭ

Методами сканирующей электронной микроскопии исследовано влияние приложенного давления на процесс компактизации реакторного порошка сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ). Установлено, что при комнатной температуре и давлении выше 30 МПа образуются устойчивые таблетки из реакторного порошка и происходит процесс его компактизации.

В последние годы внимание исследователей привлекает СВМПЭ, при переработке которого методом гель-технологии достигаются рекордные деформационно-прочностные показатели, близкие к теоретическим для отдельных макромолекул [1]. Однако очевидным недостатком данного метода является использование энергоемких и экологически небезопасных процессов получения высокопрочных армирующих волокон СВМПЭ, что существенно удорожает стоимость волокон и конструкционных материалов на его основе.

Развитием альтернативного подхода, основанного на сочетании нового поколения традиционных крупнотоннажных полимеров и нетрадиционных приемов их формования, является непрерывный способ получения высокомодульных высокопрочных нитей из СВМПЭ по безрастворному методу [2]. Основными проблемами в рассматриваемом способе формования СВМПЭ, требующими своего научного исследования, в настоящее время остаются: повышение эффективности процессов синтеза насцентных реакторных порошков, обладающих морфологией, необходимой для последующего формования высокоориентированных материалов [3]; успешное и непрерывное проведение всех основных стадий твердофазного формования реакторного порошка СВМПЭ (компактизация, монолитизация и последующая ориентационная вытяжка) [4].

Для формования волокон прямым путем из реакторных порошков решающее значение имеет их компактизация, которая предшествует последующим технологическим стадиям – монолитизации и ориентационному вытягиванию. Важную роль при этом играют величина приложенного давления, температура и время нахождения реакторного порошка под нагрузкой, которые оказывают существенное влияние на плотность и прочность компактируемого образца из реакторного порошка СВМПЭ.

Основной целью настоящей работы являлось изучение влияния величины приложенного давления при комнатной температуре на морфологию компактируемого реакторного порошка СВМПЭ и тем самым определение оптимальных условий его компактизации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования являлся реакторный порошок СВМПЭ со средневязкостной молекулярной массой $M_n 4,3 \times 10^6$ г/моль, синтезированный в Институте катализа им. Г.К. Борескова СО РАН с помощью титан-магниевого катализатора ТС-71. Следует отметить, что именно на этих реакторных порошках были получены наиболее высокие прочностные показатели ($\sigma=4$ ГПа) для волокон, перерабатываемых по методу гел-технологии [1; 5].

Компактизацию реакторного порошка осуществляли с помощью пресс-формы, используемой для приготовления таблеток вещества с КВг для записи ИК спектров. Реакторный порошок засыпали в пресс-форму и подвергали воздействию давления в диапазоне от 10,0 до 1200,0 МПа в течение 15 мин. При этом материал заполнял внутреннюю полость пресс-формы, принимая её конфигурацию. После отверждения материала таблетку извлекали с помощью выталкивателя. Далее измеряли толщину таблетки по центру и с краю с помощью индикатора часового типа (рис. 1) с точностью $\pm 0,01$ мм.



Рис.1. Индикатор часового типа

Морфологию полученных таблеток исследовали с помощью растрового электронного микроскопа «Jeol 6300 LV». Для предотвращения скапливания заряда на поверхности частиц последние помещали на специальные проводящие подложки и покрывали тонким слоем платины (не более 10 нм) путем катодного распыления. Для уменьшения деградирующего воздействия на полимерные образцы сканирующего электронного зонда исследования проводили при ускоряющем напряжении не более 5 кВ. Разрешающая способность микроскопа при таком напряжении составляла 5 нм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

1. Формование таблеток из реакторных порошков СВМПЭ. Формование таблеток путем прессования показало, что давление, при котором они не рассыпаются, составляет 11,6 МПа, а при давлении 17,4 МПа получают относительно устойчивые и прочные таблетки, дальнейшая работа с которыми не представляла сложности.

2. *Исследование размеров сформованных таблеток.* С помощью индикатора часового типа нами были получены данные о толщине сформованных таблеток по ее центру и краю. В таблице представлены результаты проведенных измерений.

Толщина таблеток по центру и краю в зависимости от давления, приложенного при формовании

Давление, МПа	Толщина по центру таблетки, мм	Толщина по краю таблетки, мм
15,0	6,70	6,68
17,4	4,90	4,88
23,2	4,95	4,80
29,0	5,00	4,95
34,8	4,24	4,20
40,6	4,34	4,30
46,4	4,50	4,49
52,2	4,30	4,40
60,0	4,35	4,34
290,0	4,51	4,47
590,0	4,50	4,48

Зависимость толщины таблетки от приложенного давления, при котором осуществляется процесс прессования реакторного порошка СВМПЭ, показана на рис. 2. Видно, что в интервале начальных значений давления (15,0 – 60,0 МПа) происходит существенное снижение толщины таблетки с ростом давления, при этом наблюдается большой разброс значений толщины как в центре, так и по краям таблетки – от 4,3 до 6,7 мм. Однако при дальнейшем увеличении давления от 60,0 до 590 МПа толщина таблетки практически не изменялась и находилась в узком интервале значений – от 4,3 до 4,5 мм.

Анализируя полученные данные, можно утверждать, что при низких значениях давления (<30 МПа) толщина таблеток существенно уменьшается за счет более плотного расположения исходных частиц реакторного порошка относительно друг друга и, возможно, за счет пластической деформации исходных сфероидных [б] частиц порошка. Дальнейший рост давления (выше 60 МПа) не ведет к заметному изменению свободного объема внутри таблетки и ее геометрических размеров, что обусловлено упругостью подвергнутых давлению частиц порошка и таблетки в целом. Поэтому можно считать, что процесс компактизации реакторного порошка СВМПЭ при комнатной температуре завершается при давлениях 30,0 – 60,0 МПа.

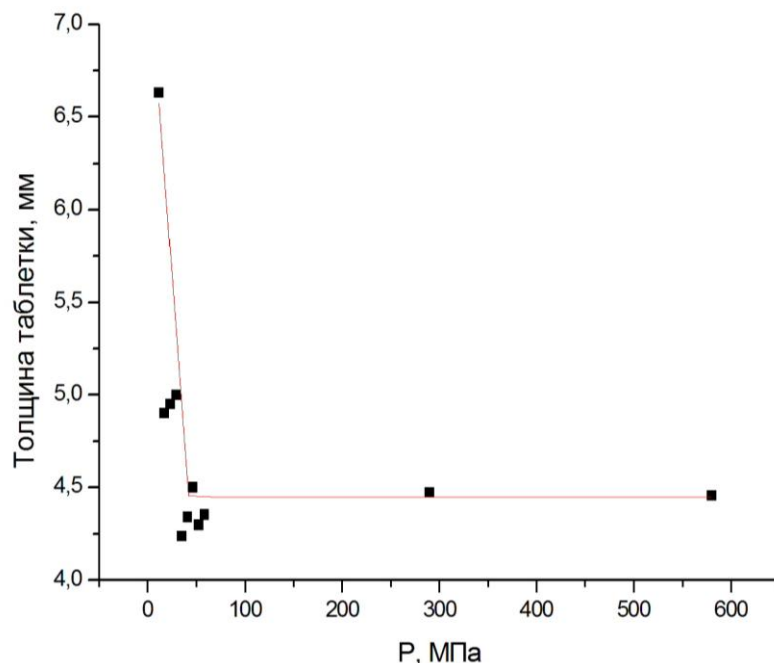


Рис. 2. Зависимость толщины в центре таблетки от приложенного давления. Время выдерживания таблетки под давлением при комнатной температуре – 15 мин

3. *Данные метода сканирующей электронной микроскопии.* Предположение об изменении морфологии таблеток под воздействием приложенного давления было проверено с помощью визуальных наблюдений методом сканирующей электронной микроскопии. На рис. 3. представлены микрофотографии реакторного СВМПЭ порошка, не подвергнутого воздействию давления. Видим, что исходные частицы порошка СВМПЭ объединены в агрегаты сферической формы со средним размером диаметра около 50–100 мкм. При этом агрегаты находятся на достаточно большом расстоянии друг от друга.

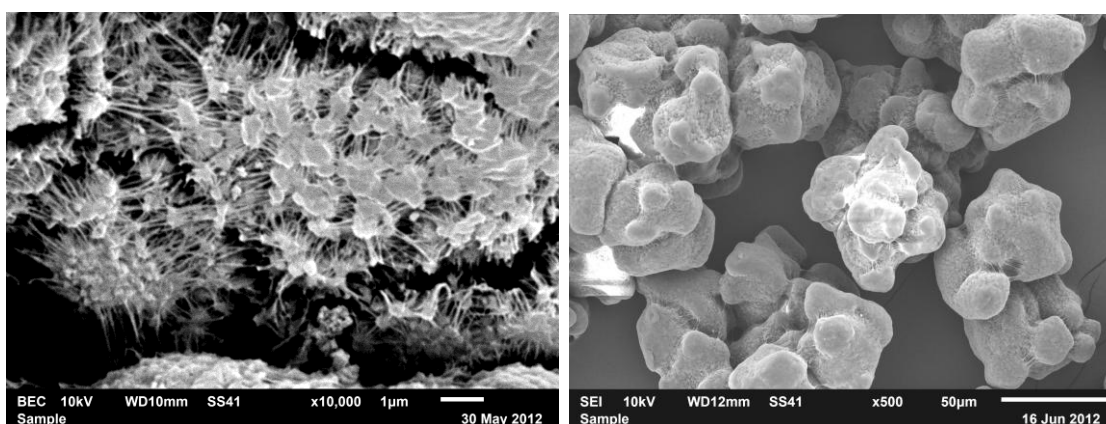
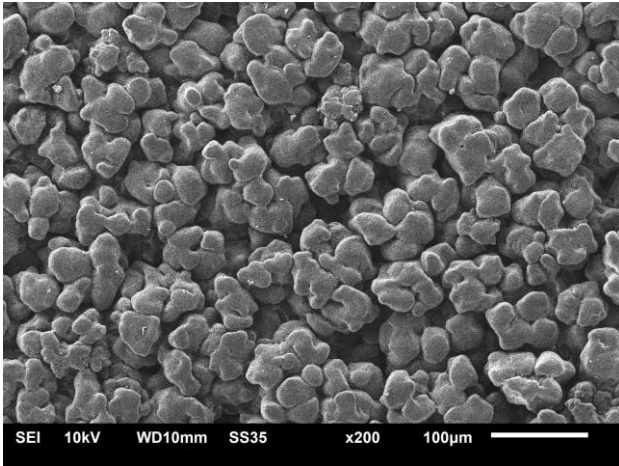


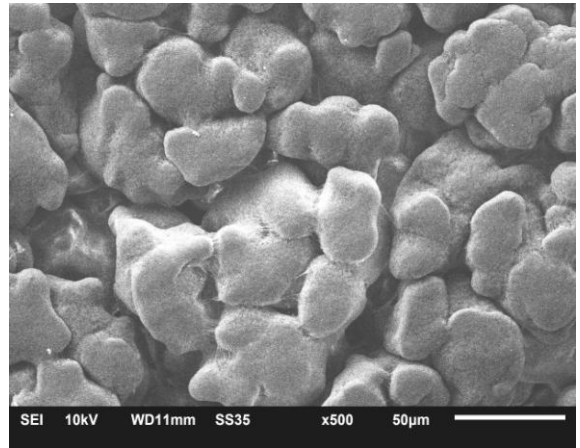
Рис. 3. СЭМ микрофотография порошка СВМПЭ, не подвергнутого воздействию давления при различном увеличении

При сдавливании реакторного порошка в пресс-форме образуются таблетки с более компактной морфологией (рис. 4). Эти фотографии демон-

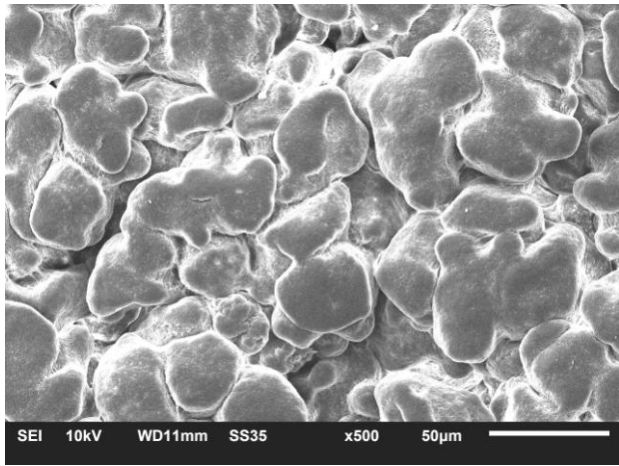
а



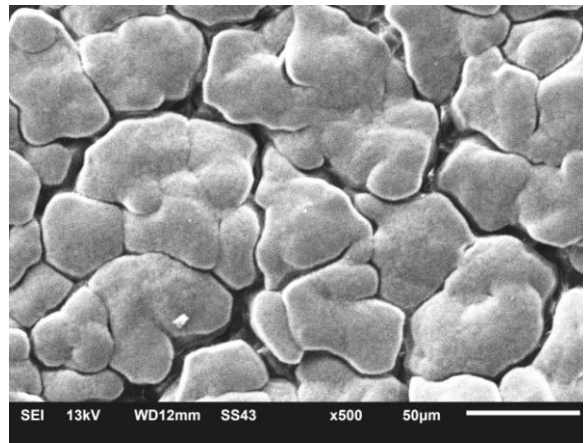
б



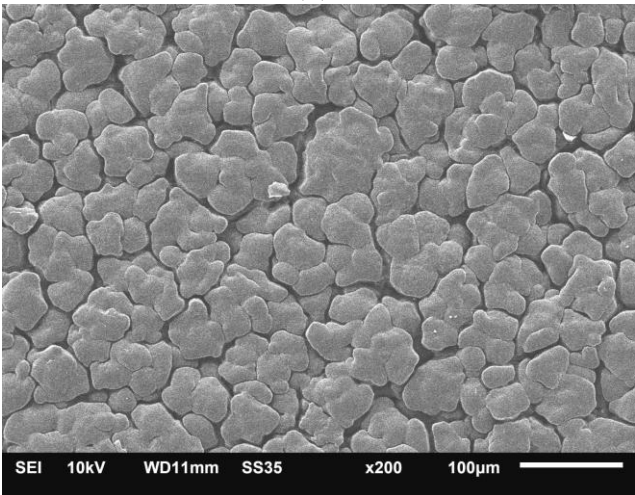
в



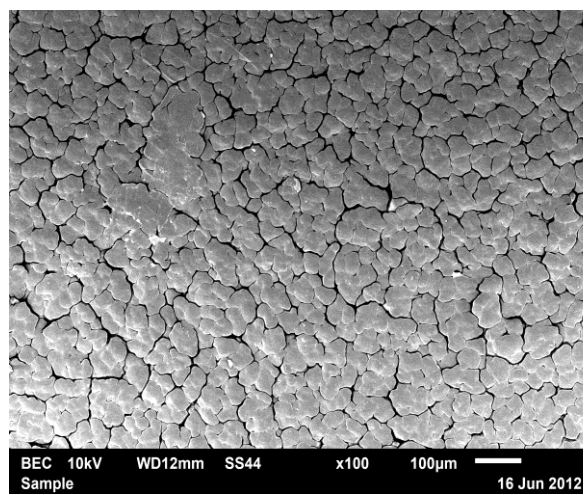
г



д



е



ж

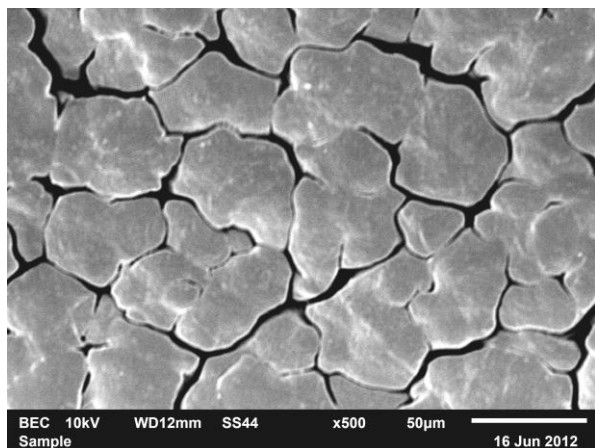


Рис. 4. СЭМ микрофотографии таблеток из реакторного порошка СВМПЭ, полученных при различных давлениях: 23 (а), 30 (б), 45 (в), 414 (г), 752 (д) и 1113 МПа (е и ж – различное увеличение)

стрируют, что с увеличением приложенного давления частицы порошка полимера входят в более тесный контакт друг с другом. Если при малых давлениях (рис. 4а-в) в таблетке наблюдается сравнительно большой свободный объем, то при больших давлениях (рис. 4г-ж) частицы порошка плотно соприкасаются друг с другом. При этом частицы порошка под давлением начинают деформироваться, приобретая плоскостную конфигурацию.

Таким образом, на первой стадии сжатия частицы порошка приходят в контакт друг с другом, в результате чего насыпная плотность порошка возрастает. При достижении достаточного количества контактов между частицами начинается их пластическая деформация (давление выше 30-60 МПа), что ведет к дальнейшей компактизации реакторного порошка.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках гос. задания ТвГУ на выполнение НИР «Разработка и освоение гель-технологий нового типа как основы создания сверхвысокопрочных волокон и лекарственных препаратов» (приказ №2596 от 3.11.2011 г.).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пахомов П.М., Галицын В.П., Хижняк С.Д., Чмель А.Е. Высокопрочные и высокомодульные полимерные волокна. Тверь, 2012.
2. Joо Y.L., Zhou H., Lee S.G., Song J.K. // J. Appl. Polym Sci. 2005. V.98. P.718.
3. Егоров В.М., Иванькова Е.М., Кулик В.Б. и др. // Высокомолек. соед. 2011. Т. 53 С, №7. С. 1246.
4. Озерин А.Н., Иванчев С.С., Чвалун С.Н. и др. // Высокомолек. соед. 2012. Т.54 А, № 12. С. 1731.
5. Галицын В.П. Дис. ... д-ра хим. наук. Тверь, 2012.
6. Ситникова В.Е., Котова А.А., Галицын В.П., Хижняк С.Д., Пахомов П.М. // Хим. волокна. 2012. № 6. С. 3.

УДК 678.023.03

С.В. Костромин, С.В. Бронников

Институт высокомолекулярных соединений РАН, г. Санкт-Петербург

ЭВОЛЮЦИЯ ЧАСТИЦ МИНОРНОЙ ФАЗЫ В СИСТЕМЕ ПОЛИЭТИЛЕН/СОПОЛИМЕР ЭТИЛЕНА С ПРОПИЛЕНОМ ПРИ СМЕШЕНИИ

Изучен процесс коалесценции частиц в смеси полиэтилен/сополимер этилена с пропиленом (80/20). Использование сканирующей электронной микроскопии и статистического анализа полученных микрофотографий позволило обнаружить два статистических ансамбля частиц минорной фазы: диспергированных и коалесцированных. Кинетика роста частиц минорной фазы в каждом ансамбле в процессе смешения описана с использованием принципов термодинамики необратимых процессов для двух режимов коалесценции: статического и динамического.

Изучение процессов формирования структуры смесей полимеров представляет большой практический интерес, в частности в случае применения несовместимых полимеров. Известно, что морфология такой смеси определяется двумя динамическими процессами: диспергированием и коалесценцией частиц минорной фазы. Стабильная структура образуется при достижении динамического равновесия между данными процессами, а наличие внешнего воздействия, например перемешивания, сдвигает равновесие, что в конечном счете влияет на средний размер частиц минорной фазы.

В настоящее время широко применяются полиэтилены, синтезированные с использованием металлоорганических катализаторов. Данные полиэтилены обладают узким молекулярно-массовым распределением и демонстрируют уникальные механические и реологические свойства. Тем не менее такие полимеры плохо перерабатываются ввиду высокой вязкости их расплавов, поэтому предлагается использовать их в смеси с другими эластомерами, например сополимером этилена и пропилена. Поскольку конечная структура смеси будет зависеть от режима смешения компонентов, возникает необходимость исследовать влияние процесса коалесценции на формирование частиц минорной фазы в смеси полиэтилена, полученного с использованием металлоорганического катализатора, и сополимера этилена с пропиленом.

Целью данной работы являлось исследование кинетики роста частиц минорной фазы в смеси полиэтилен/сополимер этилена с пропиленом в процессе их смешения в режимах статической и динамической коалесценции.

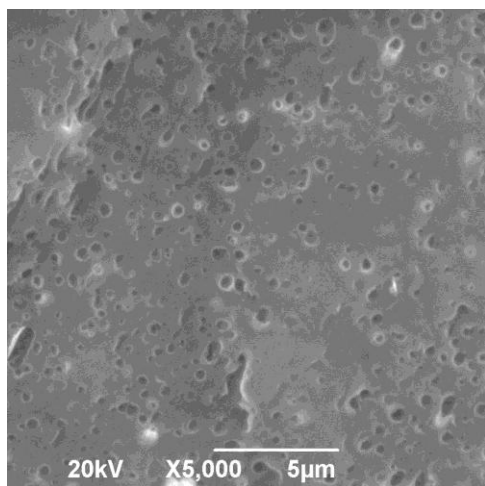
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изучали смесь полиэтилена (Mobil Oil Corp., США, плотность 0.918 г/см³) с сополимером этилена и пропилена (Mobil Oil Corp., США, плотность 0.861 г/см³) при соотношении компонентов 80/20. Смешение полимеров производили в вязкотекучем состоянии при температуре 180°С в закрытом экструзионном смесителе (SU-70 «Internal Mixer», КНР). Эволюцию капель минорной фазы изучали в двух режимах коалесценции: динамической и статической. В первом случае исходные компоненты перемешивали при скорости вращения шнека 36 об/мин; пробы смеси отбирали через определенные промежутки времени и охлаждали в жидком азоте, чтобы изготовить скол для исследования на электронном сканирующем микроскопе (6390 LV, JEOL JSM, Япония). Частицы минорной фазы на исследуемой поверхности образца вытравливали с помощью циклогексана при комнатной температуре. В режиме статической коалесценции частиц перемешивание компонентов производили с той же интенсивностью в течение 10 мин, после чего вращение шнека останавливали и производили отбор проб.

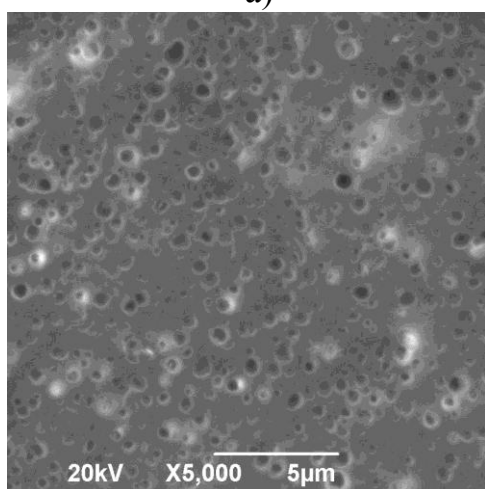
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 выборочно приведены микрофотографии образцов, полученных в режиме динамической коалесценции капель минорной фазы. Изображения сегментировали и обрабатывали с использованием компьютерной программы ImageTool 3.0 (Health Science Center, Техасский университет, Сан Антонио, США).

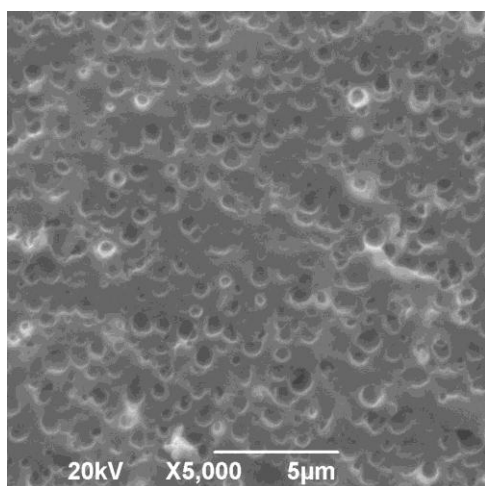
На рис. 2 в виде гистограмм представлены результаты статистической обработки микрофотографий, полученных для режима *динамической коалесценции*, и их описание с помощью модели агрегации [1; 2]. При аналитическом описании распределений было обнаружено, что капли минорной фазы образуют два термодинамически оптимизированных статистических ансамбля частиц, эволюционирующих одновременно и независимо друг от друга. Поэтому уравнение модели агрегации применялось в бимодальной форме. На гистограммах (рис. 2) показаны кривые, описывающие отдельные статистические ансамбли, и результирующая кривая бимодального распределения. Существование двух статистических ансамблей частиц минорной фазы подтверждает одновременное протекание двух процессов – диспергирования и коалесценции, характерных при смешении несовместимых полимеров. Аналитическое описание распределений позволило определить средний размер капель минорной фазы в статистических ансамблях как нормированное математическое ожидание в каждый момент времени.



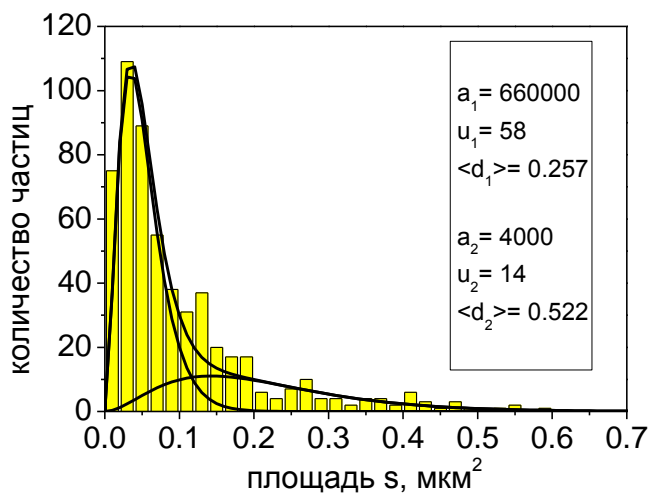
а)



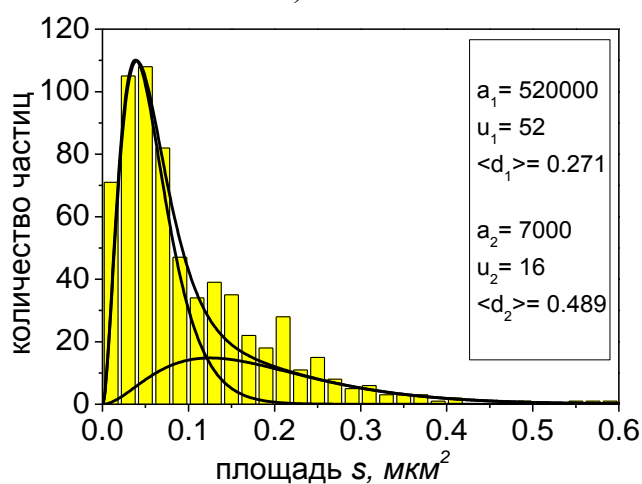
б)



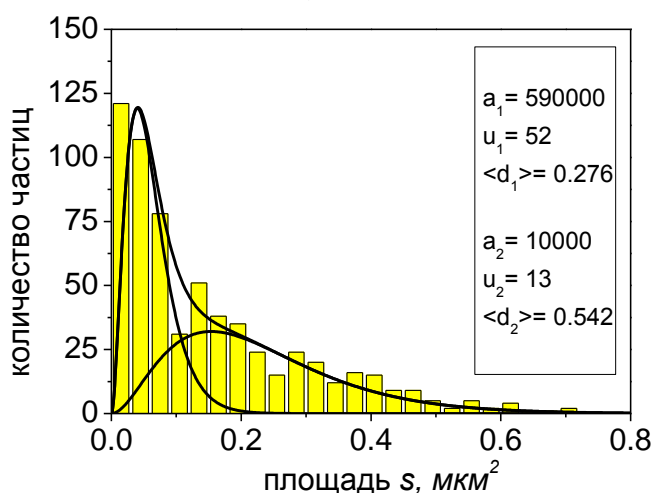
в)



а)



б)



в)

Рис. 1. Микрофотографии смеси, полученные для режима динамической коалесценции: через 1 мин (а), 2 мин (б) и 8 мин (в) с момента начала смешения

Рис. 2. Статистические распределения размера капель минорной фазы и их аналитическое описание уравнением модели агрегации [1, 2]. В рамках указаны параметры уравнения и значения среднего диаметра частиц для каждого статистического ансамбля

На рис. 3 приведены временные зависимости среднего диаметра $\langle d \rangle$ диспергированных и коалесцированных частиц минорной фазы для режима динамической коалесценции, на которых можно обнаружить три участка. В начале смешения (<1 мин) средний размер частиц минорной фазы резко уменьшается (участок I), так как частицы дисперсной фазы разбиваются на более мелкие под воздействием интенсивного перемешивания. Затем наблюдается область неустановившегося режима перемешивания (участок II), в которой средний размер частиц немного увеличивается со временем, поскольку коалесценция образовавшихся диспергированных частиц предотвращает дальнейшее уменьшение их среднего размера. На последнем участке (>3 мин) процессы образования диспергированных и коалесцированных частиц достигают динамического равновесия (участок III) и дальнейшее изменение среднего размера частиц минорной фазы не происходит. Таким образом, морфология диспергированных частиц формируется в начале процесса смешения компонентов, а в дальнейшем при достижении равновесия между процессами образования и разрушения частиц практически не меняется.

На рис. 4 показано изменение соотношения количества диспергированных (N_1) и коалесцированных (N_2) частиц минорной фазы в процессе смешения с течением времени. Наблюдается снижение числа диспергированных частиц вследствие их коалесценции. Также наблюдается участок (в пределах 1–2 мин), соответствующий неустановившемуся режиму эволюции частиц, когда их средний размер резко уменьшается в самом начале процесса благодаря интенсивному перемешиванию. Данная особенность также видна на рис. 3.

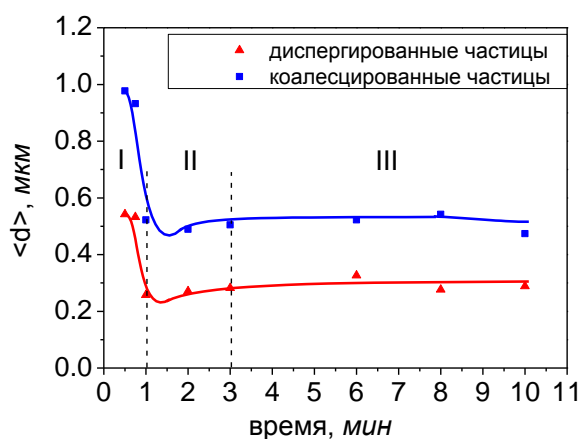


Рис. 3. Зависимость среднего размера диспергированных и коалесцированных частиц минорной фазы от времени для режима динамической коалесценции

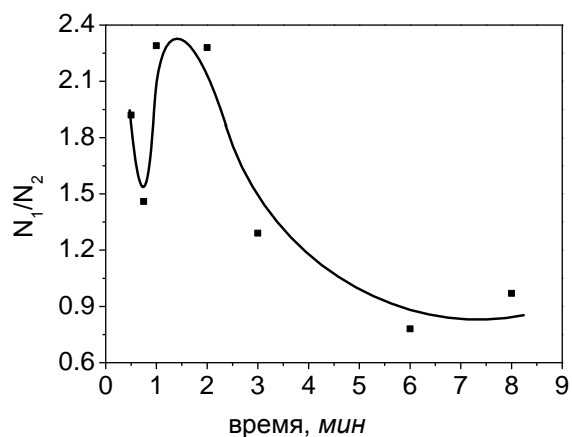
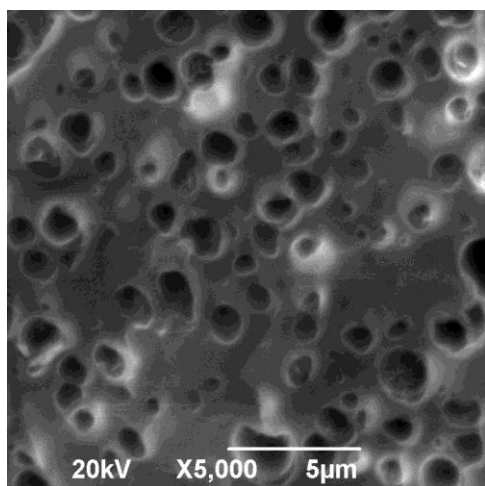
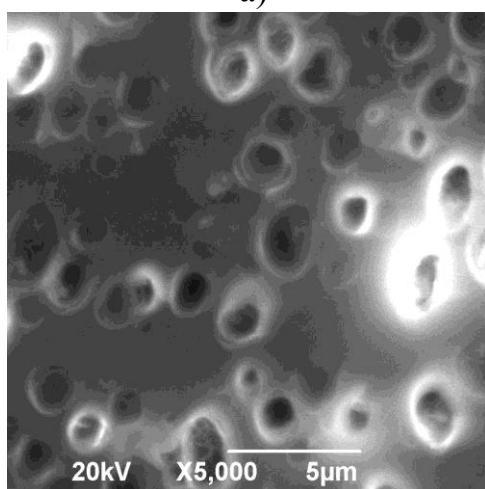


Рис. 4. Изменение соотношения числа диспергированных (N_1) и коалесцированных (N_2) частиц минорной фазы в зависимости от времени смешения для режима динамической коалесценции

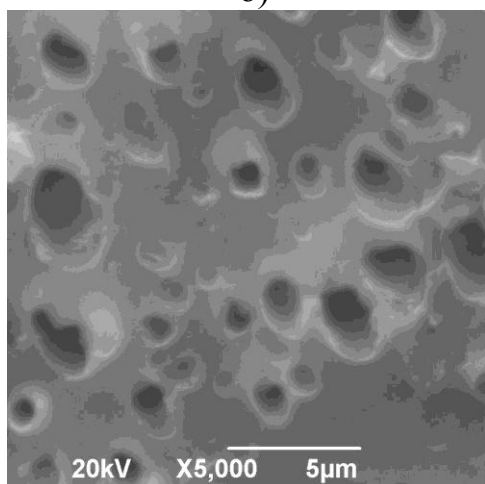
Микрофотографии, полученные для режима *статической коалесценции*, показаны на рис. 5.



а)

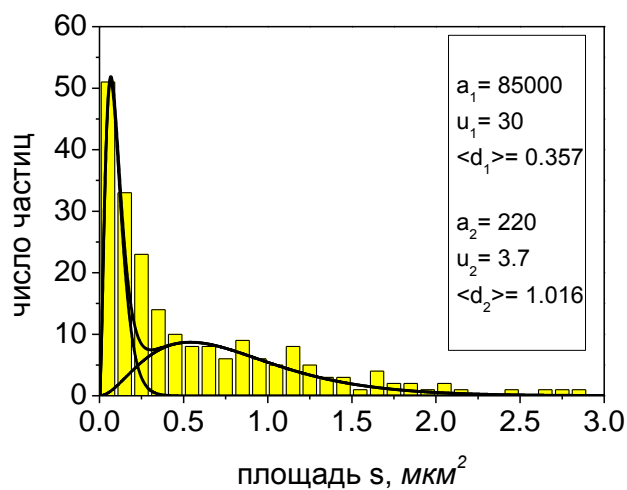


б)

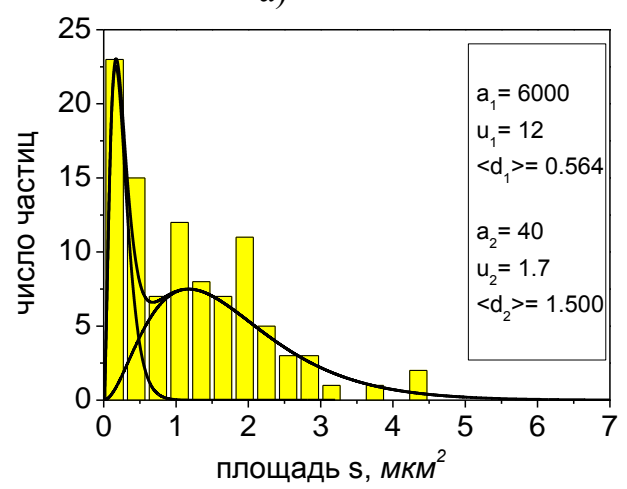


в)

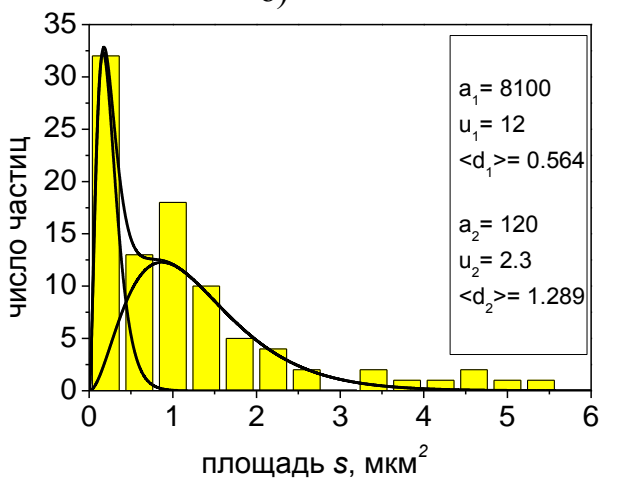
Рис. 5. Микрофотографии смеси, полученные для режима статической коалесценции: через 60 мин (а), 240 мин (б) и 360 мин (в) с момента начала смешения



а)



б)



в)

Рис. 6. Статистические распределения размера капель минорной фазы и их аналитическое описание уравнением модели агрегации [1; 2]. В рамках указаны параметры уравнения и значения среднего диаметра частиц для каждого статистического ансамбля

На рис. 6 приведены результаты статистической обработки микрофотографий в виде гистограмм и их аналитическое описание с использованием модели агрегации [1, 2]. Статистический анализ данных изображений позволил установить, что, как и в случае динамической коалесценции, частицы минорной фазы образуют два термодинамически оптимизированных ансамбля, состоящих из диспергированных и коалесцированных частиц. Аналитическое описание гистограмм позволило вычислить средний размер частиц минорной фазы и построить зависимости среднего размера диспергированных и коалесцированных частиц от времени (рис. 7).

Из представленных кривых видно, что средний размер коалесцированных частиц увеличивается в несколько раз в течение первых 300 мин, в то время как размер диспергированных частиц меняется слабо. После 300 мин на кривых наблюдается заметное уменьшение среднего размера частиц, при этом диспергированные частицы практически полностью исчезают, что подтверждается соотношением количеств диспергированных (N_1) и коалесцированных (N_2) частиц в процессе коалесценции (рис. 8). Существенное уменьшение количества и размера диспергированных частиц объясняется их коалесценцией и отсутствием внешнего воздействия, способного разрушить коалесцированные частицы. Необходимо отметить, что средний размер таких частиц уменьшается в интервале 300–600 мин., по-видимому, по причине частичной деструкции полимера, вызванной длительным нагревом в смесителе.

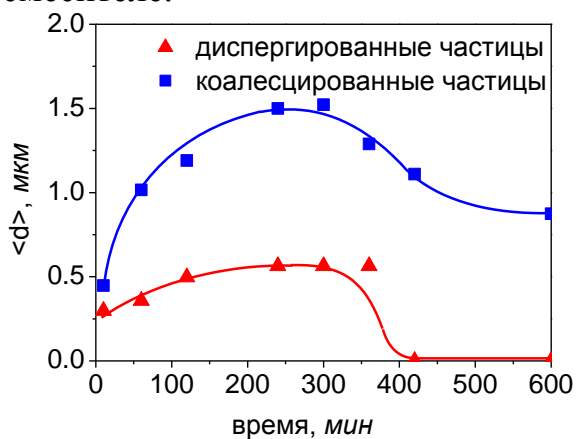


Рис. 7. Зависимость среднего диаметра диспергированных и коалесцированных частиц минорной фазы от времени смешения для режима статической коалесценции

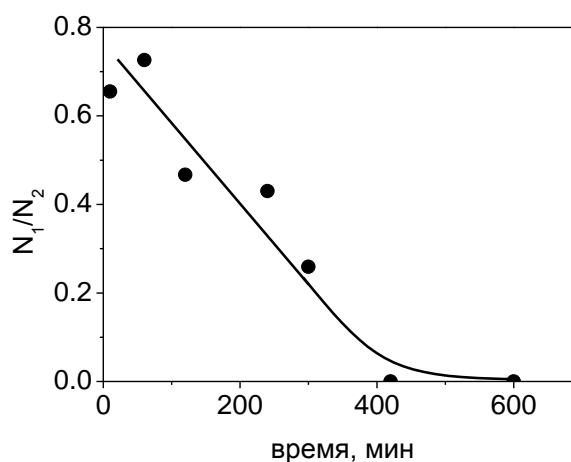


Рис. 8. Изменение соотношения числа диспергированных (N_1) и коалесцированных (N_2) частиц минорной фазы в зависимости от времени смешения для режима статической коалесценции

Таким образом, методы электронной сканирующей микроскопии, статистического анализа полученных микрофотографий и аналитическое описание статистических распределений с использованием модели

агрегации позволили исследовать эволюцию частиц минорной фазы при смешении полиэтилена и сополимера этилена с пропиленом в соотношении 80/20. Совокупность методов позволила установить наличие двух статистических ансамблей частиц в смеси: диспергированных и коалесцированных. Показано, что в режиме динамической коалесценции (при интенсивном перемешивании) средний размер частиц в обоих ансамблях резко уменьшается в начальный промежуток времени и по достижении динамического равновесия между процессами диспергирования и коалесценции практически не меняется, что соответствует модели, предложенной Скоттом и Макоско [3–5]. В режиме статической коалесценции (в отсутствие перемешивания) процесс эволюции частиц минорной фазы проходит в соответствии с механизмом Оствальдовского созревания частиц [6]. При этом на начальной стадии размер коалесцированных частиц быстро увеличивается за счет слияния большого числа мелких частиц, после чего слой полимерной матрицы между агрегированными частицами возрастает, эффективность коалесценции уменьшается и рост частиц замедляется.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kilian H.G., Metzler R., Zink B. // J. Chem. Phys. 1997. V. 107. № 20. P. 8697.
2. Kilian H.G., Bronnikov S., Sukhanova T. // J. Phys. Chem. B. 2003.V. 107, № 49. P.13575.
3. Scott C.E., Macosko C.W. // Polymer Bull. 1991. V. 26. P. 341.
4. Scott C.E., Macosko C.W. // Polymer 1994. V.35. P. 5422.
5. Scott C.E., Macosko C.W. // Polymer 1995. V.36. P. 461.
6. Madras G., Mc.Coy B.J. // J. Chem. Phys. 2002. V.117, №17. P.8042.

УДК 519.2:(678.664+547.913)

А.В. Подшивалов¹, В.В. Зуев^{1,2}, С.В. Бронников²

¹Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики

²Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург

СТАТИСТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ РАЗМЕРА ПОЛИУРЕТАНОВЫХ МИКРОКАПСУЛ, СОДЕРЖАЩИХ КАЛАНГОВОЕ МАСЛО

Методом статистического анализа электронных микрофотографий изучено влияние скорости перемешивания компонентов на процесс микрокапсулирования калангового масла полиуретаном. Установлено, что при смешении компонентов происходят не только образование первичных микрокапсул, но и их коалесценция. Показано, что размером микрокапсул можно управлять с помощью изменения скорости перемешивания компонентов.

В настоящее время актуальным направлением в химии является так называемая «зелёная химия», которая подразумевает разумный переход к использованию растительных и природных компонентов. В связи с этим актуальным представляется изучение процесса микрокапсулирования растительного калангового масла, известного своей антибактериальной активностью, в частности, против бактерий золотистого стафилококка (*Staphylococcus aureus*) [1] для предотвращения его окисления и деструкции при хранении. В промышленном производстве микрокапсул предъявляются строгие требования к их диаметру, так как диаметр является ключевой характеристикой, влияющей на свойства капсул [2], а также к дисперсии диаметра микрокапсул.

Целью настоящей работы является оценка влияния скорости перемешивания компонентов на формирование, структуру и размер полиуретановых микрокапсул, содержащих каланговое масло.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Микрокапсулы синтезировали межфазной полимеризацией уретана в эмульсии типа «масло в воде» при различных скоростях перемешивания компонентов. При этом на диспергированных в воде каплях калангового масла полимеризовался уретан, образуя микрокапсулу. Далее с использованием сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM 5800 LV были получены электронные микрофотографии микрокапсул, синтезированных при различных скоростях перемешивания компонентов.

На первом этапе исследований микрофотографии были подвергнуты сегментации. Затем сегментированные фотографии анализировали статистически с использованием программного обеспечения UTHSCSA Image Tool 3.0, в результате чего были получены гистограммы размера микрокапсул. На втором этапе исследований полученные гистограммы

описывали с использованием алгоритма, построенного на основании уравнения модели обратимой агрегации [3].

В основе модели лежат принципы необратимой термодинамики, используемые для описания эволюции микроструктуры, которая в каждый момент времени рассматривается как последовательность ограниченных квазиравновесных состояний. Согласно модели статистическое распределение характеристического размера (площадь микрокапсул) s может быть описано уравнением [4]

$$h(s) = \sum_i^{i=N} a_i s_i^2 \exp\left(-\frac{s_i \Delta u_{0i}}{kT}\right), \quad (1)$$

где a_i – нормировочный параметр, s_i – площадь частиц в i -ом ансамбле, Δu_{0i} – энергия агрегации i -го ансамбля, T – абсолютная температура, N – количество статистических ансамблей, i – номер статистического ансамбля.

Статистическое распределение характеризуется нормализованным математическим ожиданием Ms_i , которое является фактически средней площадью микрокапсул $\langle s_i \rangle$

$$\langle s_i \rangle = Ms_i = \frac{\int_0^{\infty} s_i h(s_i) ds}{\int_0^{\infty} h(s_i) ds} = \frac{3kT}{\Delta u_{0i}}. \quad (2)$$

Принимая во внимание круговую форму проекции микрокапсул на плоскость микрофотографии, можно определить средний диаметр микрокапсул $\langle d_i \rangle$ по уравнению:

$$\langle d_i \rangle = 2\sqrt{\frac{\langle s_i \rangle}{\pi}}. \quad (3)$$

С использованием прибора «Perkin Elmer TGA7» были проведены термогравиметрические исследования при температуре 120°C в течении 1 ч для установления содержания калангового масла W_{go} в микрокапсулах по формуле

$$W_{go} = \frac{W_m - W_0}{W_m} \times 100\%. \quad (4)$$

где W_m и W_0 – вес микрокапсул до и после полного испарения калангового масла.

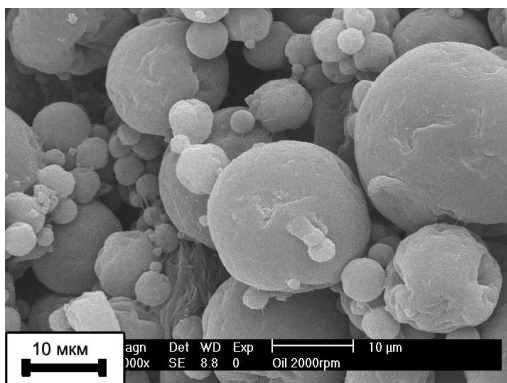
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены микрофотографии микрокапсул, синтезированных при скоростях перемешивания компонентов 2000, 3000,

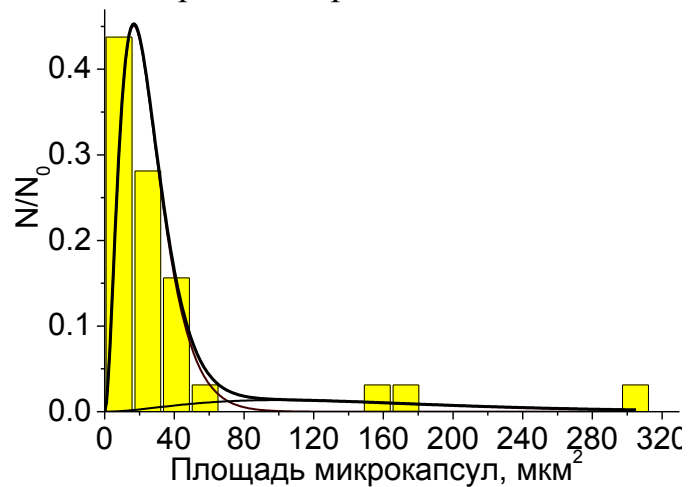
4000 и 10000 об/мин, и соответствующие им статистические распределения размера микрокапсул, описанные с использованием уравнения модели обратимой агрегации [3; 4]. Оказалось, что статистические распределения удаётся адекватно описать с использованием уравнения (1) при $N = 2$, что свидетельствует о наличии двух статистических ансамблей микрокапсул при всех скоростях перемешивания компонентов.

Из литературы известно, что в процессе смешения возможно одновременное протекание двух процессов: образование первичных микрокапсул и их коалесценция [5; 6]. Принимая это во внимание, становится ясным физический смысл микрокапсул, не вошедших в первый статистический ансамбль: это коалесцированные микрокапсулы, которые и образуют второй ансамбль микрокапсул. На гистограммах статистические ансамбли индивидуальных и коалесцированных микрокапсул показаны тонкими линиями; вместе они образуют бимодальное распределение, изображенное толстой линией.

На микрофотографиях видно, что при высоких скоростях перемешивания, например 10 000 об/мин, микрокапсулы имеют грубую, местами вогнутую форму, что свидетельствует о механическом повреждении микрокапсул при высоких скоростях перемешивания.



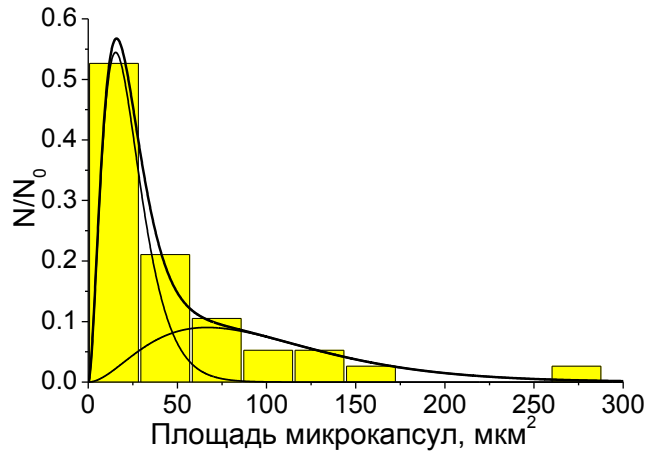
а)



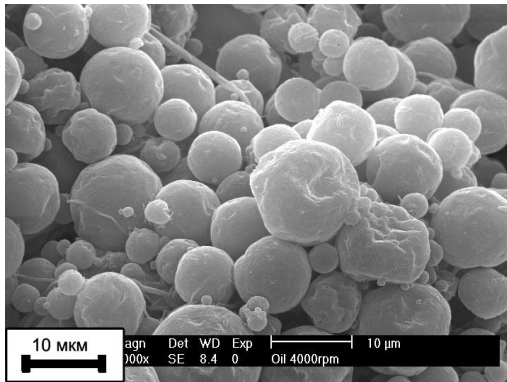
д)



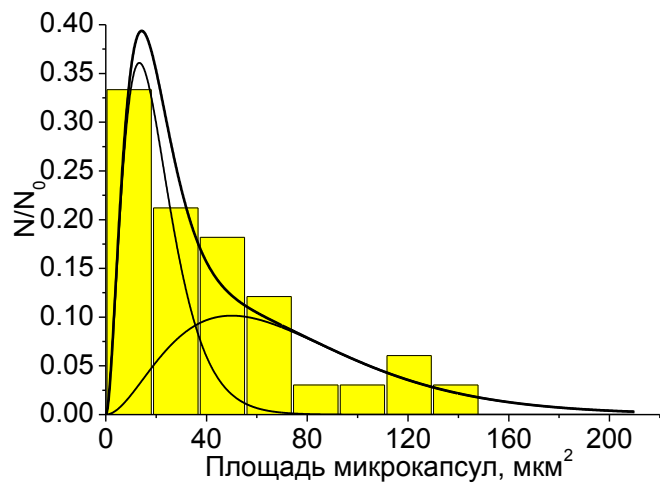
б)



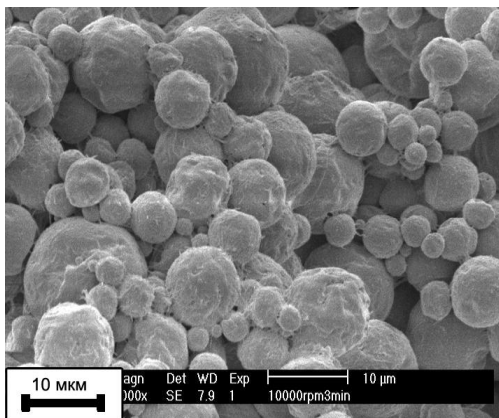
е)



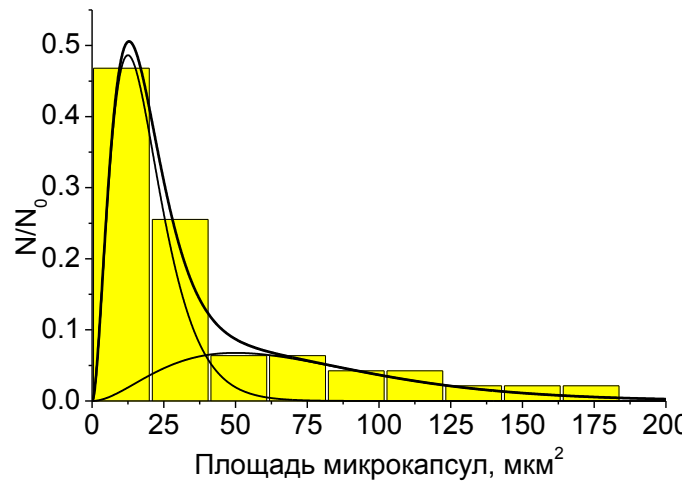
в)



ж)



г)



з)

Рис. 1. Микрофотографии микрокапсул, синтезированных при скоростях перемешивания компонентов 2000 (а), 3000 (б), 4000 (в), 10 000 (г) об/мин, а также соответствующие им статистические распределения размера микрокапсул (д, е, ж, з), аналитически описанные с использованием уравнения (1)

На рис. 2 показано, как меняется средний диаметр микрокапсул, рассчитанный по уравнению (3), в зависимости от скорости перемешивания компонентов в системе. Из рис. 2 следует, что наибольшее влияние на средний диаметр микрокапсул скорость перемешивания оказывает лишь в диапазоне от 2000 до 4000 об/мин; далее при повышении скорости средний диаметр меняется незначительно.

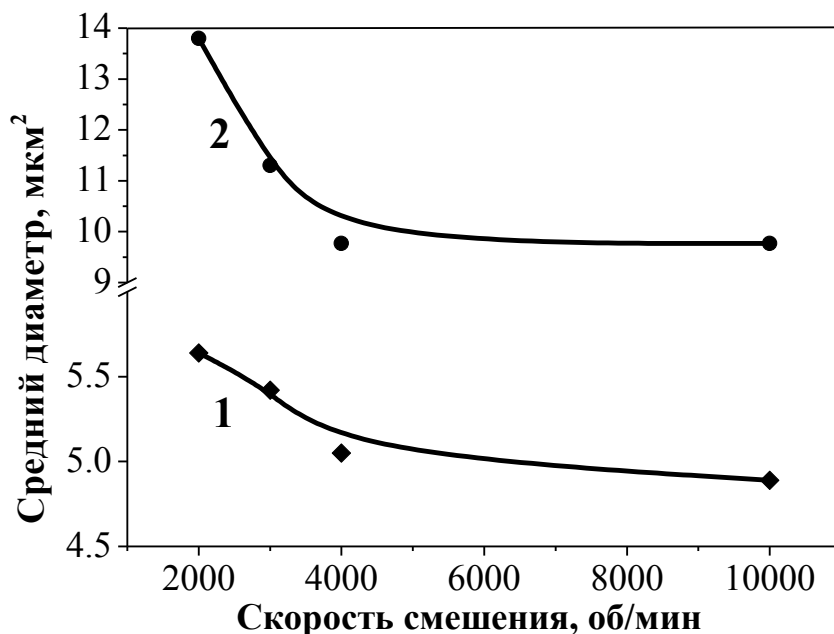


Рис. 2. Средний диаметр первичных микрокапсул (1) и коалесцированных микрокапсул (2) в зависимости от скорости перемешивания компонентов системы

На рис. 3 приведены результаты термогравиметрического анализа микрокапсул, которые показывают зависимость содержания калангового масла внутри полиуретановых микрокапсул, рассчитанного по уравнению (4), от скорости перемешивания компонентов. Видно, что при повышении скорости перемешивания содержание масла в капсулах увеличивается, что, в свою очередь, указывает на уменьшение расхода капсулирующего полиуретана для создания капсул с большим содержанием масла и меньшей толщиной полимерной оболочки капсулы.

По результатам работы можно сделать следующие выводы:

1. Размером полиуретановых микрокапсул, содержащих каланговое масло, можно управлять с помощью изменения скорости перемешивания компонентов в системе.

2. Наибольшее влияние на средний диаметр микрокапсул скорость перемешивания оказывает в диапазоне от 2000 до 4000 об/мин, далее при повышении скорости средний диаметр меняется незначительно.

3. В процессе перемешивания компонентов системы одновременно протекают два процесса: образование первичных микрокапсул и их

коалесценция, о чем свидетельствует наличие двух статистических ансамблей микрокапсул.

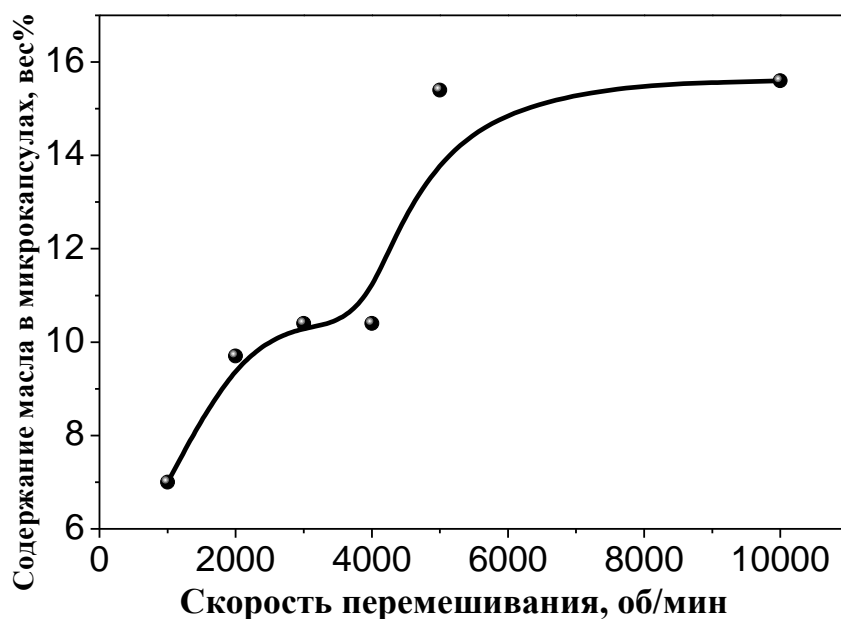


Рис. 3. Содержание калангового масла внутри микрокапсул в зависимости от скорости перемешивания компонентов системы

4. При повышении скорости перемешивания компонентов до максимально высокой (10 000 об/мин) микрокапсулы могут повреждаться; в то же время высокая скорость перемешивания повышает содержание масла внутри капсул и уменьшает расход капсулирующего полиуретана, что благоприятно сказывается на оптимизации и удешевлении процесса производства микрокапсул.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Duke J.A., Bogenschutz-Godwin M.J., du Cellier J., Duke P.-A.K. Handbook of Medical Herbs. 2nd ed. Boca Raton, 2002.
2. Rule J., Sottas N., White S. // Polymer. 2006. V.48. P.3520–3529.
3. Kilian H.G., Bronnikov S., Sukhanova T. // J. Phys. Chem. B. 2003. V.107, №49. P.13575–13582.
4. Bronnikov S., Sukhanova T. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2003. V.5, №19. P.4252–4257.
5. Filippi S., Dintcheva N.T., Scaffaro R., La Mantia F.P., Polacco G., Magagnini P. // Polym. Eng. Sci. 2009. V.49, №6. P.1187–1197.
6. Подшивалов А.В., Зуев В.В., Бронников С.В. Физико-химия полимеров: Синтез, свойства и применение. Тверь, 2012. Вып. 18. С. 74–79.

УДК 541.64:539.3

А.Ю. Ярышева, В.В. Банко, Е.Г. Рухля, Т.Е. Гроховская

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова

ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СМЕСЕЙ ПЭВП С ПЭО, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ КРЕЙЗИНГА В ЖИДКИХ СРЕДАХ

Исследованы теплофизические свойства смесей ПЭВП с ПЭО м.м. 20 тыс., полученных методом крейзинга. Показано, что данные смеси характеризуются высоким уровнем дисперсности компонентов, задаваемым специфической нанопористой структурой полимера, деформированного по механизму крейзинга. Проведена оценка размеров кристаллитов ПЭО, заключенных в нанопористую структуру крейзованного ПЭВП. Показано, что изменение размеров кристаллитов ПЭО в смеси при изменении степени вытяжки матричного полимера происходит в соответствии с изменением диаметров пор в крейзах.

Деформирование полимеров в адсорбционно-активных жидких средах происходит по механизму крейзинга и сопровождается развитием фибриллярно-пористой структуры с пористостью до 60% и размерами пор и фибрилл нанометрового уровня [1]. В работах [2–5] было показано, что деформирование полимеров в растворах высокомолекулярных соединений сопровождается проникновением макромолекул в нанопористую структуру крейзов. В связи с этим крейзинг можно рассматривать как простой и эффективный способ совмещения полимеров различной природы и получения полимер-полимерных смесей. Таким способом были получены полимерные смеси на основе полимеров, деформированных по механизмам классического (ПЭТФ) [2–4] и делокализованного (ПЭВП) [5] крейзинга. Целью данной работы явилось исследование теплофизических свойств смесей на основе ПЭВП, деформированного в растворах ПЭО по механизму делокализованного крейзинга.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения нанокомпозитов использовали ПЭО м.м. 20 тыс. («Aldrich»), пленки ПЭВП («Stamylan», DSM), полученного экструзией с раздувом. Деформирование осуществляли в 20% водно-этанольном растворе ПЭО (объемное соотношение спирт:вода – 7:1). Условия деформирования ПЭВП в растворах ПЭО аналогичны представленным в работе [5]. Теплофизические свойства пленок исследованы методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на термоанализаторе «ТА 4000» (Mettler). Скорость нагревания 10⁰/мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее были представлены данные по деформированию ПЭВП в полуразбавленных растворах ПЭО [5] и характеристике теплофизических свойств полученных смесей в процессах плавления и кристаллизации [6].

В данной работе продолжены исследования теплофизических свойств смесей ПЭВП с ПЭО и проведена оценка размеров кристаллитов ПЭО, заключенных в нанопористую структуру крейзованного полимера.

На рис. 1 представлены термограммы плавления ПЭО м.м. 20 тыс. (а), ПЭВП (б), деформированного в водно-этанольном растворе на 200% и высушенного в изометрических условиях, и смеси ПЭВП с ПЭО (с), полученной деформированием ПЭВП в растворе ПЭО.

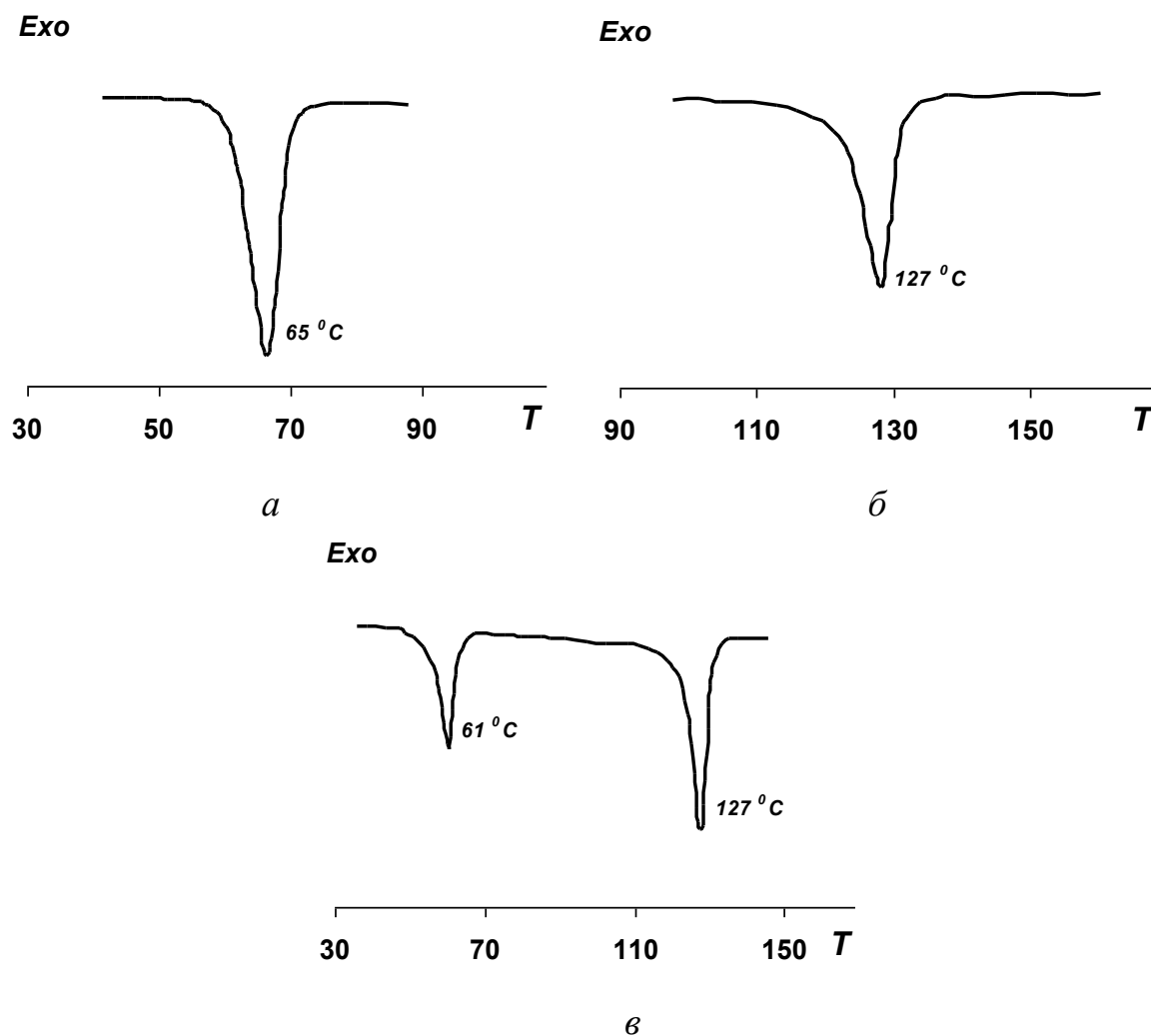


Рис.1. Термограммы плавления ПЭО (а), крейзованного ПЭВП (б) и смеси ПЭВП-ПЭО (в)

Исследование термограмм плавления смесей ПЭВП с ПЭО (рис. 1, в) показало наличие двух хорошо различимых эндотермических пиков, соответствующих плавлению ПЭВП и ПЭО, что свидетельствует о фазовом разделении компонентов в смеси. При этом $T_{пл}$ ПЭВП в смеси осталась такой же, как и в исходном крейзованном полимере, в то время как $T_{пл}$ ПЭО, заключенного в нанопоры крейзованного ПЭВП, снижается по сравнению с $T_{пл}$ ПЭО, закристиализованного в свободном состоянии. Такое поведение ПЭО в смесях объясняется особыми условиями его кристаллизации в нанопористой матрице крейзованного полимера.

Согласно формальной теории зародышеобразования чем меньше размер зародыша или протяженность участка новой фазы, тем ниже $T_{кр}$ и $T_{пл}$ вещества. Термин кристаллизации в «затрудненных» условиях используется при описании кристаллизации полимеров в нанопористых матрицах, в слоях нанометровой толщины, в матрицах сшитых полимеров, в которых размеры кристаллизующейся фазы ограничены стенками пор, малой толщиной слоя или степенью сшивки матричного полимера. Подобное снижение $T_{кр}$ и $T_{пл}$ наблюдали в работе [7] для нанокомпозитов с низкомолекулярными соединениями, полученными на основе крейзованных полимеров.

Известно [8], что при деформации кристаллических полимеров, в частности ПЭВП, по механизму делокализованного крейзинга чем выше степень деформации, тем большего размера поры развиваются в полимерной матрице. Изменения в размере пор в зависимости от степени вытяжки ПЭВП могут влиять на структуру ПЭО в полученных смесях.

Исследование процессов кристаллизации и плавления веществ в условиях, когда размер пор сопоставим с размером кристаллитов (для нашей системы эти величины порядка десяти нанометров [1]), позволяет сделать несколько заключений. С одной стороны, можно наблюдать за влиянием пористой матрицы на фазовое состояние и фазовые переходы полимера в порах, а с другой – удастся получить информацию о размерах и распределении по размерам кристаллитов в таком материале. Данные о понижении $T_{пл}$ ПЭО позволяют рассчитать размеры и распределение по размерам кристаллитов ПЭО в порах. Это известный подход, который был использован для анализа структуры ПЭО во взаимопроникающих полимерных сетках [9] и в неорганических пористых материалах (пористые стекла) с размером пор от 4 до 140 нм [10].

Метод расчета распределения кристаллитов по размерам основывается на использовании уравнения Томсона-Гиббса

$$R = \frac{2\Delta\gamma \cdot T^\infty}{\Delta H_m \cdot \Delta T},$$

где $\Delta H_m = 2,3 \cdot 10^8 \text{ Дж/м}^3$ - молярная теплота плавления ПЭО для идеального кристалла, $T^\infty = 336,4\text{К}$ – $T_{пл}$ бесконечно большого кристалла ПЭО, ΔT - разность $T_{пл}$ ПЭО, закристаллизованного в свободном состоянии и в пористой матрице. Параметр $\Delta\gamma$ – изменение свободной поверхностной энергии ПЭО на границе раздела фаз при его плавлении:

$$\Delta\gamma = \gamma_{ПЭВП/ПЭО_{жс}} - \gamma_{ПЭВП/ПЭО_{тв}}$$

Учитывая асимметричный характер пор, образующихся в крейзованных полимерах (поры вытянуты в направлении оси вытяжки матричного полимера), что было установлено в прямых наблюдениях за

нативной структурой ПЭВП, деформированного в жидкой среде [11], можно полагать, что кристаллиты ПЭО в матрице крейзованного ПЭВП, вероятнее всего, будут иметь цилиндрическую форму. В этом случае R в выше приведенном уравнении соответствует радиусу цилиндров кристаллического ПЭО.

Для определения $\Delta\gamma$ исследуемой в данной работе смеси ПЭВП-ПЭО

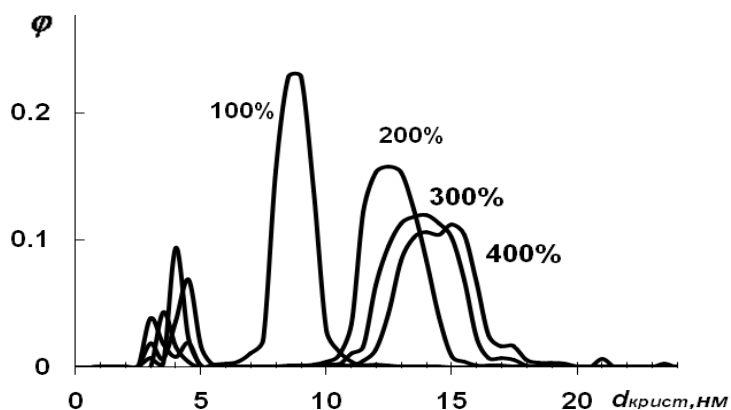


Рис. 2. Зависимость распределения по размерам кристаллитов ПЭО от степени вытяжки ПЭВП

проведен следующий эксперимент. Была взята пленка ПЭВП, деформированного в ААС, со стабильной пористой структурой, условия получения которой описаны в работе [8]. Пористая структура такого материала была охарактеризована методом пермпорометрии. Среднее значение диаметра пор в таком образце составило ~ 12 нм. При выдерживании этой пленки в 20% растворе ПЭО м.м. 20 тысяч была получена смесь ПЭВП-ПЭО. Образцы характеризовали по составу и определяли изменение температуры плавления ПЭО, заключенного в пористую матрицу с известным размером пор. Понижение температуры плавления составило $4,7$ °С. Из литературных данных [10] известно, что если диаметр поры меньше некоторого критического значения, которое для ПЭО находится в интервале от 11 до 32 нм, то в ходе кристаллизации образуются ламеллярные кристаллиты, толщина которых определяется диаметром поры. В связи с этим можно полагать, что размер кристаллита ПЭО соответствует размеру поры, в которой он закристаллизован. Подставляя в формулу все известные данные, рассчитали параметр $\Delta\gamma = 1 \cdot 10^{-2}$ Дж/м². Далее, используя вышеприведенные значения $\Delta\gamma$, были рассчитаны размеры и распределение по размерам кристаллитов ПЭО в смесях, полученных методом крейзинга. Необходимо отметить, что на кривых распределения по размерам кристаллитов ПЭО (рис. 2) обнаружены два пика. Один из них, соответствующий кристаллитам малого размера (~ 4 нм), мало зависит от степени вытяжки ПЭВП. Пики,

соответствующие кристаллитам большего размера, уширяются и смещаются в область более высоких значений при увеличении степени вытяжки.

По положению максимумов на кривых распределений был определен наиболее вероятный размер кристаллитов. На рис. 3, а показана зависимость размера кристаллитов ПЭО в смеси от степени деформации полимерной матрицы. Для сравнения на рис. 3, б приведена зависимость эффективного диаметра пор крейзованного ПЭВП, определенная методом протекания жидкостей под действием градиента давления [8]. Как видно из приведенных данных, изменение размера кристаллитов ПЭО в зависимости от степени вытяжки ПЭВП происходит в соответствии с изменением размеров пор матричного полимера. Следовательно, изменяя степень растяжения полимерной матрицы, можно контролировать размер кристаллитов ПЭО в получаемой смеси.

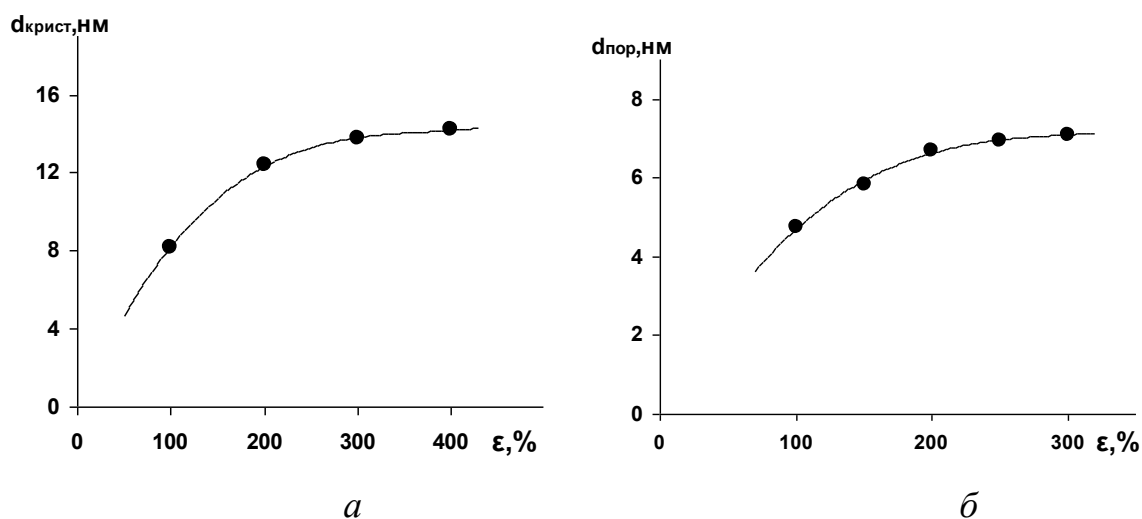


Рис. 3. Зависимость размера кристаллитов ПЭО от степени вытяжки ПЭВП (а), зависимость размера пор от степени вытяжки ПЭВП [8](б)

Итак, деформирование ПЭВП по механизму крейзинга сопровождается образованием в нем наноразмерных структур в виде пустот, разделенных фибриллами того же размера. Заполнение ПЭО нанопористой структуры ПЭВП и его последующая кристаллизация в порах также приводят к формированию структуры наноразмерного уровня. Таким образом, структура смесей, полученных методом делокализованного крейзинга ПЭВП, характеризуется высокой степенью дисперсности компонентов, размер которых контролируется степенью вытяжки матричного полимера.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 12-03-00338, №12-03-31174-мол_а.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Volynskii A.L., Bakeev N.F. // Solvent Crazing of Polymers. Elsevier; Amsterdam; New York; Tokyo, 1995, P.410
2. Рухля Е.Г., Ярышева Л.М., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. Сер. Б. 2007. Т. 49, № 10. С. 1876.
3. Рухля Е.Г., Ярышева Л.М., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. Сер. А. 2007. Т. 49, № 5. С. 920.
4. Rukhlya E.G., Litmanovich E.A., Dolinnyi A.I., Yarysheva L.M., Volynskii A.L., Bakeev N.F. // Macromolecules. 2011. V. 44, № 13. P. 5262.
5. Ярышева А.Ю., Багров Д. В., Рухля Е. Г., Ярышева Л.М., Волынский Л., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. Сер. А. 2012. Т. 54, № 10. С. 1507.
6. Банко В.В., Ярышева А.Ю., Большакова А.В., Рухля Е.Г., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. // Физико-химия полимеров, синтез, свойства и применение. Тверь, 2010. Вып. 16. С.156.
7. Волынский А.Л., Ярышева Л.М., Бакеев Н.Ф. // Рос. нанотехнологии, 2007. Т.2, №3–4. С.58.
8. Аржакова О.В., Долгова А.А., Ярышева Л.М., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. // Перспективные материалы. 2011. №1. С.1.
9. Beginn U., Fisher E., Pieper T., Mellinger F., Kimmich R. // J. Polym. Sci. Polym. Chem. 2000. V.38, №11. P. 2041.
10. Филиппов А.В., Зарипов А.М., Пименов Г.Г. // Коллоид. ж. 2000. Т.62, №3. С. 417.
11. Ярышева А.Ю., Багров Д.В., Рухля Е.Г., Ярышева Л.М., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. // Доклады Академии наук. 2011. Т. 439, № 5. С. 1.

УДК 544.344.015.22 + 678.743

Е.Ю. Астахов², А.А. Калачева^{1,2}, Э. Р. Клишпонт¹, И.М. Колганов²,
П.Г. Царин²

¹Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ» Обнинский институт атомной энергетики

²Общество с ограниченной ответственностью «Экспресс-Эко»

ПОЛИМОРФИЗМ ПРИ ФАЗОВОМ РАСПАДЕ РАСТВОРОВ ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИДА

Методом ИК-спектроскопии исследована кристаллическая структура ПВДФ, образующаяся при фазовом распаде раствора. Показано, что в зависимости от условий приготовления раствора и условий фазового распада ПВДФ кристаллизуется в различных формах: α , β , γ . Установлена корреляция пористой структуры и свойств мембран, образующихся при фазовом распаде, с кристаллической структурой.

Поливинилиденфторид является одним из широко используемых полимеров благодаря высокой химической стойкости и уникальным электрическим свойствам, в частности высоким пьезоэлектрическим и пироэлектрическим свойствам. Особенностью ПВДФ является то, что его кристаллическая фаза характеризуется наличием как минимум трех полиморфных модификаций: α , β , γ . Указанные модификации различаются конформационной структурой цепи и характером упаковки макромолекул в элементарной ячейке кристаллитов. Для α -фаз характерна конформация типа $TGTG^-$ и $TZGTZ^-$ – для γ -фаз. Для β -фаз характерна конформация «плоского зигзага» [1].

ПВДФ благодаря высокой химической стойкости и механической прочности широко используется для изготовления ультра- и микрофильтрационных мембран методом фазового распада раствора полимера. Так как ПВДФ может кристаллизоваться в различных формах, то это может проявиться в морфологии пористой структуры мембран. В то же время обычно принимается, что должна существовать корреляция между конформациями цепи ПВДФ в растворе и в блочном состоянии [2]. Кроме того установлено, что пористой структурой мембран можно управлять, изменяя температуру выдержки раствора ПВДФ перед формированием мембраны [3]. Предполагается, что это связано со степенью растворения ПВДФ [4]. Чем выше температура растворения, тем меньше количество нерастворенных агрегатов, которые при фазовом распаде выступают центрами нуклеации и кристаллизации.

Настоящая работа посвящена исследованию морфологии пористой и кристаллической структуры микрофильтрационных мембран, изготовленных из растворов ПВДФ методом фазового распада.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для приготовления полимерных растворов использовался 18% раствор ПВДФ производства Solvay Solef 1010 $M_w = 352\ 000$. В качестве растворителя применялась смесь диметилацетамида (ДМА) с ацетоном (70:30).

Фазовый распада раствора ПВДФ инициировали тремя способами: 1) обработкой в парах воды, 2) погружением в изопропиловый спирт или воду и 3) комбинированным способом – обдув влажным воздухом с последующим погружением в воду [3]. Параметры мембран, изготовленных указанными методами, приведены в табл. 1.

Таблица 1. Способы инициирования фазового распада и характеристики образцов мембран

№	Способ обработки раствора	Пористость, %	Производительность по изопропанолу, $m^3/m^2 \cdot ч \cdot бар$	Диаметр пор, мкм
A1	Погружение в воду	78±3	<0.01	<0.05
A2	Погружение в изопропанол	77±3	15±1	0.30
A3	Обработка в камере 100% влажности – водой	71±3	6.3±0.5	0.23
A4	Обдув влажным воздухом с последующим погружением в воду	75±3	3.5±0.2	0.15

Анализ кристаллической структуры ПВДФ мембран

Для анализа структуры полученных мембран был применен метод ИК спектроскопии. ИК спектры регистрировались на Фурье спектрометре «ИнфРАЛЮМ ФТ-02». В табл. 2 приведены характеристические частоты для α , β и γ -кристаллических форм ПВДФ [1].

Таблица 2. Характеристические полосы кристаллических форм ПВДФ

Кристаллические формы	Характеристическая частота, cm^{-1}
α	410; 490; 532; 615; 764; 796; 855; 874; 976
β	443; 470; 490; 508; 840; 880
γ	400; 430; 481; 511; 552; 656; 688; 723; 776; 792; 813; 838; 880

При частотах выше $1200\ cm^{-1}$ также наблюдаются характеристические полосы, но они подвержены сильному влиянию шумов из-за рассеяния ИК-излучения на пористой структуре мембран.

ИК спектры поглощения мембран, изготовленных описанными способами, представлены на рис. 1. Так как образцы имеют различную пористость и толщину, то спектры были нормированы по оптической

плотности мембран при волновом числе 650 см^{-1} (в этой области нет характеристических полос, связанных с полиморфными модификациями).

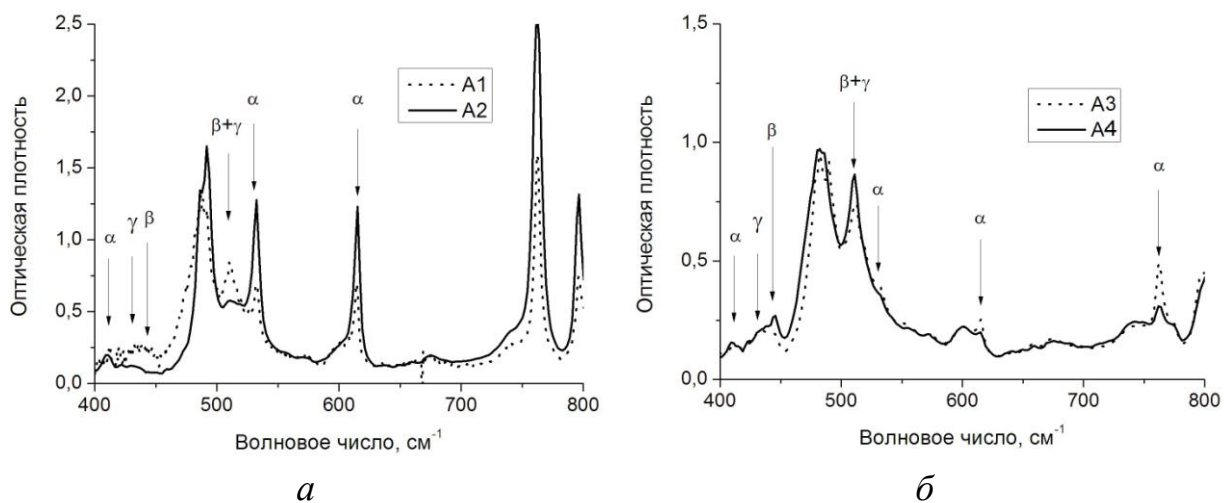


Рис.1. ИК спектры поглощения ПВДФ мембран, изготовленных различными способами: *A1* – обработка раствора погружением в воду; *A2* – обработка раствора погружением в ИПС; *A3* – обработка парами воды в камере 100% влажности; *A4* – обработка обдувом влажным воздухом

Сравнение спектров показывает, что при различных способах инициирования фазового распада полимерного раствора ПВДФ кристаллизуется в α -, β - и γ -кристаллических формах. Однако соотношения фаз отличаются, и полученные из одного и того же раствора мембраны имеют различные структуры и фильтрационные характеристики. Так, при погружении раствора в ИПС ПВДФ кристаллизуется преимущественно в α -форме, тогда как при погружении в более сильный осадитель – воду – реализуются практически все кристаллические формы (рис. 1, а). Процесс фазового распада, инициируемый парами воды, т.е. более длительный процесс, лимитируемый диффузией паров, приводит к преимущественному формированию β - и γ -кристаллических модификации с незначительным содержанием α -формы. В процессе фазового распада за счет обдува парами воды, когда одновременно изменяется концентрация растворителя в поверхностном слое, мембрана содержит практически только β - и γ -модификации.

На рис. 2 представлены микрофотографии структур ПВДФ мембран, полученных различными способами осаждения полимерного раствора. Исходя из анализа ИК-спектров, образец *A2*, полученный погружением в ИПС, предстает в виде α -фазы с небольшими включениями γ -фазы: визуально – нитевидные переплетения толщиной около 0.5 мкм с незначительным числом сферолитов диаметром 0.5 мкм . Образец *A3*, полученный обработкой в парах воды, представляет собой смесь γ - и β -фаз – сферолитов диаметром $0.5 – 1\text{ мкм}$ с незначительным количеством фибрилл диаметром 0.1 мкм . Образец *A4*, полученный обдувом влажным

воздухом с последующим погружением в воду, представляет собой смесь β и меньше γ -фазы – много сферолитов диаметром 0.5–1 мкм с небольшим количеством нитей диаметром 0.1.

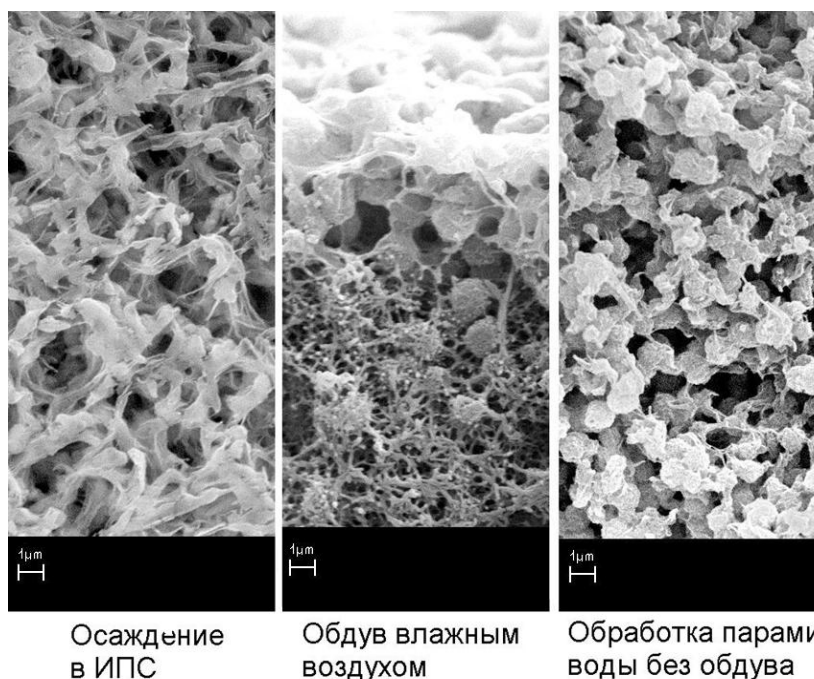


Рис. 2. Микрофотографии сечений мембран А2-А4

Фибриллярные структуры более устойчивые к деформации растяжения по сравнению с жестко связанными сферолитами: для образцов мембран с максимальным диаметром пор 0.2 мкм, полученных погружением в ИПС, удлинение до разрыва составляет $(100 \pm 30) \%$, а для полученных обработкой в парах воды – $(50 \pm 10) \%$.

Поскольку ПВДФ является кристаллическим полимером, то фазовый распад с термодинамической точки зрения должен происходить по типу жидкость–кристалл, а не жидкость–жидкость, что характерно для аморфных полимеров [2]. Однако процесс фазового распада растворов полимеров во многом определяет кинетика процесса. Поэтому в условиях быстрого фазового распада первоначально происходит разделение фаз типа жидкость–жидкость с последующей кристаллизацией. В случае медленного протекания процесса реализуется фазовый распад типа жидкость–кристалл.

Различие морфологии мембран, изготовленных при погружении в ИПС и воду, по-видимому, связано с тем, что в первом случае реализуется процесс жидкость–кристалл, а во втором – жидкость–жидкость. В первом случае при распаде идет гетерогенная кристаллизация, причем зародышами являются агрегаты (кластеры) α -фазы в растворе, возникновение которой более вероятно как менее упорядоченной фазы [1]. На это указывает уменьшение доли α -фазы при повышении температуры приготовления раствора.

Для одного раствора, стабилизированного при различной температуре, различий по содержанию γ - и β -фаз нет, содержание α -фазы в образце, термостатированном при 60 °С (Б2) в 1.5–2 раза меньше, чем в образце, изготовленном из раствора, термостатированного при 45°С (Б1) (рис. 3.).

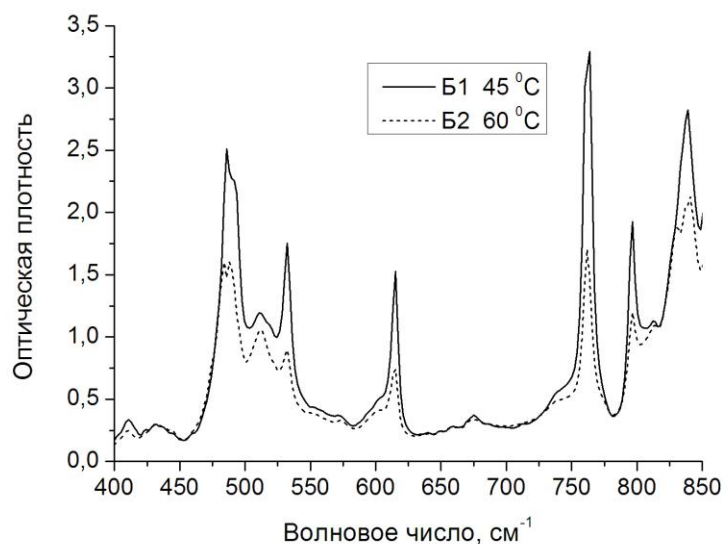


Рис. 3. ИК спектры образцов мембран, изготовленных из растворов с различной температурой стабилизации

Для образцов, получаемых как осаждением в ИПС, так и осаждением в воду, увеличение температуры приготовления раствора приводит к уменьшению доли α -фазы и увеличению содержания γ - и β -фаз для образцов, изготовленных погружением в воду.

Температура приготовления полимерного раствора (термостатирования) не только оказывает влияние на образующиеся фазы ПВДФ, но и определяет эксплуатационные характеристики получаемых мембран. Так, в табл. 3 представлены температуры стабилизации растворов и конечные характеристики полученных мембран.

Таблица 3. Характеристики мембран из ПВДФ, полученных из растворов с различной температурой стабилизации

№	Температура стабилизации раствора	Пористость, %	Производительность по ИПС, м ³ /м ² ·ч·бар	Диаметр пор, мкм
М1	35	58	<0.05	<0.06
М2	45	60	<0.05	<0.06
М3	55	66	6.3	0.34
М4	65	72	64	0.79

Видно, что с увеличением температуры стабилизации раствора увеличиваются максимальный диаметр пор мембран и, следовательно, их производительность. Характеристики получаемых образцов мембран и степень кристалличности ПВДФ зависят от выбора осадителя. При

погружении в воду наблюдается появление аморфных полос (600 и 740 см^{-1}), которые менее выражены в случае обработки полимерного раствора погружением в ИПС. Аналогичный эффект уменьшения степени кристалличности мембран, полученных из раствора ПВДФ в диметилформамиде осаждением в воду, по сравнению с мембранами, полученными при осаждении в этанол, наблюдался в работе [5]. При этом для мембран, полученных погружением в этанол, наблюдается практически только α -фаза, а в мембранах, полученных осаждением в воду, присутствует смесь α - и β -фаз (появление пика поглощения ИК-излучения при 840 см^{-1}). Аналогичный результат получен и в настоящей работе (рис 1, а).

По-видимому, на фазообразование влияет выбор осадителя (термодинамика). Так, образцы, изготовленные погружением в ИПС или выдержанные в парах ИПС, кристаллизуются практически полностью в α -фазе, для образцов, полученных как обработкой в парах воды, так и при обдуве влажным воздухом, содержание α -фазы ничтожно мало. При погружении полимерного раствора в воду образуется смесь всех трех фаз, что можно объяснить быстротечностью процесса фазового распада в сильном осадителе.

В обзоре В.В. Кочервинского приводятся сведения о кристаллизации ПВДФ из растворов, однако имеется принципиальная разница между кристаллизацией из растворов и кристаллизацией при фазовом распаде. В первом случае используются очень разбавленные растворы (0.01 – 0.1%) и процесс кристаллизации протекает длительное время. При фазовом распаде используются концентрированные растворы (10 – 20%), процесс кристаллизации инициируется осадителем и происходит в течение нескольких минут.

Авторами показано, что температура приготовления полимерного раствора и выбор метода осаждения (осадитель и режим) сильно влияют не только на соотношение полиморфных фаз ПВДФ, но и на структуру и эксплуатационные характеристики получаемых мембран.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кочервинский В.В. // Успехи химии. 1996. Т. 65, № 10. С. 936–987.
2. Мулдер М.. Введение в мембранную технологию: пер. с англ. – М., 1999.
3. Degen P.J., Sipsas I.S., Rapisarda G.C., Gregg J. United States Patent 5736051. 1998.
4. Lin D.-J., Beltsios K., Young T.-H., Jeng Yi-S., Cheng L.-P. // Journal of Membrane Science. 2006. V. 274. P. 64 – 72.
5. Mago G., Kalyon D. M., Fisher F. T. // Journal of Nanomaterials. 2008. V. 2008. Article ID 759825.

УДК

М.М. Иовлева, В.Н. Смирнова, Н.Г. Шишкина, С.И. Бандурян

ООО «Лирсот», г. Мытищи Московской области

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРОВ АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИАМИДОВ В АСПЕКТЕ КРИТИЧЕСКИХ ТЕМПЕРАТУР РАСТВОРЕНИЯ.

Изучены температурные зависимости оптической плотности концентрированных растворов и осадительных чисел для разбавленных растворов СПАБИ – сополимера из звеньев полиамидобензимидазола (ПАБИ) и поли-п-фенилентерефталамида (ПФТА). Для растворов СПАБИ в ДМАА+3%LiCl подобно сернокислотным растворам ПАБИ и ПФТА можно обнаружить экспериментально НКТР и ВКТР.

Сведения о критических температурах растворения (КТР) любых растворов полимеров позволяют прогнозировать поведение растворов при воздействии температуры в аспекте фазового расслоения. Такой прогноз является особенно важным в случае растворов волокнообразующих полимеров, так как в ходе технологической переработки таких растворов иногда возникает необходимость целенаправленно изменять температуру. Изменение температуры, как правило, неизбежно означает изменение однородности структуры раствора, даже если всё это происходит ещё задолго до достижения КТР и наступления отчётливо регистрируемого фазового расслоения раствора. Однородность формовочного раствора – одна из предпосылок получения качественного волокна.

Всё современное семейство ароматических нитей и волокон в России (Терлон, СВМ, Армос, Русар) и за рубежом (Кевлар) ведёт своё происхождение от поли-п-фенилентерефталамида (ПФТА) и полиамидобензимидазола (ПАБИ). Комбинация химических звеньев этих двух полимеров привела к получению в России сополимера СПАБИ, перерабатываемого через растворы в волокна с ультравысокими механическими (прочность в микропластике свыше 600 кГ/мм²) и термическими свойствами (термостойкость свыше 300 °С).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В данной работе изучены концентрированные и разбавленные растворы СПАБИ в аспекте критических температур растворения (КТР), характеризующих процессы фазового расслоения, происходящие в том числе при переработке концентрированных растворов в волокна.

Для изучения растворов использовали метод спектротурбидиметрии (спектр мутности), позволяющий иметь данные об оптической плотности и гетерогенности растворов. Спектры мутности получали на приборе ФПС – 46 нагретых растворов (до + 140°С) и охлаждённых (до – 8°С). Эксперименты проводили с концентрированными растворами СПАБИ (до 5 г /100 мл) в ДМАА+3% LiCl. На разбавленных растворах изучали

температурную зависимость осадительных чисел в интервале от (- 8 до + 50°C). В качестве осадителя использовали ДМАА/Н₂О 1:1. На рис. 1 и 2 видно, что исследованные зависимости оптической плотности и осадительных чисел от температуры имеют отчётливо экстремальный характер.

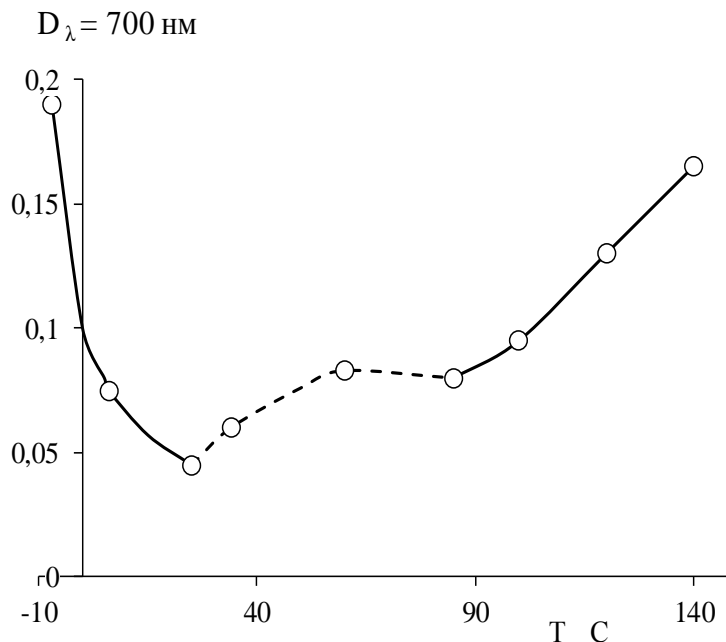


Рис. 1. Изменение оптической плотности $D_{\lambda} = 700 \text{ нм}$ раствора СПАБИ ($c = 5 \%$) от температуры

Такой характер зависимостей означает, что структура растворов с точки зрения гетерогенности/однородности при изменении температуры испытывает влияние двух противоположно действующих процессов. Такими процессами могут быть приближение к одной КТР и удаление от другой КТР. Приближение к ВКТР или к НКТР должно повышать гетерогенность раствора, а удаление от каждой из них должно уменьшать гетерогенность. С учётом этих соображений растворы СПАБИ в ДМАА+3% LiCl следует относить к растворам, в реальном поведении которых сказывается наличие двух КТР: ВКТР и НКТР. И хотя установить конкретные значения КТР затруднительно, факт их не очень далёкого нахождения от температуры кипения и замерзания растворителя ДМАА+3%LiCl, по-видимому, не должен вызывать сомнения.

Дополнительным свидетельством НКТР у растворов СПАБИ может служить факт превращения растворов в гели при нагревании выше 100 °C., причём гелеобразование имеет обратимый характер.

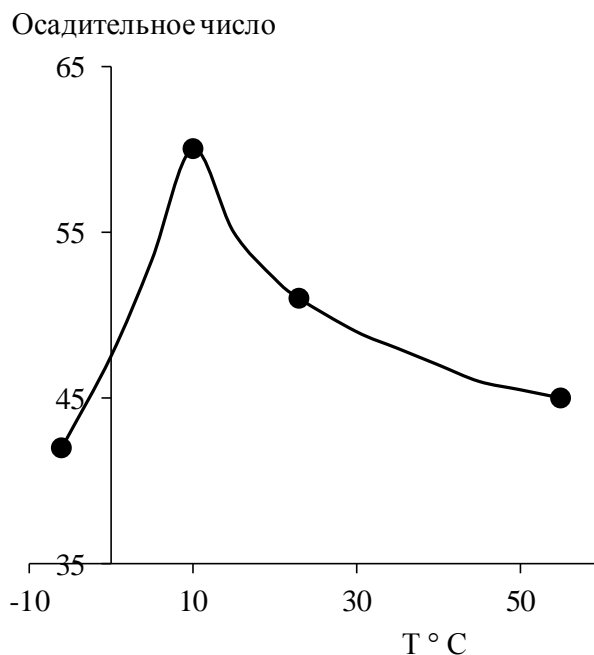


Рис. 2. Осадительные числа раствора СПАБИ при разных температурах

Обнаруженная картина поведения растворов СПАБИ подобна ранее изученной нами на растворах ПФТА и ПАБИ [1; 2]. В цитируемой работе [1] были получены данные об экстремальном изменении с температурой значений второго вириального коэффициента и интегральной мутности растворов. Здесь целесообразно воспроизвести эти данные (рис. 3 и 4).

$A_2 \cdot 10^6, \text{м}^3 \cdot \text{кмоль}/\text{кг}^2$

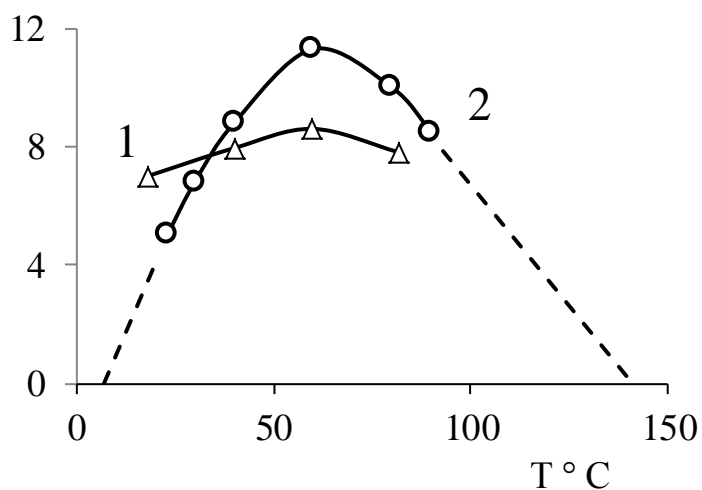


Рис. 3. Температурные зависимости вторых вириальных коэффициентов для ПФТА (1) и ПАБИ (2), растворенных в серной кислоте

Следует обратить внимание на то, что из данных рис.3 возможно оценочно определить КТР ПАБИ: НКТР в области +140 °С и, ВКТР вблизи 0 °С.

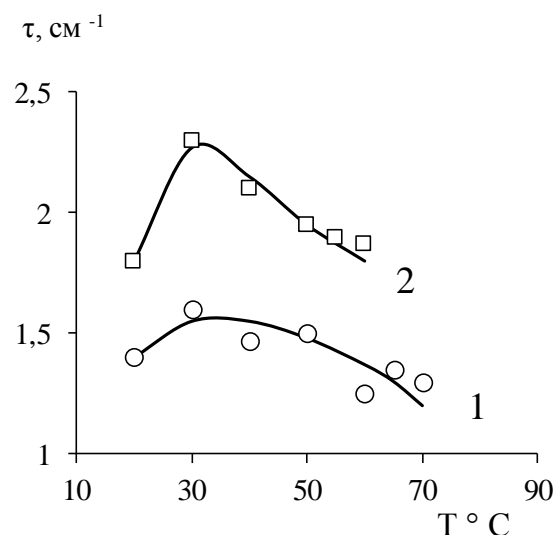


Рис. 4. Температурные зависимости интегральной мутности τ сернокислотных растворов ПФТА с концентрацией 40 (1) и 60 (2) кг/м³

Совокупность всех полученных нами данных позволяет заключить, что вектор и степень изменения температуры изученных растворов ароматических полиамидов (ПФТА, ПАБИ, СПАБИ) обуславливают либо приближение к КТР, либо удаление от неё, что, в свою очередь, изменяет, улучшая или ухудшая гетерогенность/однородность структуры раствора. В соответствии с этим любые температурные воздействия на растворы исследованных ароматических полиамидов необходимо производить с учётом выявленных закономерностей относительно КТР, особенно при изготовлении волокон из растворов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Иовлева М.М., Смирнова В.Н., Прозорова Г.Е.// Высокомолек. соед . 1989. Б. Т 31, № 11. С. 861.
2. Иовлева М.М., Будницкий Г.А.// Хим. волокна. 2000. № 5. С. 36

УДК539.124:539.2+543.842

Т.Н.Спирина¹, Н.Н.Сапрыкина¹, О.А.Андреева¹, А.В.Новоселова¹,
С.М.Крутов², Ю.Н.Сазанов¹

¹Институт высокомолекулярных соединений РАН, г. Санкт-Петербург

²Санкт-Петербургский лесотехнический университет им. С.М.Кирова

СИНТЕЗ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ГИДРОЛИЗНОГО ЛИГНИНА И ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА

Изучена морфология гидролизного лигнина (ГЛГ), полиакрилонитрила(ПАН) и синтезированных на их основе прекурсоров композиционных материалов (КМ). Проведены элементный, термический анализы, ИК-спектроскопия исходных полимеров и композитов (КМ). Показано наличие серы, подтверждающее образование сольвокомплексов ПАН, ГЛГ, КМ с диметилсульфоксидом (ДМСО). Коксовый остаток при термообработке до 800°С, составляющий 48.3%, выше исходных компонентов (ПАН=46.6%, ГЛГ=21.7%) при соотношении ПАН:ГЛГ=30:70 свидетельствует об образовании определенных связей между ПАН и ГЛГ.

Известно использование ПАН для синтеза композиционных материалов в качестве армирующего компонента, в сочетании с полиамидо(имино)кислотами, хитином, хитозаном [1; 2]. Получение КМ на основе ГЛГ с добавлением ПАН представляет интерес, поскольку вопрос утилизации лигнина до сих пор остается актуальным. В ранних работах[3; 4] показано наличие взаимодействия ГЛГ с растворами ПАН в диметилсульфоксиде (ДМСО). Учитывая, что ГЛГ трудно растворим в обычных органических растворителях, обладающих повышенной токсичностью в настоящей работе использован ДМСО, который является так же хорошим растворителем ПАН. Исходя из данных по механизму термохимических превращений ГЛГ, влиянию ДМСО на этот процесс и морфологию лигнина в зависимости от температуры и присутствию активирующих добавок [5; 6], проведен синтез прекурсоров КМ на основе ГЛГ и ПАН. Цель – получение прекурсоров композиционных материалов на основе ГЛГ и ПАН, изучение элементного анализа, термостойкости и структуры этих образцов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

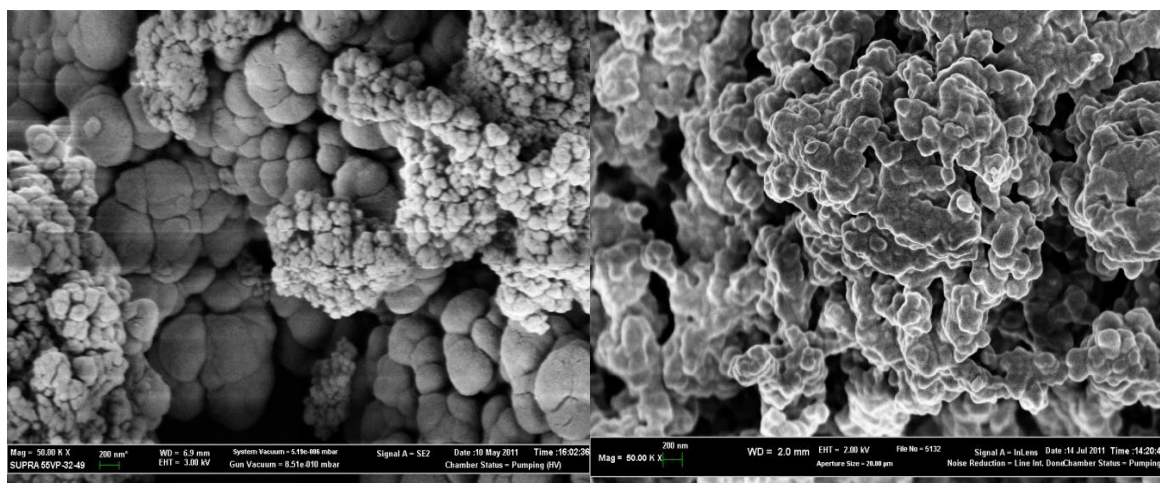
Гидролизный лигнин - продукт Кировского гидролизного завода, измельченный до микрометровых размеров. ММ ГЛГ = 600–30000 [7]. ПАН – сополимер (акрилонитрил с метилакрилатом) производства Саратовского ООО «Нитрон». Диметилсульфоксид – коммерческий продукт ЗАО «Вектон», х.ч. (ТУ 600-3818-89). ММ ПАН = 130×10^3 – 180×10^3 . КМ получали при смешивании растворов компонентов ПАН с лигнином в ДМСО. Общая концентрация полимеров: составляла 20–28 %(масс.) Формование материалов проводили в виде пленок на стекле.

Электронно-микроскопические исследования морфологии образцов изучали на сканирующем электронном микроскопе «SUPRA-SSVP» (Zeiss, Германия). Предварительно образцы напыляли золотом методом катодного распыления на установке Porolon (GB). Элементный анализ сделали на встроенном в микроскоп ЭДС спектрометре MX (INCA Oxford, GB).

ИК Фурье-спектры порошкообразных образцов получали на приборе «Bruker Vertex 70» в таблетках с KBr. Термический анализ образцов осуществляли на приборе фирмы Неч ТГ 209F1 и ДСК 204 FA1 в инертной атмосфере со скоростью нагрева 10 град/мин^{-1} , величину навески варьировали в зависимости от целей эксперимента. Образцы – это порошки или пленки, высушенные до постоянной массы при пониженном давлении и температуре.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Морфология полиакрилонитрила представляет собой правильную хорошо упакованную структуру, сформированную из частиц двух размеров: 40–114 нм и 914–1285 нм (рис.1, а.) При прогревании ПАН происходит циклизация нитрильных групп с последующей стабилизацией образующихся полииминовых циклов. Механизм стабилизации зависит от содержания кислорода в среде обработки. Рост полосы 1595 см^{-1} свидетельствует о том, что образуются нафтиридиновые циклы. Это указывает на значительное содержание кислорода в среде (обычно они образуются при прогревании образцов на воздухе). В спектрах прогретых образцов ПАН наблюдали рост полисопряженных структур валентных колебаний при 1595 см^{-1} и уменьшение полосы валентных колебаний нитрильных групп при 2244 см^{-1} . Причем прогревание ПАН приводит как к существенному снижению интенсивности нитрильной полосы, так и к заметному росту полосы нафтиридиновых циклов (рис. 2)[8; 9]. Известно [10], что размер звена мономера ПАН равен 0,6 нм. Тогда расчет полученных результатов показывает, что размеры частиц в 67 – 2140 раз больше одного мономерного звена ПАН. На рис.1, б. представлен образец ПАН, термообработанный до 200°C . Частицы правильной шарообразной формы превратились в сморщенные образования. Причина – процесс циклизации ПАН. Как показано в [11], между ПАН, ДМСО и водой образуются сольвокомплексы, лигнин также взаимодействует с ДМСО и водой [3]. Элементный анализ гидролизного лигнина показал отсутствие азота и серы в различных срезах (спектрах) образца гидролизного лигнина (рис. 3, табл. 1). В образцах присутствует азот в количестве, приближенном к теоретическому (рис. 4, табл. 2). Что касается КМ на основе полиакрилонитрила с лигнином, элементный анализ КМ свидетельствует о том (рис. 5, табл. 3), что на каком бы участке он не был проведен, везде в той или иной степени присутствует азот, несмотря на то,



а). б

Рис. 1. Морфология ПАН (а) и ПАН (б), термообработанного до 200°C, увеличение в 50 000.

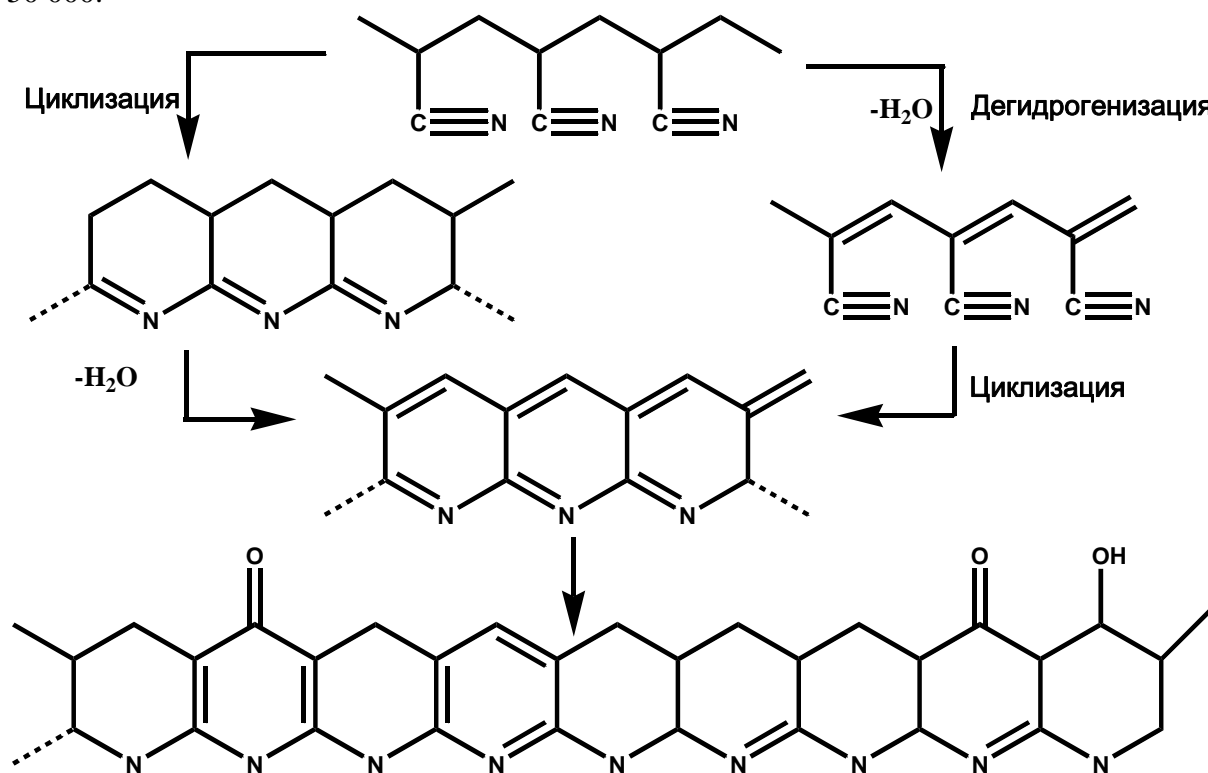


Рис2.Стабилизация ПАН.

Таблица 1. Элементный анализ ГЛГ исходного (масс.%)

Спектр	В статике	C	O	Si
Спектр 1	Да	82.85	16.95	0.20
Спектр 2	Да	84.57	15.43	
Спектр 3	Да	85.34	14.66	
Спектр 4	Да	86.40	13.60	
Макс.		86.40	16.95	
Мин.		82.85	13.60	

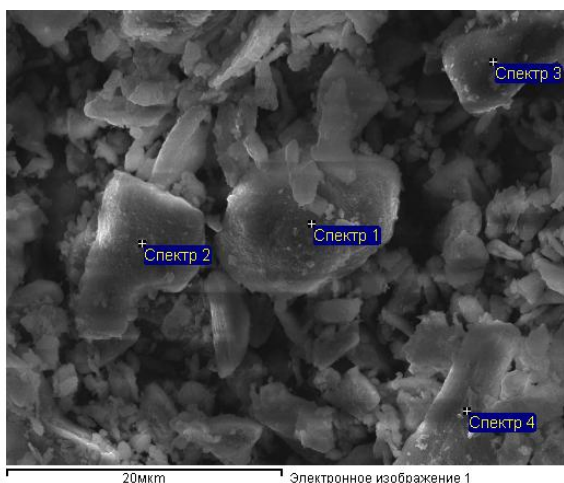


Рис.3. Микрофотография гидролизованного лигнина исходного

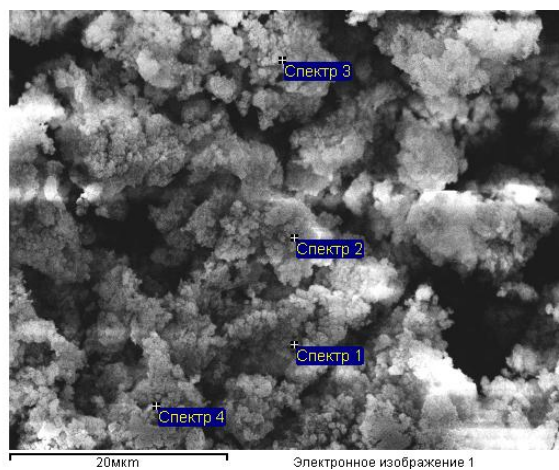


Рис.4. Микрофотография чистого ПАН

Таблица 2. Элементный анализ спектров ПАН (масс.%)

Спектр	В статике	С	N	O
Спектр 1	Да	74.10	24.97	0.93
Спектр 2	Да	72.44	26.74	0.83
Спектр 3	Да	72.37	26.75	0.88
Спектр 4	Да	73.85	25.39	0.76
Среднее		73.19	25.96	0.85
Станд. Откл.		0.92	0.92	0.07
Макс.		74.10	26.75	0.93
Мин.		72.37	24.97	0.76

что ПАНа в КМ значительно меньше, чем лигнина. Этот факт подтверждает достаточную гомогенизацию смеси компонентов. Присутствие серы в составе КМ свидетельствует о ее взаимодействии с компонентами КМ (табл.3).

Поскольку ГЛГ является полифункциональным высокомолекулярным соединением неопределенного строения, то возможно образование сольвокомплексов ДМСО с ПАН и с лигнином, которые неоднородны по количеству и качеству образуемых связей (табл.3).

Таблица 3. Элементный анализ композиционного материала (масс.%)

Спектр	В статике	С	N	O	Si	S
Спектр 1	Да	90,71	2,04	6,27		0,99
Спектр 2	Да	94,02	1,73	1,86		2,39
Спектр 3	Да	88,72	5,90	4,38	0,20	0,80
Спектр 4	Да	85,45	4,04	2,64	1,70	6,18
Спектр 5	Да	84,50	10,54	4,12		0,83
Макс.		94,02	10,54	6,27	1,70	6,18
Мин.		84,50	1,73	1,86	0,20	0,80

При термообработке образцов до 800°C в инертной атмосфере получены данные по коксовым остаткам, представленным в табл. 4. Эти результаты вновь подтверждают образование связей между ПАН и

лигнином, поскольку остаточная масса не является аддитивной по отношению к процентному содержанию полимеров.

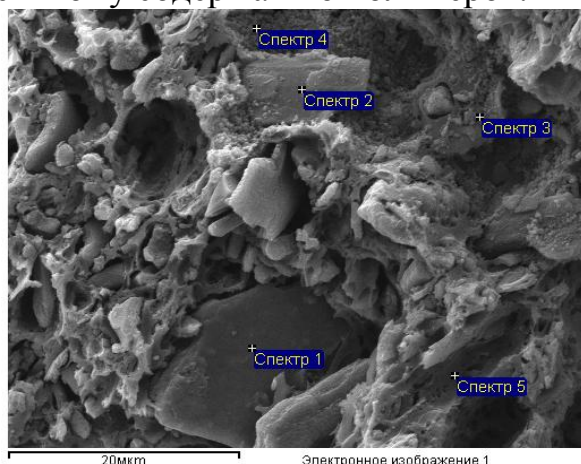


Рис.5. Микрофотография композиционного материала

Таблица 4. Коксовый остаток при термообработке образцов до 800°C

№ образца	Соотношение полимеров ПАН:ГЛГ (вес%)	Коксовый остаток (вес.%)
1	0:100	21.7
2	100:0	46.6
3	30:70	48.3

Таким образом, данные подтверждают образование сольво-комплексов полиакрилонитрил-диметилсульфоксид, гидролизный лигнин-диметилсульфоксид. Получены прекурсоры гидролизного лигнина с полиакрилонитрилом при различном соотношении исходных компонентов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Спирина Т.Н., Новоселова А.В., Сазанов Ю.Н., Згонник В.Н.// Высокомолек. соед. 1992. Т.(А) 34, №5. С.31.
2. Сидорович А.В., Сазанов Ю.Н., Праслова О.Е.и др. // Ж. прикл. химии, 2006. Т.79, вып.8. С.1341.
3. Сазанов Ю.Н., Крутов С.М., Грибанов А.В. и др.// Ж. прикл. химии. 2011. Т. 84, вып.7. С.1167.
4. Сазанов Ю.Н., Федорова Г.Н., Куликова Е.М.и др. //Ж. прикл. химии. 2007. Т.80, вып.4. С.632.
5. Спирина Т.Н., Сапрыкина Н.Н., Андреева О.А.и др. //ЖПХ. 2012. Т.85, вып.5. С. 794.
6. Крутов С.М., Зарубин М.Я., Сазанов Ю.Н. Лигнины. СПб, 2011.
8. Wiles K.B. Determination of reactivity ratios for acrylonitrile/methyl acrylate radical copolymerization via nonlinear methodologies using real time FTIR? MSc thesis, Faculty of the Virginia Polytechnic Institute and State University: Blacksburg, Virginia, 2002.
9. Bansal R.C., Donnet J.B., Stoeckli F. Active carbon. New York: Marcel Dekker Inc., 1988.
10. Henrici-Olive G., Salvador Olive // Advantes in Polymer Science, 1979. Vol. 32. P. 123
11. Веттегрень В.И., Кулик В.Б., Савицкий А.В. и др. // Ж. техн. физики. 2010. Т.80, вып.5. С.151.

УДК 547.458.81

А.Е. Завадский

НИИ термодинамики и кинетики химических процессов Ивановского государственного химико-технологического университета

ОСОБЕННОСТИ АНАЛИЗА ОРИЕНТАЦИИ КРИСТАЛЛИТОВ В ПРИРОДНЫХ ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ ВОЛОКНАХ МЕТОДОМ РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКТОМЕТРИИ

Описана методика рентгенодифрактометрического анализа ориентации кристаллитных образований в природных целлюлозных волокнах с использованием специального держателя образцов. Показана возможность учета спирального угла закручивания фибрилл в хлопковых волокнах и доказано существенное влияние указанного фактора на показатели ориентации кристаллитов. Продемонстрирована взаимосвязь повышения разрывной нагрузки хлопчатобумажной ткани в результате мерсеризации с увеличением ориентации кристаллитов в волокнах.

Физико-механические свойства целлюлозных волокон в значительной степени определяются ориентацией кристаллитных образований полимера по отношению к оси волокна. Рентгенограммы ориентированных целлюлозных волокон характеризуются наличием экваториальных и меридиональных рефлексов, а также слоевых линий [1], наглядно свидетельствующих о текстуре указанных объектов. Объяснить данное явление можно ориентацией кристаллитов и, как следствие, элементарных ячеек целлюлозы в волокнах, являющихся подобием вращающегося кристалла.

В связи с этим для определения параметров ориентации кристаллитных образований в целлюлозных волокнах широкое распространение получил рентгенографический метод [1; 2]. С появлением рентгеновских дифрактометров классические методы анализа ориентации кристаллитов по характеристикам распределения интенсивности в рефлексах на основе сложного аналитического подхода уступают место более простым методикам [3–5].

Цель работы – решение методических проблем анализа ориентации кристаллитных образований в природных целлюлозных волокнах методом рентгеновской дифрактометрии. В качестве объектов исследования использовали волокна хлопка, выделенные из отваренной ровницы, и верхневолжского льна.

Рассеяние рентгеновских лучей волокнами анализировали на дифрактометре ДРОН-3, используя излучение CuK_α , выделенное Ni фильтром. Съёмку осуществляли по схеме «на прохождение» при одновременном повороте образца и детектора (схема $\theta - 2\theta$).

Спецификой дифрактометрических исследований является регистрация излучения, как правило, в одной горизонтальной плоскости. В соответствии с этим экваториальное и меридиональное рассеяние исследовали при

вертикальном и горизонтальном положении волокон. Для реализации указанных вариантов съемки образцы готовили из волокон, уложенных параллельно в специально созданном держателе 1 (рис. 1), устанавливаемом на гониометрической приставке, позволяющей осуществлять регулируемый поворот волокон в вертикальной плоскости.

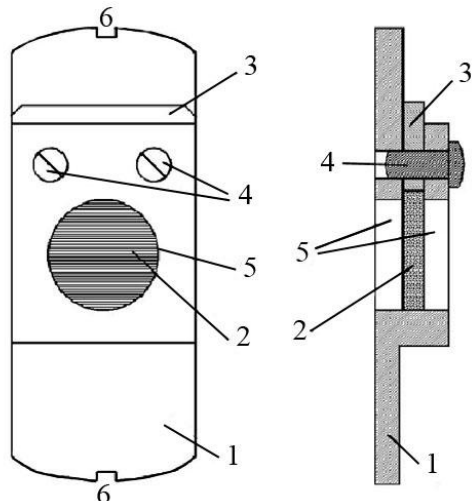


Рис. 1. Держатель волокон для дифрактометрического анализа

Конструкция держателя обеспечивает возможность получения из ориентированных волокон плоских образцов 2, повышение компактности которых достигается специальной пластиной 3, фиксируемой винтами 4. Окна 5 для рентгеновского излучения ограничивают высоту пучка. Выемки 6 на корпусе держателя служат для крепления последнего на гониометрической приставке пружинными зажимами.

Применение такого приспособления обеспечивает сохранение условий рассеяния при повороте волокон вокруг горизонтальной оси, что важно в случае щелевой коллимации излучения. Кривые интенсивности экваториального и меридионального рассеяния волокнами хлопка и льна приведены на рис. 2.

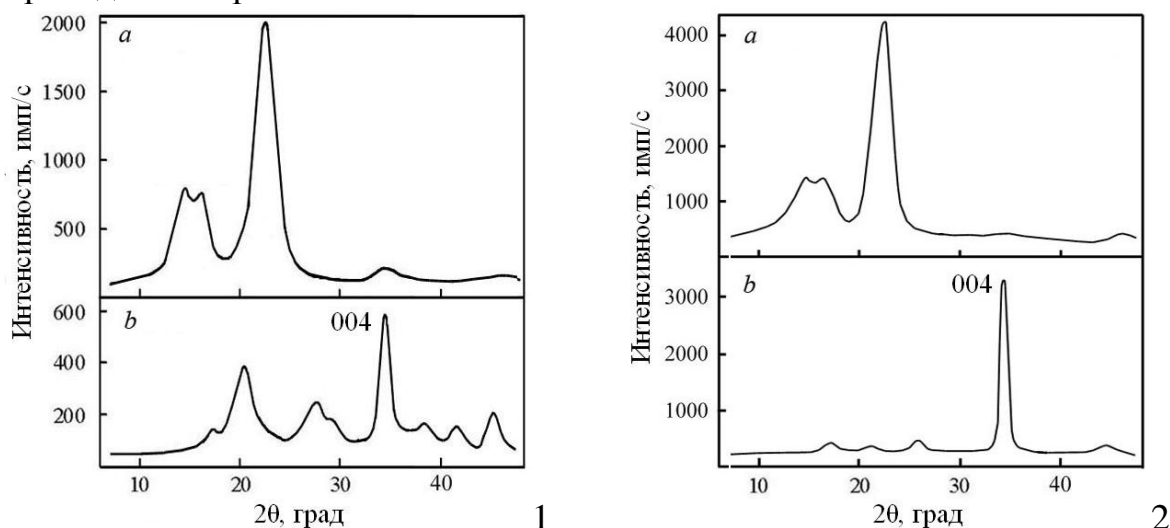


Рис. 2. Кривые экваториального (а) и меридионального (b) рассеяния рентгеновских лучей волокнами: 1 – хлопка; 2 – льна

Для описания ориентации кристаллитов анализируют азимутальный профиль интенсивности характерного рефлекса, получаемый путем регулируемого поворота образца вокруг горизонтальной оси на угол δ при постоянном угле 2θ [4–6], как показано на схеме, представленной на рис.3. По полуширине указанного распределения определяют угловое

расхождение α , характеризующее разориентацию кристаллитов полимера. Такой анализ проводят, как правило, для основных осей кристаллической решетки по рефлексам, имеющим два нулевых индекса [6; 7]. Вследствие специфики строения элементарных ячеек различных полиморфов целлюлозы [8] для целлюлозных материалов такой общей линией является рефлекс 004 (ось c элементарной ячейки направлена параллельно молекулярным цепям).

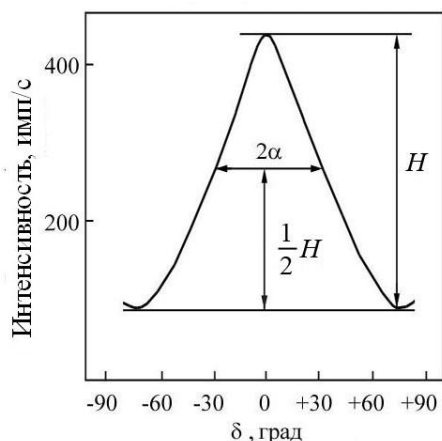


Рис. 3. Схема анализа азимутального профиля интенсивности рефлекса

Используемая схема съемки с поворотом плоскости образца из волокон на угол θ позволила выявить интенсивные максимумы 004 для хлопка и льна, проявляющиеся на кривых меридионального рассеяния (рис. 2). В соответствии с этим детектор устанавливали под углом $2\theta = 34,6^\circ$ (положение рефлекса 004) и по азимутальному профилю интенсивности определяли угол α , характеризующий среднее отклонение осей кристаллитов от оси волокон.

Более удобным параметром является коэффициент ориентации k , рассчитываемый по углу α , но в отличие от последнего, характеризующий ориентацию кристаллитов на основе прямой пропорциональности [2]

$$k = \frac{90^\circ - \alpha}{90^\circ}.$$

Результаты анализа параметров ориентации кристаллитных образований целлюлозы в волокнах хлопка и льна приведены в табл. 1.

Таблица 1. Параметры ориентации кристаллитов для волокон хлопка и льна

Вид волокон	α , град	k
Хлопок	29,6	0,671
Лен	7,85	0,914
Коэффициент вариации, %	2,0	2,0

Представленные данные наглядно свидетельствуют о том, что для хлопковых волокон угол α существенно превышает указанный параметр для волокон льна. Служит ли это свидетельством низкой ориентации кристаллитных образований в хлопке?

Особенностью биоморфологического строения хлопковых волокон является наличие поверхностного слоя – первичной стенки; вторичной стенки, состоящей из слоев фибрилл, образующих левовращающие и правовращающие спирали вокруг оси; третичной стенки и канала [9]. Причем основная масса целлюлозы содержится во вторичной стенке, что

определяет ее основной вклад в дифракционную картину.

Таким образом, параметр α является комплексным и включает в себя не только угол разориентации кристаллитов $\alpha_{кр}$ в фибриллах, но и спиральный угол φ , характеризующий закручивание фибрилл вокруг оси волокон. При определении указанных параметров для хлопковых волокон использовали систему уравнений из работы [10], составленных на основе анализа азимутального профиля интенсивности рефлекса 004,

$$\begin{cases} I_1 \exp(H^2 \delta_1^2) = \cosh(2H^2 \delta_1 \varphi), \\ I_2 \exp(H^2 \delta_2^2) = \cosh(2H^2 \delta_2 \varphi), \end{cases}$$

где $H^2 = (\ln 2) / \alpha_{кр}^2$; I_1 и I_2 – интенсивности рассеяния при углах $\delta_1 = 15^\circ$ и $\delta_2 = 30^\circ$, рассчитанные относительно интенсивности максимума при $\delta = 0$.

Расчет показал, что для хлопковых волокон спиральный угол составляет $15,2^\circ$ и, следовательно, вносит значительный вклад в величину α (табл. 1). Установлено, что угол разориентации кристаллитов в фибриллах равен $14,4^\circ$. Полученные результаты согласуются с данными по дифракции электронов непосредственно на фибриллах хлопка [11].

Детальный анализ параметров ориентации кристаллитов в хлопковых волокнах представляет интерес для описания механизма повышения разрывной нагрузки текстильных материалов при обработке реагентами, вызывающими внутрикристаллитное набухание и пластификацию целлюлозы. Одним из таких практически значимых процессов является мерсеризация хлопчатобумажных тканей, заключающаяся в обработке их концентрированными водными растворами гидроксида натрия при различных режимах натяжения [12].

Количественные данные по определению параметров ориентации кристаллитных образований для волокон хлопчатобумажной ткани, обработанной 23% раствором NaOH при 20°C в течение 60 с в свободном и фиксированном состоянии, представлены в табл. 2.

Таблица 2. Параметры ориентации кристаллитов для волокон ткани, мерсеризованной в различных условиях

Условия обработки ткани	α , град	φ , град.	$\alpha_{кр}$, град
В свободном состоянии	35,3	20,1	15,5
В фиксированном состоянии	20,6	15,1	8,4
Без обработки	28,2	14,9	13,5

Полученные результаты показывают, что обработка ткани в свободном состоянии приводит к существенному увеличению спирального угла φ . Данное явление должно быть связано с усадкой текстильного материала в результате релаксации внутренних напряжений при образовании щелочной целлюлозы практически по всему объему волокон. Подтверждением служит 70% переход целлюлозы I в целлюлозу II в

результате мерсеризация ткани в указанных условиях, о чем свидетельствует оценка полиморфного состава волокон по методике из работы [13]. Необходимо отметить, что угол разориентации кристаллитов $\alpha_{кр}$ при такой обработке возрастает лишь на $2,0^\circ$.

В случае обработки ткани в фиксированном состоянии спиральный угол сохраняет свое значение, но наблюдается значительное снижение угла разориентации кристаллитных образований (табл. 2) под действием усадочных напряжений.

В табл. 3 представлены результаты определения в соответствии с ГОСТ 3813-72 разрывной нагрузки (P_p) и относительного разрывного удлинения (ϵ_p) ткани, мерсеризованной в различных условиях.

Таблица 3. Изменение физико-механических показателей ткани (по основе) в результате мерсеризации в различных условиях

Условия обработки ткани	P_p , Н	ϵ_p , %
В свободном состоянии	438	13,2
В фиксированном состоянии	494	6,3
Без обработки	440	7,6

Повышение разрывной нагрузки ткани в результате мерсеризации в фиксированном состоянии в полной мере согласуется с уменьшением угла разориентации кристаллитов (табл. 2).

Анализ ориентации кристаллитных образований в целлюлозных волокнах методом рентгеновской дифрактометрии может быть использован для оптимизации условий повышения физико-механических показателей текстильных материалов при различных обработках.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hermans P.H. Physics and Chemistry of Cellulose Fibers. New York, 1949.
2. Калиновски Е., Урбанчик Г.В. Химические волокна. М.; 1966.
3. Hermans P.H., Weidinger A. // Text. Res. J. 1961. V. 31. P. 558–571.
4. Creely J.J., Segal L., Ziifle H.M. // Text. Res. J. 1956. V. 26. P. 789–795.
5. Kalyanaraman A.R. // Text. Res. J. 1978. V. 48. P. 582–591.
6. Мартынов М.А., Вылегжанина К.А. Рентгенография полимеров. Л.; 1972.
7. Kasai N., Kakudo M. X-Ray Diffraction by Macromolecules. Springer Series in Chemical physics. Berlin, Heidelberg; 2005.
8. Zugenmaier P. Crystalline Cellulose and Derivatives: Characterization and Structures. Springer Series in Wood Science. Berlin, Heidelberg; 2008.
9. Кленкова Н.И. Структура и реакционная способность целлюлозы. Л.; 1976.
10. De Luca L.B., Orr R.S. // J. Polym. Sci. 1961. V. 54. P. 457–470.
11. Hebert J.J., Carra J.H., Esposito C.R. et al. // Text. Res. J. 1973. V. 43. P. 260–261.
12. Завадский А.Е. // Изв. вузов. «Химия и хим. Технология». 2011. №10. С.104–108.
13. Завадский А.Е. // Химические волокна. 2007. №6. С.46–48.

А.Г. Насонов¹, С.В. Бронников²¹Санкт-Петербургский государственный технологический университет растительных полимеров²Институт высокомолекулярных соединений РАН, г. Санкт-Петербург

КИНЕТИКА РОСТА УПОРЯДОЧЕННОЙ ФАЗЫ В ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СМЕСИ ПРИ ФАЗОВОМ ПЕРЕХОДЕ ИЗ ИЗОТРОПНОЙ ЖИДКОСТИ

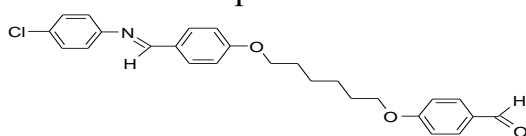
С использованием поляризационной микроскопии изучена кинетика образования и роста размера капель упорядоченной фазы смеси жидкокристаллических (ЖК) азометиновых соединений при фазовом переходе из изотропной жидкости. Размер упорядоченной ЖК-фазы в процессе перехода определяли статистически и описывали уравнением модели, построенной в рамках термодинамики необратимых процессов. Установлено, что кинетика роста упорядоченной фазы при фазовом разделении ЖК-смеси может быть описана универсальным законом роста кластеров, определение показателя степени которого позволило выявить механизмы протекания процессов на каждой стадии кинетики роста упорядоченной фазы.

Жидкокристаллические (ЖК) смеси уже широко применяются в различных областях техники (дисплеи, индикаторы, термометры и т.д.) [1]. Их использование основано на переходе из изотропного в упорядоченное ЖК-состояние при внешнем (в частности, термическом) воздействии. С теоретической точки зрения любые изменения в системе в процессе фазового перехода становятся возможными, когда внешний параметр, например температура, достигает критического значения. Фазовые переходы относятся к явлениям, типичным для самоподобных (скейлинговых) систем, описываемых термодинамикой необратимых процессов. Обычно эволюцию размера d кластеров с течением времени t описывают скейлинговой функцией $d \sim t^n$, где n – фрактальная размерность, определяющая механизм процесса [2; 3].

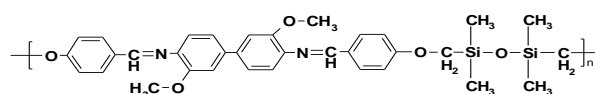
В данной работе представлены результаты исследования кинетики образования и роста размера упорядоченной фазы в смеси азометинового ЖК-полимера и азометинового ЖК-мономера при фазовом переходе из изотропной жидкости.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования являлась смесь азометинового ЖК-мономера (25%) и азометинового ЖК-полимера (75%), имеющих следующее химическое строение:



азометиновый ЖК- мономер



азометиновый ЖК- полимер

Выбор компонентов смеси обусловлен тем, что азометиновые соединения относятся к синтетически легко доступным материалам, которые в настоящее время активно применяются в оптоэлектронике [4–6]. Кроме того, для оптимизации ЖК-систем в промышленности часто используют именно смеси ЖК-веществ, структура которых занимает промежуточное положение между низко- и высокомолекулярных ЖК-веществ.

Исследуемая смесь в виде порошка помещалась в зазор (15 мкм) измерительной ячейки (Е.Н.С., Япония), которая устанавливалась на нагревательном столике поляризационного оптического микроскопа, позволяющим поддерживать температуру с точностью $\pm 0.1^\circ\text{C}$. Затем со скоростью $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ нагревали образец до изотропного состояния ($T=300^\circ\text{C}$), выдерживали 10 мин и охлаждали со скоростью $10^\circ\text{C}/\text{мин}$.

Процесс роста капель в процессе фазового разделения регистрировали с помощью цифровой камеры «HYPER HAD SSC-DC38P» (SONY). На каждой микрофотографии анализировали до 3000 капель с помощью компьютерной программы ImageTool 3.0 и строили гистограммы, которые описывали аналитически с помощью уравнения модели обратимой агрегации. Построенная в рамках термодинамики необратимых процессов модель описывает микроструктуру различных систем функцией

$$h(S) = aS^2 \exp\left(-\frac{S\Delta u_0}{kT}\right), \quad (1)$$

где $h(S)$ – статистическое распределение характеристического размера (площади) S агрегатов, a – нормирующий множитель, Δu_0 – энергия агрегации, k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура. Средняя площадь $\langle S \rangle$ капель определялась как нормированное математическое ожидание

$$\langle S \rangle = \frac{\int_0^\infty Sh(S)dS}{\int_0^\infty h(S)dS} = \frac{3kT}{\Delta u_0}, \quad (2)$$

а линейный средний размер (диаметр $\langle d \rangle$) капли – как

$$\langle d \rangle = 2\sqrt{\frac{\langle S \rangle}{\pi}}. \quad (3)$$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены микрофотографии ЖК-смеси, полученные в ходе исследования кинетики роста капель ЖК-фазы при фазовом переходе ЖК-смеси из изотропного состояния при охлаждении. Видно, что с течением времени происходят образование новых капель ЖК-фазы и увеличение их размера.

На рис. 2 представлены результаты статистической обработки микрофотографий в виде зависимости относительного числа капель от их площади в различные моменты времени с начала фазового разделения, которые описывали аналитически с помощью уравнения модели обратимой агрегации (1).

На рис. 3, *a* представлена зависимость среднего диаметра $\langle d \rangle$, вычисленного с использованием уравнения (3), от времени. Видно, что увеличение размера капель ЖК-смеси протекает в две стадии. На первой стадии количество упорядоченных ЖК-капель и их размер быстро возрастают, в то время как на второй стадии рост размера капель замедляется вследствие их коалесценции. Критическое время $t^* \cong 100$ с разделяет эти стадии.

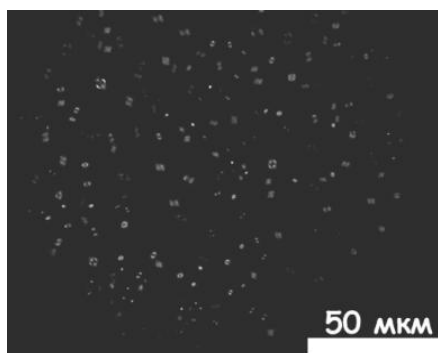
Для количественного описания полученных данных использовали универсальную скейлинговую функцию в виде [3]

$$\langle d \rangle = Ct^n. \quad (4)$$

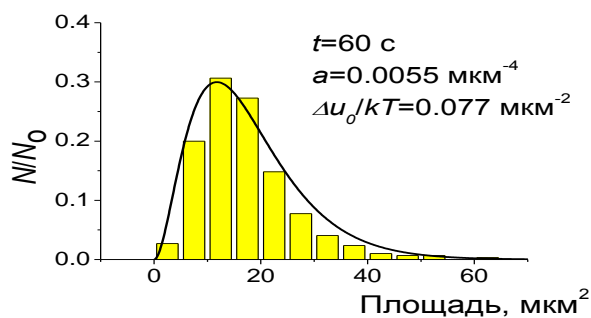
Для нахождения параметров C и n уравнения (4) строили зависимости среднего диаметра от времени в логарифмических координатах (рис. 3, *б*). Установлено, что первая стадия характеризуется линейной зависимостью от времени, т.е. $n \cong 1$. Согласно теории [9] $n = 1$ соответствует режиму «глубокого охлаждения», обусловленного разностью свободной энергии между упорядоченной и изотропной состояниями. На стадии коалесценции рост капель протекает пропорционально $t^{1/2}$, что свидетельствует о диффузионном механизме коалесценции капель [9].

Таким образом, в результате выполненных исследований обнаружены две стадии кинетики роста упорядоченной ЖК-фазы в изотропной смеси азометинового ЖК-мономера и азометинового ЖК-полимера при охлаждении: 1) образование и рост размера капель и 2) коалесценция капель. Причём обе стадии удалось количественно описать универсальным законом роста кластеров и установить механизм процесса.

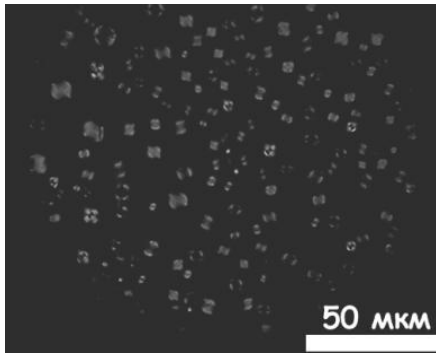
Предложенный подход может быть использован для оценки качества, а также количественного описания и прогнозирования поведения ЖК-систем, используемых в устройствах технического назначения.



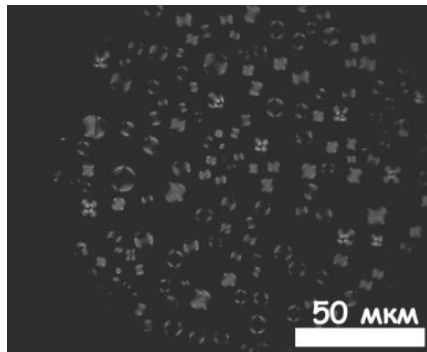
(a)



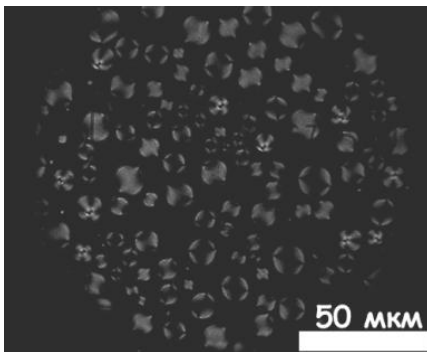
(a)



(б)

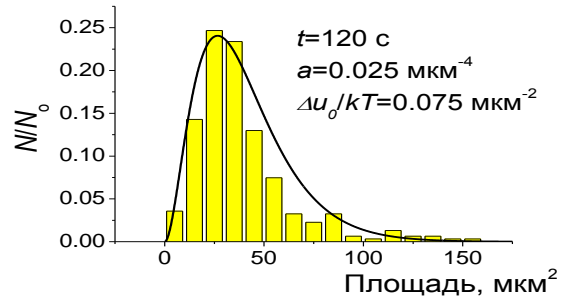


(е)

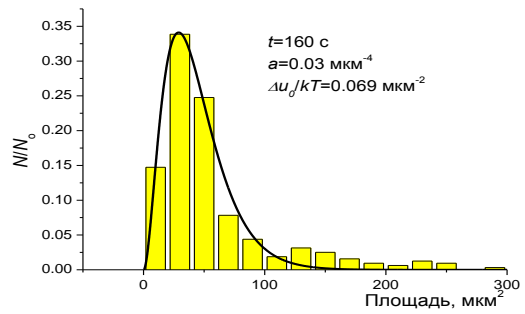


(z)

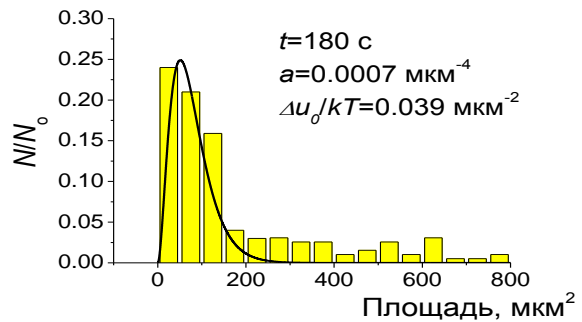
Рис. 1. Микрофотографии смеси ЖК-мономер/ЖК-полимер через 60 (а), 120 (б), 160 (е) и 240 с (z) с момента фазового разделения



(б)

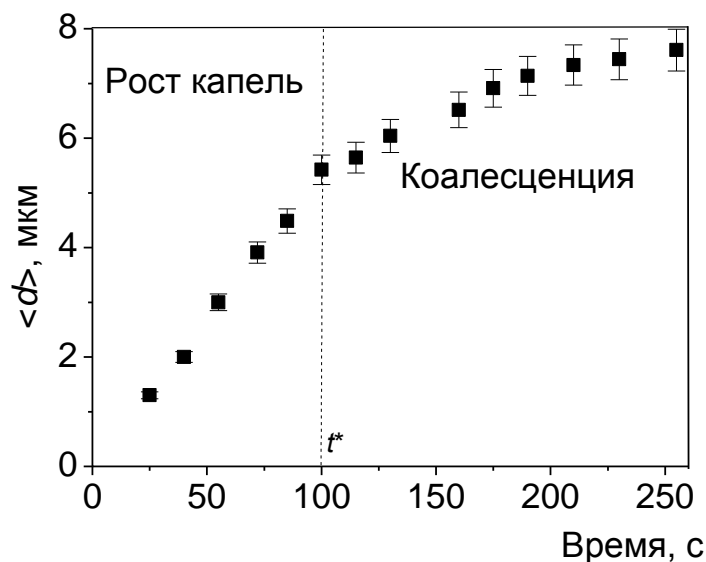


(е)

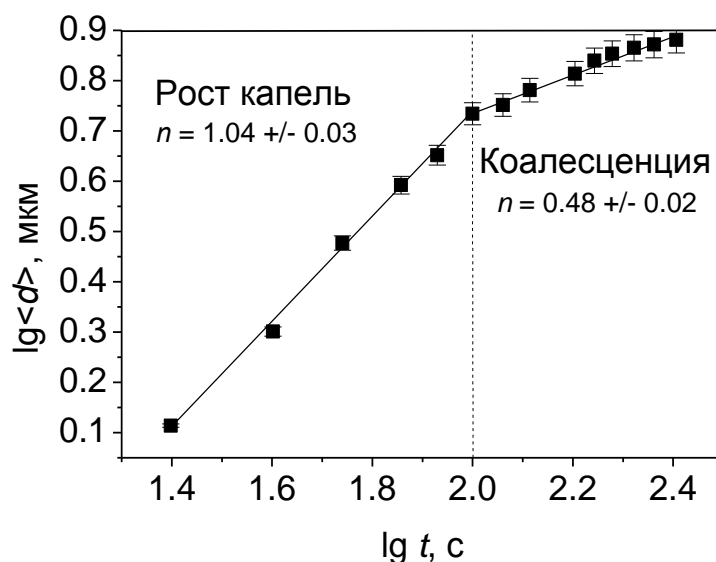


(z)

Рис. 2. Статистические распределения площади капель смеси ЖК-мономер/ЖК-полимер, полученные при обработке микрофотографий (рис. 1), и их аналитическое описание уравнением (1)



(a)



(б)

Рис. 3. Зависимость среднего диаметра $\langle d \rangle$ нематических капель смеси ЖК-мономер/ЖК-полимер от времени с момента начала фазового разделения (а) и её интерпретация в логарифмических координатах (б)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сонин А.С. Введение в физику жидких кристаллов. М.
2. Meakin P. // Physica A. 1980. V. 165, № 1. P. 1.
3. Bray A.J. // Physica A. 1993. V. 193, № 1. P. 41.
4. Amudson K., vonBlaaderen A., Wiltzius P. // Phys. Rev. E. 1997. V.55, №2. P. 1646.
5. Matsumoto T., Matsuoka T., Suzuki Y., Miqazawa K., Kurosaki T., Mizukami T. // Macromol. Symp. 2003. V.199. P.83.
6. Morgan P.W., Kwolek S.L., Pletcher T.C. // Macromolecules. 1987. V.20, №4. P.729.
7. Kilian H.G., Metzler R., Zink B. // J. Chem.Phys. 1997. V. 107. P. 8697.
8. Killian H.G., Bronnikov S., Sukhanova T. // J. Phys. Chem. 2003. T.77. V. 6. P. 974.
9. Madras G., McCoy B.J. // J. Chem. Phys. 2002. V.117, №17. P. 8042–8049.

УДК 678.54:535.33

Б.И. Лирова, Е.А. Лютикова, Т.Э. Филина, О.А. Котельникова

Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина,
г. Екатеринбург

МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АЦЕТАТОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ С ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДОМ

Методами ИК-Фурье спектроскопии и рентгеноструктурного анализа изучены межмолекулярное взаимодействие и структура пленок диацетата и триацетата целлюлозы в процессе сорбции паров диметилсульфоксида.

Изучение поведения эфиров целлюлозы в среде различных растворителей является важной задачей с точки зрения направленного регулирования физико-химических свойств таких систем. Особую актуальность эта проблема приобретает в связи с тем, что производные целлюлозы относятся к полимерам, обладающим повышенной жесткостью цепей макромолекул и способным к образованию жидкокристаллических мезофаз в расплавах и растворах [1; 2]. Известно, что образование ЖК фазы в ацетатах целлюлозы может происходить в присутствии паров органических растворителей [3]. В пленках, модифицированных парами растворителей, возникает устойчивый во времени эффект наведенной анизотропии. При этом воздействие растворителей на фазовое поведение полимерных систем зависит от их взаимодействия с макромолекулами и наличия внутри- и межмолекулярных водородных связей в полимере.

Однако прямые доказательства роли специфического взаимодействия низкомолекулярных жидкостей с производными целлюлозы и изменения межцепного взаимодействия при структурных перестройках в этих системах немногочисленны.

Одним из наиболее чувствительных методов анализа структуры макромолекул и межмолекулярного взаимодействия, обусловленного водородными связями, является метод ИК-Фурье спектроскопии. Этот метод был использован нами для изучения механизма формирования ЖК фазы в пленках диацетата целлюлозы в процессе сорбции паров нитрометана [4]. Задача работы состояла в изучении механизма межмолекулярного взаимодействия ацетатов целлюлозы (АЦ) различной степени ацетилирования с диметилсульфоксидом, в присутствии которого возможно образование ЖК состояния [3].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования являлись пленки диацетата (ДАЦ) и триацетата целлюлозы (ТАЦ), приготовленные из 1,5% растворов ДАЦ в ацетоне и ТАЦ в метилхлориде. Для получения пленок использовали образцы ДАЦ и ТАЦ отечественного производства, полученные методом гетерогенного ацетилирования и омыления. Содержание ацетатных групп

по паспортным данным: в ДАЦ – 54,2%, в ТАЦ – 60,5%. Пленки готовили в чашках Петри. Растворитель испаряли при комнатной температуре в воздушном термостате в течение суток, затем сушили до постоянной массы в вакуумном шкафу без нагревания. Толщина пленок составляла ~50 мкм. В качестве растворителя использовали диметилсульфоксид (ДМСО) – апротонный сильнодонорный полярный растворитель (донорное число $DN_{SbCl_5} = 28,9$; дипольный момент $\mu = 3,54$ D [5]).

Сорбцию паров ДМСО пленками ДАЦ осуществляли при комнатной температуре в герметически закрытом сосуде, частично заполненном растворителем. Количество поглощенных паров растворителя определяли гравиметрически. Содержание полимеров в конце опытов составляло ~70%. Фазовое состояние систем оценивали визуально и с помощью поляризационного микроскопа ПОЛАМ С-112 в проходящем свете.

ИК спектры записывали на ИК-Фурье спектрометре «Nicolet 6700 Thermo Scientific» с детектором DTGS. Обработку и анализ спектров осуществляли с помощью программного обеспечения OMNIC. Исследование структуры пленок проводили также методом рентгеноструктурного анализа на приборе «Bruker D8 ADVANCE» с излучением $Cu K_\alpha$ в диапазоне углов 2θ : 6^0 – 40^0 .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

О межмолекулярном взаимодействии ДАЦ и ТАЦ с ДМСО в процессе сорбции его паров судили по изменениям в ИК спектрах в области валентных колебаний гидроксильных (ν_{O-H}) и карбонильных ($\nu_{C=O}$) групп макромолекул, которые могут участвовать в образовании внутри- и межмолекулярных водородных связей, а также по изменениям в конформационно-чувствительной области спектра [6; 7]. На рис. 1 представлены ИК спектры пленок ДАЦ и ТАЦ в области валентных колебаний гидроксильных групп в процессе сорбции паров ДМСО.

Полосы поглощения ν_{O-H} имеют сложную форму, которая изменяется во времени. Сложный контур полос обусловлен наличием различных по энергии типов водородных связей [6–9]. Было проведено разделение полос поглощения исходных пленок и в процессе сорбции растворителя на составляющие компоненты по программе PEAK RESOLVE.

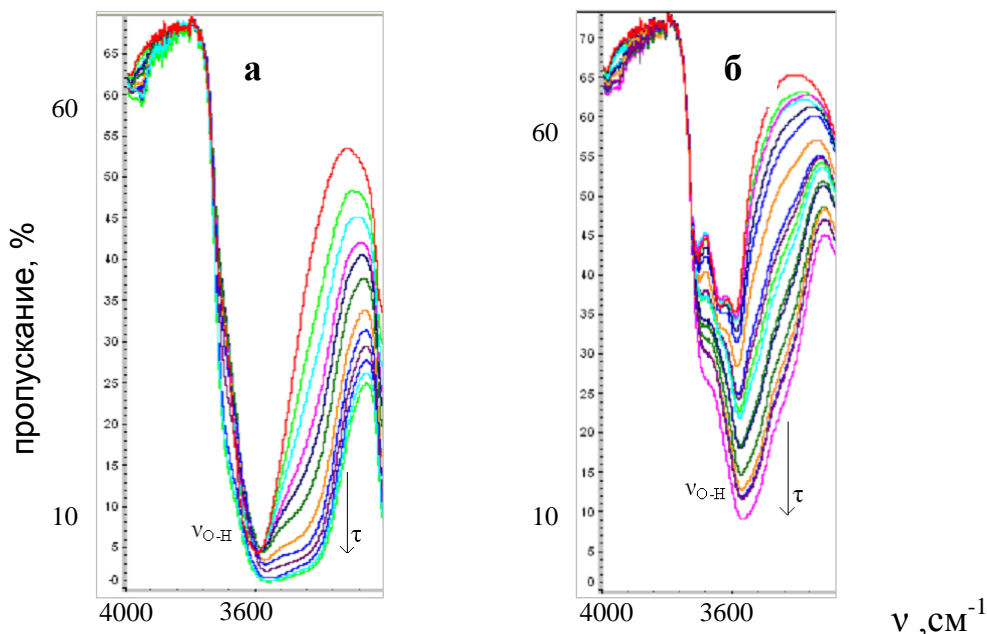


Рис.1. ИК спектры плёнок ДАЦ (а) и ТАЦ (б) в области $\nu_{\text{O-H}}$ в процессе сорбции паров ДМСО

На рис.2 представлено разделение полос поглощения $\nu_{\text{O-H}}$ для исходных плёнок. Видно, что полосы поглощения $\nu_{\text{O-H}}$ АЦ образованы несколькими компонентами. Полосы с максимумами $\sim 3638 \text{ см}^{-1}$ и $\sim 3608 \text{ см}^{-1}$ следует отнести к колебаниям свободных первичных и вторичных

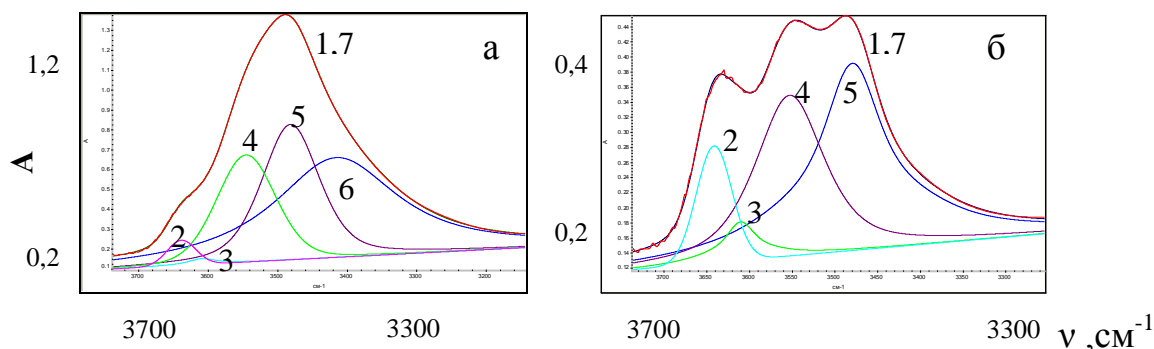


Рис.2. Разделение экспериментальных полос поглощения (кривые 1) ν_{OH} исходных ДАЦ (а) и ТАЦ (б) на компоненты (2–6). Кривая 7 – результат сложения 2–6

гидроксильных групп в макромолекулах АЦ [10; 11]. Полоса поглощения $\sim 3472 \text{ см}^{-1}$, по мнению авторов работ [6; 7], относится к внутримолекулярным водородным связям с участием вторичных гидроксильных групп двух соседних пиранозных циклов макромолекулы $\text{O}'_{(3)}\text{-H}'_{(3)}\dots\text{O}_{(5)}$ и с участием первичной гидроксильной группы $\text{O}_{(2)}\text{-H}_{(2)}\dots\text{O}'_{(6)}$. Полоса поглощения $\sim 3550 \text{ см}^{-1}$ относится к слабым межмолекулярным Н-связям $\text{O}'_{(6)}\text{-H}'_{(6)}\dots\text{O}'_{(3)}$ с участием первичных гидроксильных групп ацетата целлюлозы [6; 7]. Наличие низкочастотной полосы $\sim 3415 \text{ см}^{-1}$ в пленке ДАЦ связано с валентными колебаниями ОН групп, включенными в относительно сильные межцепные водородные

связи О-Н...О-Н и О-Н...О=C [6]. Для ТАЦ сильное межцепное взаимодействие не реализуется, что может быть связано с меньшим содержанием гидроксильных групп в макромолекулах ТАЦ по сравнению с ДАЦ.

При поглощении растворителя пленками ДАЦ и ТАЦ по сравнению с исходными пленками происходит появление дополнительных полос поглощения в низкочастотной области (рис.3). На начальных стадиях

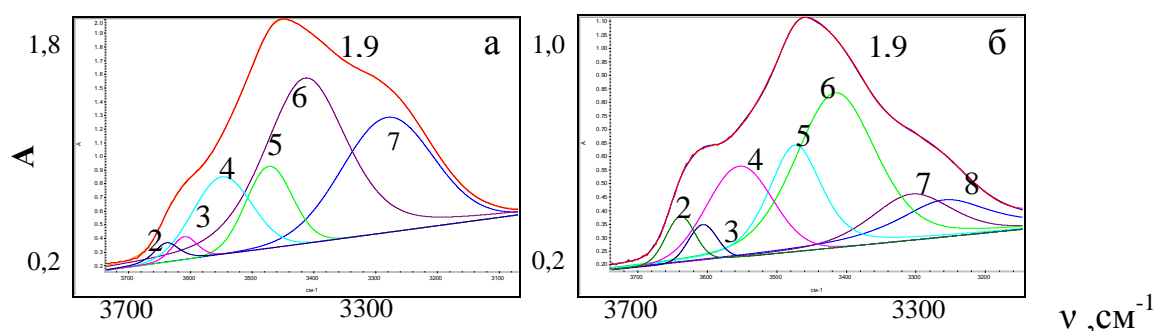


Рис.3. Разделение экспериментальных полос поглощения (кривые 1) ν_{OH} ДАЦ (а) и ТАЦ (б) при сорбции ДМСО на компоненты (2–8). Кривая 9 – результат сложения 2–8. Время сорбции 360 мин (а) и 320 мин (б).

сорбции ДМСО можно предположить образование сольватного комплекса ОН...О=S (I) (полоса $\sim 3415 \text{ см}^{-1}$). Это приводит к усилению протоноакцепторной способности атома кислорода гидроксильной группы макромолекулы, связанной с молекулой ДМСО, и способствует образованию сольватного комплекса ОН...ОН...О=S (II). Химическая связь ОН-группы, сольватированной молекулой ДМСО в этом комплексе, ослаблена в большей степени по сравнению с комплексом I, что проявляется в смещении полосы ν_{OH} в область меньших волновых чисел (полосы $\sim 3280 \text{ см}^{-1}$ в ДАЦ и $\sim 3305 \text{ см}^{-1}$ в ТАЦ). Полосу небольшой интенсивности $\sim 3258 \text{ см}^{-1}$ в ТАЦ, по-видимому, можно отнести к образованию прочного комплекса типа ОН... Н-О-Н...О=S (III) [12] за счет возможного поглощения влаги из воздуха.

На основании результатов разделения сложных полос поглощения ν_{OH} на составляющие компоненты было рассчитано количество ОН групп (X), участвующих в различных по прочности внутри- и межмолекулярных водородных связях по формуле

$$X = \frac{S_i}{\sum_i S_i} \times 100(\%), \text{ где } X - \text{доля ОН-групп } i\text{-компонента полосы}$$

поглощения ν_{OH} , S_i – площадь i -компонента полосы поглощения.

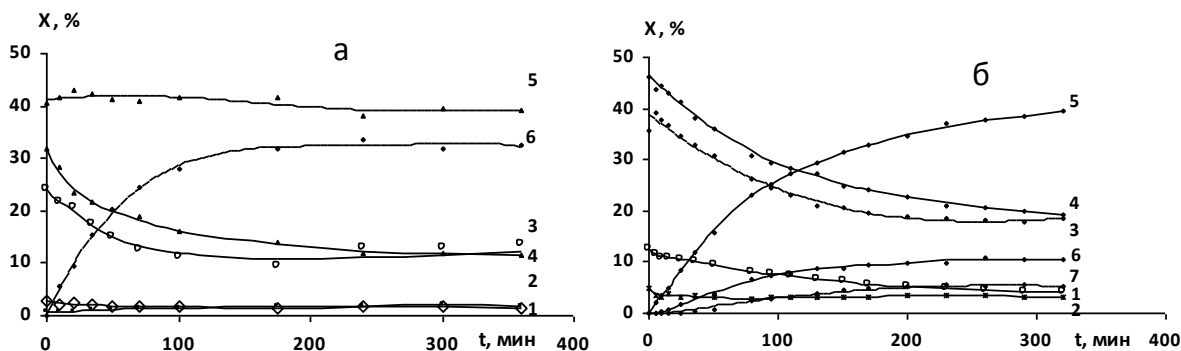


Рис.4. Изменение долей ОН-групп ДАЦ (а) и ТАЦ (б), участвующих в образовании разных типов Н-связей, в процессе сорбции ДМСО (пояснения в тексте)

Зависимости изменения долей разных типов Н-связей в процессе сорбции ДМСО пленками ДАЦ и ТАЦ приведены на рис. 4. Доля свободных ОН- групп (кривые 1, 2) мало изменяется. Количество слабых межмолекулярных связей (кривые 3) и внутримолекулярных водородных связей (кривые 4) уменьшаются. В пленке ТАЦ доля ОН-групп, отвечающая сольватным комплексам I (кривые 5), значительно увеличивается. В пленке ДАЦ она мало изменяется, что, возможно, обусловлено тем, что наряду с образованием сольватных комплексов I происходит разрушение близких по прочности межцепных сильных водородных связей. Доля ОН-групп, участвующих в образовании сольватных комплексов II (кривые 6), возрастает в большей степени в ДАЦ пленке по сравнению с ТАЦ. Доля ОН-групп в сольватных комплексах III в пленке ТАЦ мала (кривая 7).

О взаимодействии макромолекул с растворителем свидетельствуют также изменения в области валентных колебаний карбонильной группы (рис.5). В пленках, содержащих ДМСО (рис.5, б,в), появляется низкочастотная полоса $\nu_{C=O}$, которая может быть связана с диполь-дипольным взаимодействием S=O и C=O полярных групп растворителя и полимера ($\mu = 3,54$ и $1,7D$). Изменения $\nu_{C=O}$ в большей степени проявляются при сорбции ДМСО пленкой ТАЦ (рис.5, в) по сравнению с ДАЦ (рис.5, б), что может быть обусловлено участием C=O

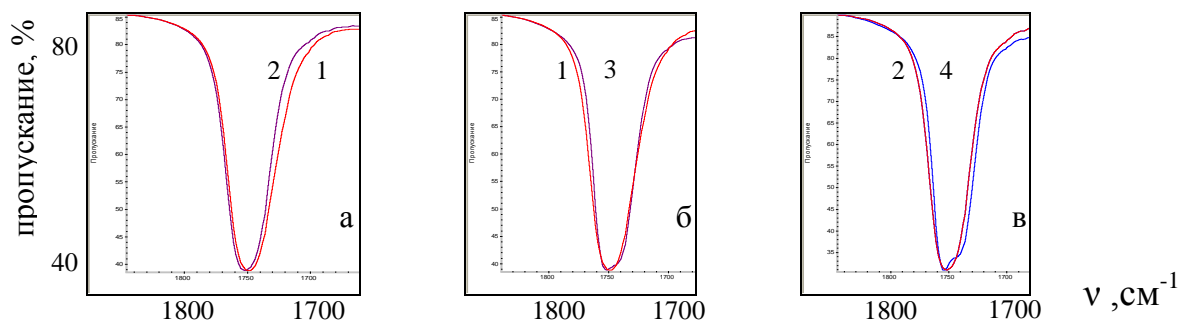


Рис.5. ИК спектры пленок ДАЦ (1) (а,б) и ТАЦ (2) (а,в) в области $\nu_{C=O}$ до (1,2) и после сорбции ДМСО (3,4)

групп ДАЦ в образовании сильных межцепных Н-связей с гидроксильными группами макромолекул в исходной пленке (рис.5, а) и их разрушением под действием ДМСО (рис. 4).

Перераспределение системы водородных связей и диполь-дипольные взаимодействия в ДАЦ и ТАЦ пленках под влиянием ДМСО приводят к конформационным перестройкам макромолекул и их упорядочению. Об упорядочении структуры ацетатных пленок в присутствии ДМСО свидетельствуют данные рентгеноструктурного анализа. Однако образование анизотропного состояния в условиях эксперимента не наблюдалось. На основании полученных данных это может быть связано с тем, что под действием ДМСО происходит разрушение внутримолекулярных водородных связей, которые согласно существующим представлениям [1; 6] стабилизируют жесткую спиральную конформацию макромолекул АЦ и способствуют формированию ЖК состояния.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Куличихин В.Г., Голова Л.К. //Химия древесины. 1985. №3. С. 9.
2. Вшивков С.А. Фазовые переходы полимерных систем во внешних полях. Екатеринбург, 2011.
3. Шиповская А.Б. //Автореф. дис. ... д-ра хим. наук. Саратов, 2009.
4. Лирова Б.И., Лютикова Е.А. //Ж. прикладной химии. 2012. Т. 85, №10. С. 1687.
5. Гутман В. Химия координационных соединений в неводных растворах. М., 1971.
6. Жбанков Р.Г., Козлов П.В. Физика целлюлозы и её производных. Минск, 1983.
7. Жбанков Р.Г. Инфракрасные спектры целлюлозы и её производных. Минск, 1964.
8. Kondo T., Sawatari C., Sekiguchi Y. //Carbohydrate Polymers. 2003. V. 53. P. 145.
9. Guo Y., Wu P. //Carbohydrate Polymers. 2008. V. 74. P. 509.
10. Скорняков И.В., Комар В.П. //Журн. прикл. спектроскопии. 1994. Т. 61, №3–4. С. 173.
11. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М, 1963.
12. Паркер А. //Успехи органической химии. М., 1968. Т.5. С.5.

УДК 548.75+539.23+578.742+548.0:535

Д.В. Пихуров, В.В. Зуев

Институт высокомолекулярных соединений РАН
Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики

ТРИБОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ФУЛЛЕРОИДНЫМИ МАТЕРИАЛАМИ

Исследовано влияние фуллероидных модификаторов и углеродных волокон на трибологические свойства полимерных нанокомпозитов на основе термопластичных (ПА 6) полимерных матриц. Показано, что введение фуллероидных модификаторов позволяет значительно снизить коэффициент трения полимерных композиций при повышении их механических характеристик. Использование углеродных волокон для модификации ПА 6 при росте механических характеристик приводит к росту коэффициента трения по стали более чем вдвое по сравнению с исходной матрицей.

Надежность и долговечность узлов и механизмов во многом определяется явлениями трения и износа. Внедрение новых конструкционных материалов обеспечивает создание технических изделий с заданными эксплуатационными характеристиками, причем важное место среди этих материалов занимают полимерные нанокомпозиты. Преимуществом нанокомпозитов как материалов для узлов трения являются их повышенные прочностные характеристики, связанные с особенностями взаимодействия полимер-наночастица [1]. Повышение прочностных характеристик полимерных материалов обычно приводит к снижению коэффициента трения и износа в парах трения [2]. Однако эта закономерность не выполняется для полимерных композитов, наполненных микроразмерными наполнителями (например, волокнами) [3], так как в процессе износа микроразмерные наполнители вырываются из полимерной матрицы, что приводит к росту абразивных свойств поверхности, и, как следствие, к росту коэффициента трения. Проблему можно решить при использовании полимерных нанокомпозитов, так как наночастицы прочнее удерживаются в матрице, их отрыв не приводит к изменению свойств микроповерхности (образованию задиров). Целью настоящей работы является сравнительное изучение трибологических свойств полимерных нанокомпозитов на основе полиамида 6 (ПА 6), модифицированного микроразмерными наполнителями (углеродные волокна), микроразмерными наполнителями, содержащими наночастицы (фуллереновая сажа) и наночастицами (фуллерен C_{60}).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Полимерные нанокомпозиты получали методом полимеризации *in situ* в соответствии с методом [4] после смешивания наполнителя и мономера и

смешением в экструдере готового ПА 6 марки «Волгамид® 32» с наполнителем. В качестве наполнителей использовались фуллерены C₆₀ (чистота 99.0%) и фуллереновая сажа (содержание фуллеренов 10.5%; 68% фуллерена C₆₀, 30% фуллерена C₇₀, сумма высших фуллеренов около 2%) (ЗАО ИЛИП, Санкт Петербург). Фуллереновая сажа представляет собой ультрадисперсный углерод – продукт сжигания графитовых электродов в дуге в атмосфере инертного газа со средним размером частиц 0.5–2.0 мкм. В качестве наполнителя было использовано фракционированное рубленое вискозное углеродное волокно (средняя длина 400 мкм, ПО «Химволокно», Светлогорск). Испытание на машине трения МТУ-01 проводили по схеме «ролик–пластина». Ролик диаметром $D = 19$ мм изготовлен из стали марки 40X, термообработанной на твердость примерно 58 HRC. Верхний ролик вращался с частотой $n = 60$ об/мин, что соответствовало линейной скорости скольжения 0,06 м/с. Ролик при трении прижимался к пластине размером 40x40x5 мм с усилием 400 Н. Модуль Юнга и предел прочности определяли также на разрывной машине UTS 10 (UTStestsysteme, Германия) при сжатии для образцов в виде полуцилиндра диаметром 8–9 мм и высотой 9–12 мм в интервале нагрузок от 0.001 Н до 10 кН и диапазоне скоростей деформирования образцов от 1 мкм/мин до 1 м/мин. Все измерения проводили для серий из не менее чем 5 образцов, полученных при разных синтезах нанокompозитов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В качестве термопластичной матрицы нами был выбран ПА 6 как полимер, широко применяемый для изготовления подшипников скольжения. Оптимальным способом получения нанокompозитов является полимеризация *in situ* [5], так как другие методы их создания связаны с трудно преодолимыми проблемами агрегации частиц наполнителя, что затрудняет их равномерное распределение в полимерной матрице. В то же время смешение готового полимера с наполнителем в экструдере является наиболее распространенным методом приготовления полимерных композитов, поэтому нами были получены композиции с использованием обоих методов. ПА 6 получают анионной полимеризацией [6]. Фуллерен C₆₀ химически неустойчив в этих условиях и в результате при получении полимерных композитов методом полимеризации *in situ* получается химически модифицированный полимер, в котором наночастицы химически связаны с полимерной матрицей. Это тем более делает интересным сравнение трибологических свойств композиций, полученных разными методами. Как показали ранее проведенные нами исследования [4], введение фуллерена C₆₀ в матрицу ПА 6 при синтезе методом полимеризации *in situ* обеспечивает рост модуля Юнга и прочности примерно на 20% при уровне наполнения 0.01–0.1 вес.%. Нами были проведены подобные испытания для полимерных нанокompозитов,

полученных методом смешения расплава полимера с другими компонентами в экструдере. Данные испытаний приведены в таблице.

Таблица. Механические свойства нанокомпозитов на основе ПА 6, полученного методом экструдирования.

Содержание модификатора,	E^1 , МПа	$\sigma_{п}^2$, МПа	ε^3 , %	η^4
ПА 6 без добавок	693 ± 17	63 ± 1	290 ± 6	0,27 ÷ 0,31
C_{60} , 0.01% вес.	714 ± 22	65 ± 1	301 ± 6	0,185 ÷ 0,19
C_{60} , 1% вес.; Эрукамид 0.05% вес.	265 ± 14	11 ± 1	287 ± 2	0,27 ÷ 0,3
Фуллереновая сажа 1% вес.	622 ± 45	62 ± 1	286 ± 14	0,29 ÷ 0,32

*1 – модуль Юнга, 2 – разрушающее усилие, 3 – удлинение, 4 – коэффициент трения

Как видно из приведенных данных, метод смешения в расплаве не приводит к существенному росту прочностных характеристик ПА 6 при содержании фуллерена C_{60} 0.01 вес.% (рост на 3%), введение фуллерена C_{60} и фуллереновой сажи в количествах 1 вес.% приводит к падению механических свойств. Резкое падение механических характеристик ПА 6, наполненного 1 вес. % фуллерена C_{60} , связано с тем, что недостаточно равномерное распределение фуллерена C_{60} в полимерной матрице вызвало необходимость введения совместителя (Эрукамид, 0.05 вес.%), который одновременно действует как пластификатор и препятствует кристаллизации ПА 6, что и приводит к падению механических характеристик. Снижение механических свойств нанокомпозитов при больших степенях наполнения обусловлено неравномерным распределением наполнителя в полимерной матрице [7].

Нами были исследованы трибологические свойства полимерных нанокомпозитов (рис.1–3). Для композита (0.01 вес.% фуллерена C_{60}), полученного методом полимеризации *in situ*, происходит существенное снижение коэффициента трения (с 0.30 ± 0.02 до 0.19 ± 0.05) по сравнению с чистым ПА 6, синтезированным в аналогичных условиях. Это можно связать с ростом механической прочности полимерного нанокомпозита. Однако для ПА 6, наполненного 10 вес.% углеродного волокна, наблюдается существенный рост коэффициента трения (до 0.55 ± 0.05). Для объяснения полученного результата нами были изучены оптические фотографии пятен износа (рис. 4.).

Легко видеть (рис.4, а, б), что химически встроенный фуллерен C_{60} не меняет скользящих свойств поверхности по сравнению с чистым ПА 6. В то же время углеродные волокна вырываются из полимерной матрицы и выступают в качестве задигов, которые ухудшают скользящие свойства

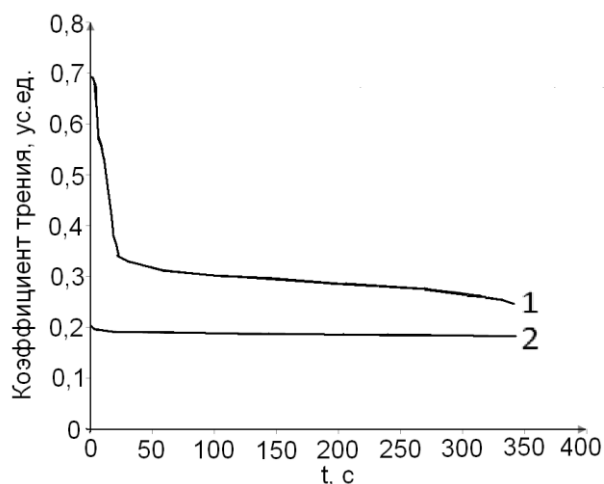


Рис. 1. Зависимость величины коэффициента трения от времени для чистого ПА 6 (1) и с 0.01 вес.% фуллеренов C_{60} (2) (полимеризации *in situ*)

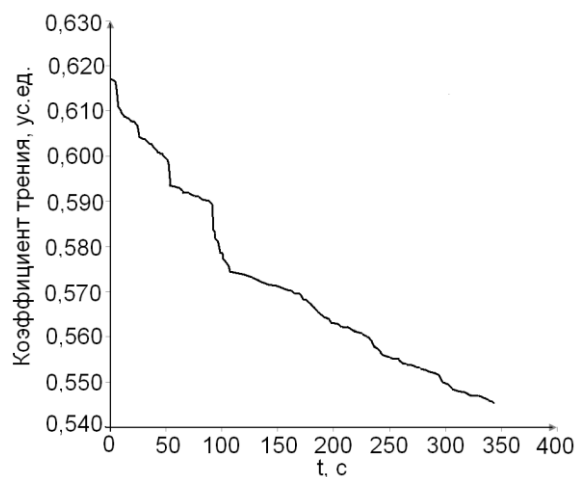


Рис. 2. Зависимость величины коэффициента трения от времени для ПА 6 с 10 вес.% углеродных волокон, полученного методом полимеризации *in situ*

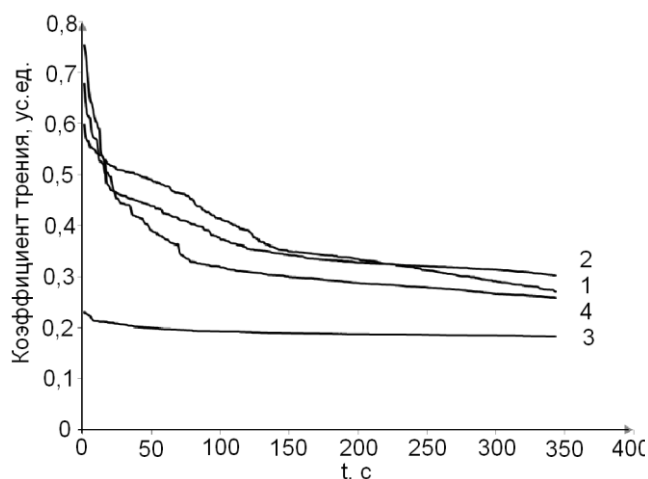


Рис. 3. Зависимость величины коэффициента трения от времени для чистого ПА 6 (2) и полимерных нанокомпозитов, полученных методом экструдирования и содержащих 0.01 вес.% фуллеренов C_{60} (3); 1 вес.% фуллеренов C_{60} и 0.05 вес.% Эрукамида (1); 1 вес.% фуллереновой сажи (4)

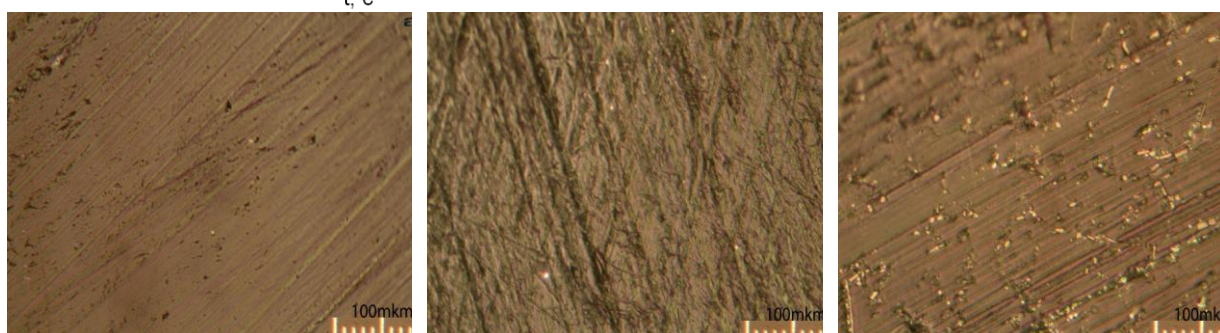


Рис.4. Оптические фотографии поверхностей трения для чистого ПА 6 (а) и ПА 6 с 0.01 вес.% фуллеренов C_{60} (б) и для ПА 6 с 10 вес.% углеродных волокон (в), полученных методом полимеризации *in situ* (увеличение 400)

поверхности. Подобное действие волокон в полимерных композициях известно [8]. Для нанокомпозитов, полученных методом экструдирования (рис. 3), также наблюдается снижение коэффициента трения, хотя и несколько меньшее чем для полимера, синтезированного методом полимеризации *in situ* (при введении 0.01 вес.% фуллерена C_{60} с 0.30 ± 0.02

до 0.25 ± 0.02). Самым эффективным оказалось введение 1 вес.% фуллереновой сажи, коэффициент трения снижается при этом до 0.20 ± 0.01 . Этот эффект, вероятно, обусловлен слоистой структурой сажи, которая действует подобно графиту [3]. Рост коэффициента трения для нанокompозита, наполненного 1 вес.% фуллерена C_{60} в присутствии Эрукамида (0.33 ± 0.02), связан с ростом вязкости композита при трении (при трении происходит разогрев поверхности и при снижении температуры стеклования, обусловленной присутствием совместителя, полимер быстрее переходит в вязко-текучее состояние). Это подтверждает изучение пятен трения (рис.5, б), где отчетливо видны подтеки.

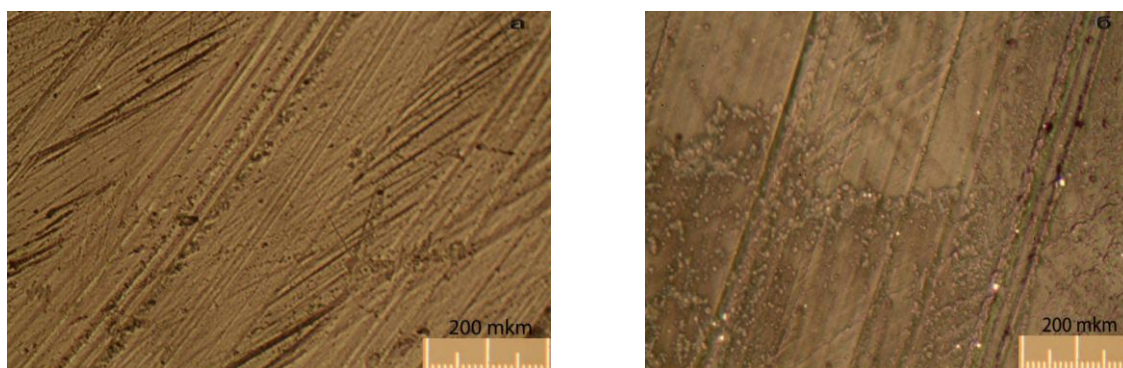


Рис. 5. Оптические фотографии поверхностей трения полимерных нанокompозитов, полученных методом экструдирования и содержащих 0.01 вес.% фуллеренов C_{60} (а); 1 вес.% фуллеренов C_{60} и 0.05 вес.% Эрукамида (б); 1 вес.% фуллереновой сажи (увеличение 200)

Результат выполненных исследований:

1. Показана возможность создания полимерных нанокompозитов на основе матриц ПА 6, модифицированных фуллероидными материалами.
2. Показано, что введение фуллероидных модификаторов значительно (вдвое) снижает коэффициент трения полимерных композитов по сравнению с чистым ПА 6.
3. Снижение коэффициента трения полимерных нанокompозитов обусловлено повышением механической прочности композитов при отсутствии выноса агрегатов наночастиц на притираемую поверхность.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Treacy M.M.J., Ebesen T.W.//Nature(London).1996.V.381. P.678.
2. Крагельский И.В., Добычин М.Н., Комбалов В.С. Основы расчетов на трение и износ. М., 1977.
3. Горячева И. Г. Механика фрикционного взаимодействия. М., 2001.
4. В.В.Зуев, Иванова Ю.Г.// Высокомолек. соед. 2011. Т.53 А., № 5. С.733.
5. Schaefer D.W., Justice R.S. // Macromolecules. 2007.V.40, N 24. P.8501.
6. Капралон, его получение, свойства и применение /Н.И.Антропова, К.Н.Власова, А.В.Самохвалова, Г.И.Павлова. Л., 1966.
7. Липатов Ю.С. Физико-химические основы наполнения полимеров. М., 1991.
8. Vijwe J., Logani C.M., Tewati U.S. // Wear. 1990. V.138, N 1. P.77.

ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕФОРМАЦИОННОГО ПОВЕДЕНИЯ СШИТЫХ ОДНОФАЗНЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ.

Исследована зависимость напряжения от деформации сшитых эластомеров в рамках различных моделей высокоэластичности. Показано, что кривые вышеуказанных зависимостей с эффектом упрочнения могут быть адекватно описаны только с применением разработанного подхода, учитывающего эффект конечной растяжимости сетки.

В общем случае графики зависимостей напряжения от деформации для эластомера при простом растяжении могут быть трех типов: вогнутые, выпуклые и кривые с перегибом (рис.1).

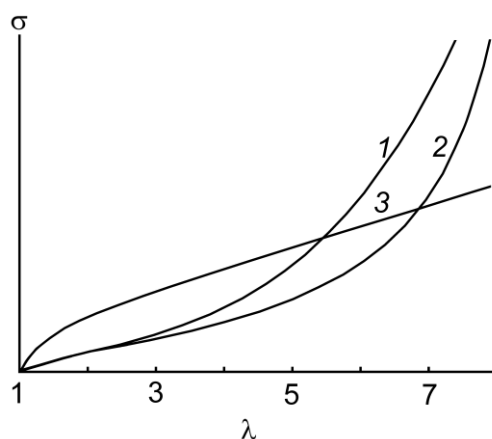


Рис.1. Основные типы графиков зависимостей $\sigma = f(\lambda)$ (1, 2, 3) при растяжении сшитых эластомеров

В рамках классической теории эластичности зависимость напряжение-деформация при простом растяжении имеет вид, соответствующий выпуклой форме графиков (кривая 3 на рис.1) [1]. Аналогичный результат получается при использовании известного уравнения Муни–Ривлина [2]. Подходы, основанные на концепции конечной растяжимости полимерных цепей, позволяют принципиально получить кривые как вогнутого типа, так и с перегибом (кривые 1, 2 на

рис.1) [3; 4]. Однако при использовании подобных подходов часто возможны серьезные отклонения расчетных данных от эксперимента.

В настоящей работе проведена оценка существующих расчетных методов и сделана попытка сочетания методов, учитывающих не только возможное упрочнение материала на последних стадиях процесса растяжения (модель Эдвардса–Вилгиса), но и падение текущего модуля на начальном этапе деформирования (МСС-модель Эрмана–Моннери) [3; 5].

Для синтеза эластомеров использовали олиготетраметиленоксиддиол (полифурит) с $M_n=1000 \text{ g mol}^{-1}$, 2,4-толуиленидиизоцианат (ТДИ) и лапрола 373. Соотношения между компонентами указаны в табл. 1, методика синтеза приведена в работе [6]. В качестве форполимера использовали продукт взаимодействия полифурита и ТДИ (последний брался с избытком 2.06 по отношению к стехиометрии).

Соотношения компонентов (мольные) в составе исследованных композиций, их температуры стеклования и значения параметров, входящих в выражение (6).

Образец	Форполимер	Лапрол 373	Полифурирт	$T_g, ^\circ\text{C}$	$N_c \cdot 10^4 \text{ mol/cm}^3$	γ	α	a
PU-1	1.05	0.08	0.92	-51	0.58	0.02	0.14	0.30
PU-2	1.055	0.09	0.91	-50	0.62	0.02	0.15	0.30
PU-3	1.06	0.10	0.90	-49	0.72	0.025	0.16	0.30
PU-4	1.065	0,11	0.89	-47	0.81	0.03	0.17	0.30
PU-5	1.08	0.14	0.86	-44	0.97	0.03	0.17	0.30

Численный анализ показал, что модель Эдвардса–Вилгиса дает серьезные отклонения от эксперимента как на начальной, так и на промежуточной степенях растяжения. Действительно, согласно данной модели зависимость напряжения от деформации дается следующим выражением [7]:

$$\sigma = N_c kT (\lambda - \lambda^{-2}) \left(\frac{1 - \alpha^2}{(1 - \alpha^2 \phi)^2} - \frac{\alpha^2}{1 - \alpha^2 \phi} \right). \quad (1)$$

Здесь N_c – плотность полимерной сетки, α – коэффициент конечной растяжимости цепи, $\phi = \lambda^2 + 2\lambda^{-1}$. Рассмотрим возможности данного подхода для описания кривых σ - λ с перегибом во всем диапазоне степени деформации λ . Для расчетов и анализа удобно представить уравнение (1) в безразмерном виде

$$\sigma_{red} = \frac{\sigma}{N_c kT} = (\lambda - \lambda^{-2}) \left(\frac{1 - \alpha^2}{(1 - \alpha^2 \phi)^2} - \frac{\alpha^2}{1 - \alpha^2 \phi} \right). \quad (2)$$

Из примеров расчетных кривых σ_{red} - λ при различных значениях α видно, что кривые с ярко выраженным эффектом упрочнения получаются при $\alpha > 0.1$ (рис. 2, а).

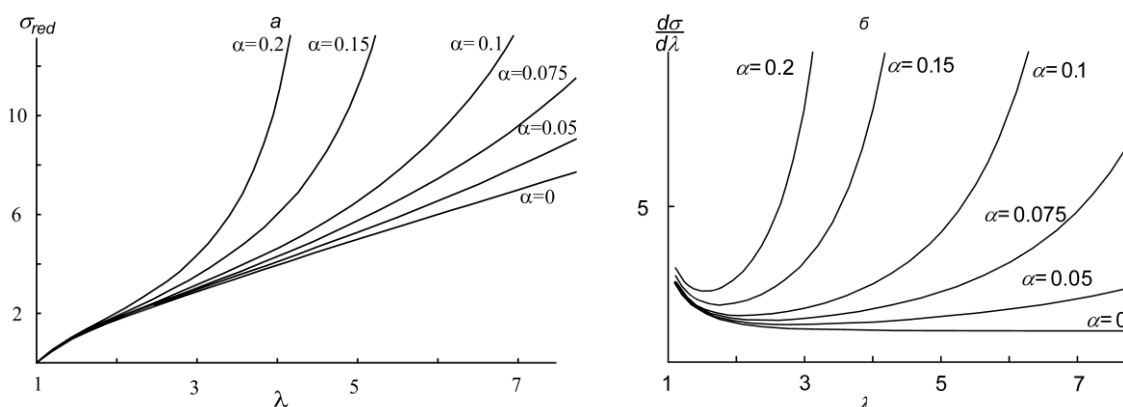


Рис.2. Графики функции $\sigma_{red} = f(\lambda)$, рассчитанные по уравнению (2), (а), и ее производной(б) при различных значениях α .

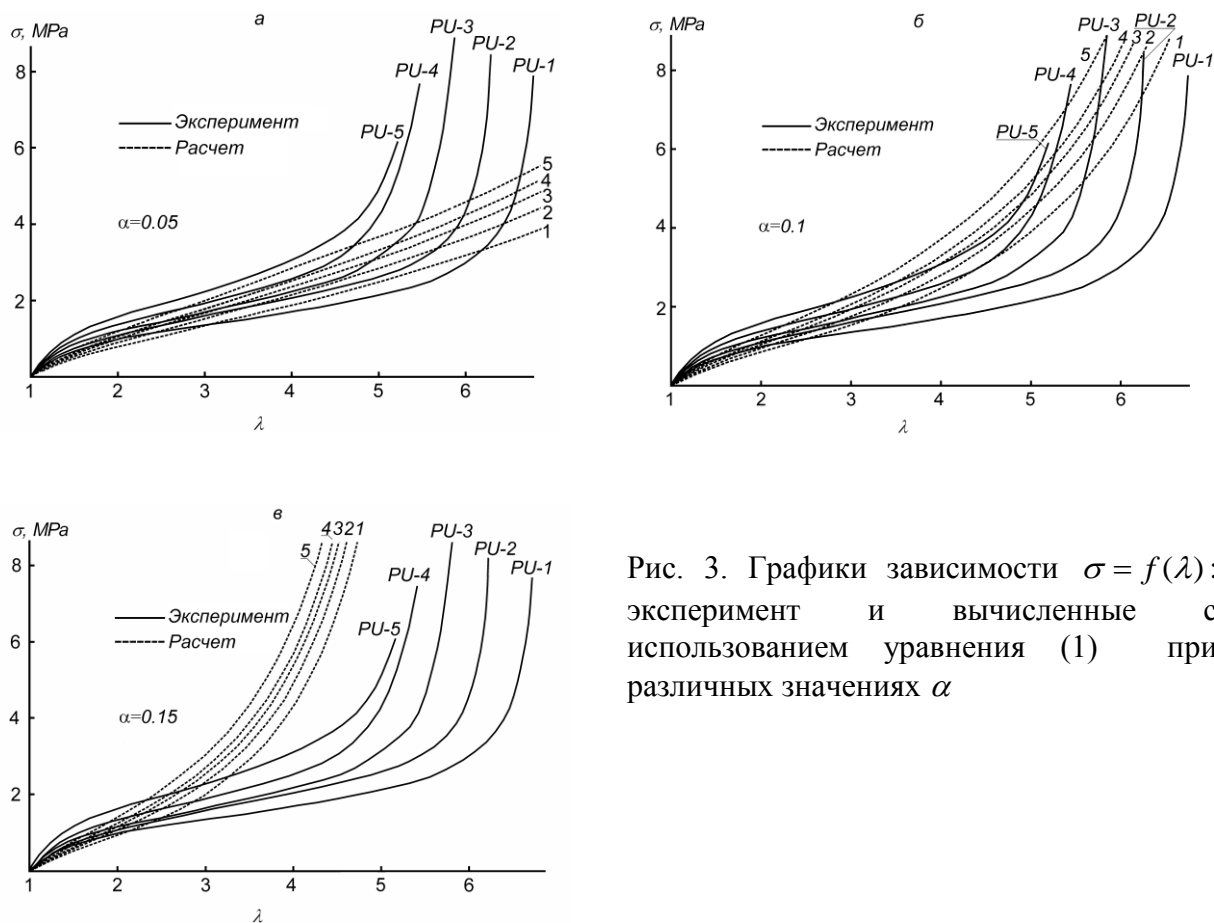


Рис. 3. Графики зависимости $\sigma = f(\lambda)$: эксперимент и вычисленные с использованием уравнения (1) при различных значениях α

Анализ производной $f'(\lambda) = \frac{d\sigma_{red}}{d\lambda}$ (дифференциального модуля) показывает, что при $\alpha=0.2, 0.15$ минимум функции $f'(\lambda)$ (рис. 2, б), соответствующий точке перегиба на диаграммах растяжения материала (рис. 2, а), наблюдается при относительной деформации ε менее 100% ($\lambda < 2$). Интенсивного снижения дифференциального модуля на начальном участке кривой $\sigma_{red} - \lambda$ не наблюдается. При низких значениях α эффект существенного упрочнения эластомера исчезает. Из сравнения расчетных и экспериментальных кривых растяжения для образцов полиуретанов PU-1 – PU-5 видно, что расчетные данные значительно отклоняются от результатов опытов при любых значениях α (рис.3, а,б,в).

В соответствии с МСС-моделью Эрмана–Моннери свободная эластическая энергия ΔA_1 единичного объема образца (в нашей нотации)

$$\Delta A_1 = \frac{1}{2} \xi k T \sum_i \left(\lambda_i^2 - 1 + \frac{v}{\xi} \cdot f(B_i, D_i) \right), \text{ где} \quad (3)$$

$f(B_i, D_i)$ – сложная полипараметрическая функция степени растяжения, B_i, D_i – промежуточные функции степени растяжения, λ_i – степень деформирования вдоль i -й принципиальной координатной оси, $i=x, y, z$. ξ – циклический ранг сетки,

ν – концентрация эластически активных цепей.

В уравнении (3) отсутствует член, учитывающий конечную растяжимость сетки. Однако, используя модель Эдвардса–Вилгиса, можно вывести выражение для той составляющей изменения свободной энергии ΔA_2 , которая обусловлена только эффектом конечной растяжимости цепей:

$$\Delta A_2 = \frac{1}{2} N_c k T \left[\frac{(1-\alpha^2) \sum_i \lambda_i^2}{1-\alpha^2 \sum_i \lambda_i^2} + \ln(1-\alpha \sum_i \lambda_i^2) \right] - \frac{1}{2} N_c k T \sum_i (\lambda_i^2 - 1). \quad (4)$$

Здесь $N_c = \nu$. С учетом этого свободную энергию эластичности единичного объема образца можно представить для трехфункциональных сеток в виде:

$$\Delta A = \frac{1}{6} N_c k T \sum_i (\lambda_i^2 - 1 + 3f(B_i, D_i)) + \frac{1}{2} N_c k T \left[\frac{(1-\alpha^2) \sum_i \lambda_i^2}{1-\alpha^2 \sum_i \lambda_i^2} + \ln(1-\alpha \sum_i \lambda_i^2) - \sum_i (\lambda_i^2 - 1) \right]. \quad (5)$$

Предположим, что эффект конечной растяжимости проявляется лишь на отдельных напряженных участках полимерных цепей между узлами сетки. В связи с этим в выражение (5) введен поправочный коэффициент $\gamma < 1$. Тогда при простом растяжении

$$\sigma = N_c k T \left[(1+3g)(\lambda - \lambda^{-2}) + 3\gamma\alpha^2(1-\phi)(\alpha^2\phi - 2)(\lambda - \lambda^{-2}) / (1-\alpha^2\phi)^2 \right]. \quad (6)$$

Значения функций g рассчитываются согласно работе [8]. Значения плотности химической сетки полиуретанов N_c и необходимых для расчетов параметров приведены в таблице. В опытах образцы растягивали с медленной скоростью $\nu = 0.0028 \text{ с}^{-1}$. Результаты расчетов по выражению (6) показывают, что начальный участок кривых растяжения хорошо описывает начальный участок кривых растяжения исследуемых образцов полиуретанов при постоянном значении $\alpha = 0.3$. Из сравнения расчетных и экспериментальных данных следует, что предложенная физико-математическая модель практически адекватно описывает зависимость $\sigma = f(\lambda)$ во всем диапазоне деформации образцов всех исследованных полиуретанов (рис.4).

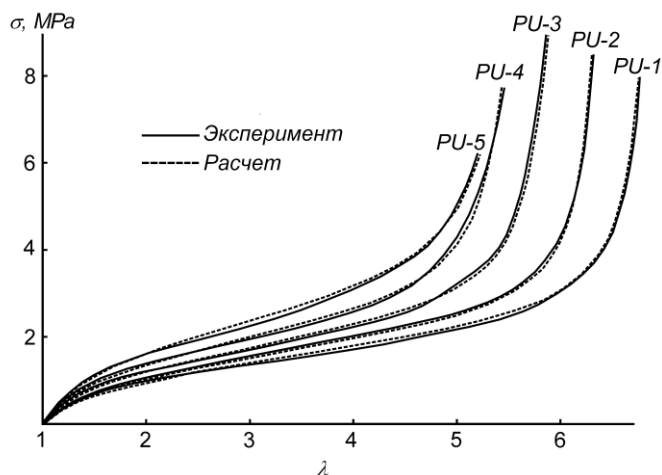


Рис.4 Экспериментальные и расчетные зависимости напряжения от деформации при растяжении исследованных полиуретанов. Расчетные данные получены по выражению (6) с использованием параметров, приведенных в таблице

Данный комбинированный подход является более универсальным по сравнению с рассмотренными выше моделями высокоэластичности. К числу достоинств модели относится наличие в ней одного варьируемого параметра γ . Физический смысл этого структурного параметра в дальнейшем может уточняться.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 13-03-00101а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Boyce M., Arruda E. //Rubber Chemistry and Technology. 2000. V.73. P.504.
2. Spathis G.D. // J. Appl. Pol.Sci. 1991. V.43. P. 613.
3. Edwards S. F. , Vilgis T. A. //Rep. Prog. Phys. 1988. V.51. P. 243.
4. Zrinyi M., Kilian H.-G., and Horkay E. // Colloid Polym. Sci. 1989. V. 267. P. 311.
5. Erman B., Monnerie L.// Macromolecules. 1989. V. 22. P. 3342.
6. Tereshatov V.V., Makarova M.A., Senichev V.Yu., Slobodinyuk A.I. // Colloid and Polymer Sci. 2012. V.7. P. 641.
7. Christenson E.M., Anderson J.M., Hiltner A., Baer E. //Polymer. 2005. V.46. P. 11744.
8. Tereshatov V.V., Senichev V.Yu. // Polymer Science. A., 1995. V.37, No.7. P.702.

УДК541.64+543.544

Т.Г. Тиунова, Т.Д. Батуева, М.Н Горбунова

Институт технической химии УрО РАН, г. Пермь

ВЛИЯНИЕ СРЕДЫ НА ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СОПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ 2,2-ДИАЛЛИЛ-1,1,3,3-ТЕТРАЭТИЛГУАНИДИНИЙ ХЛОРИДА И N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНА

Методом термогравиметрического анализа изучены термические свойства сополимеров на основе 2,2-диаллил-1,1,3,3-тетраэтилгуанидиний хлорида и N-винилпирролидона в воздушной и инертной атмосфере, проведен сравнительный анализ процессов термодеструкции в зависимости от среды.

Перспективы использования сополимеров на основе 2,2-диаллил-1,1,3,3-тетраэтилгуанидиний хлорида и N-винилпирролидона в различных отраслях техники, медицины, фармации и сельского хозяйства обуславливает необходимость изучения их термического поведения [1–4]. Ранее нами исследованы физико-химические свойства сополимеров на основе 2,2-диаллил-1,1,3,3-тетраэтилгуанидиний хлорида с диоксидом серы, с винилацетатом и винилпирролидоном [5].

Целью данной работы явилось исследование влияния среды на термические свойства сополимеров 2,2-диаллил-1,1,3,3-тетраэтилгуанидиний хлорида с N-(n-карбоксифенил)малеимидом (I), N-винилпирролидона с N-(n-карбоксифенил)малеимидом (II) и N-винилпирролидона с N-фенилмалеимидом (III).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования термических свойств указанных выше сополимеров проведены на анализаторе TGA/DSC 1 LF фирмы «METTLER TOLEDO» в диапазоне температур 25 ÷ 1000°C при скорости нагрева 10°град·мин⁻¹ в воздушной и инертной атмосфере. Держатель образца: тигель из оксида алюминия 70ul. Полученные результаты представлены на рис. 1 – 4.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Данные ТГ– и ДТГ–анализов сополимера I (рис.1) свидетельствуют, что на первом этапе как в инертной, так и в воздушной атмосфере происходит незначительная потеря массы (~2 %), что обусловлено удалением различного рода примесей, воды и летучих органических растворителей (кривые 1, б и 2, б). Испарение примесей сопровождается поглощением тепла (величина теплового эффекта составляет 46 Дж/г независимо от условий испытания). В отличие от инертной атмосферы на воздухе до 250°C потери массы сополимера I составляют 8%. Возможно, что на данном этапе под действием кислорода воздуха происходит окисление по двойной связи N=C.

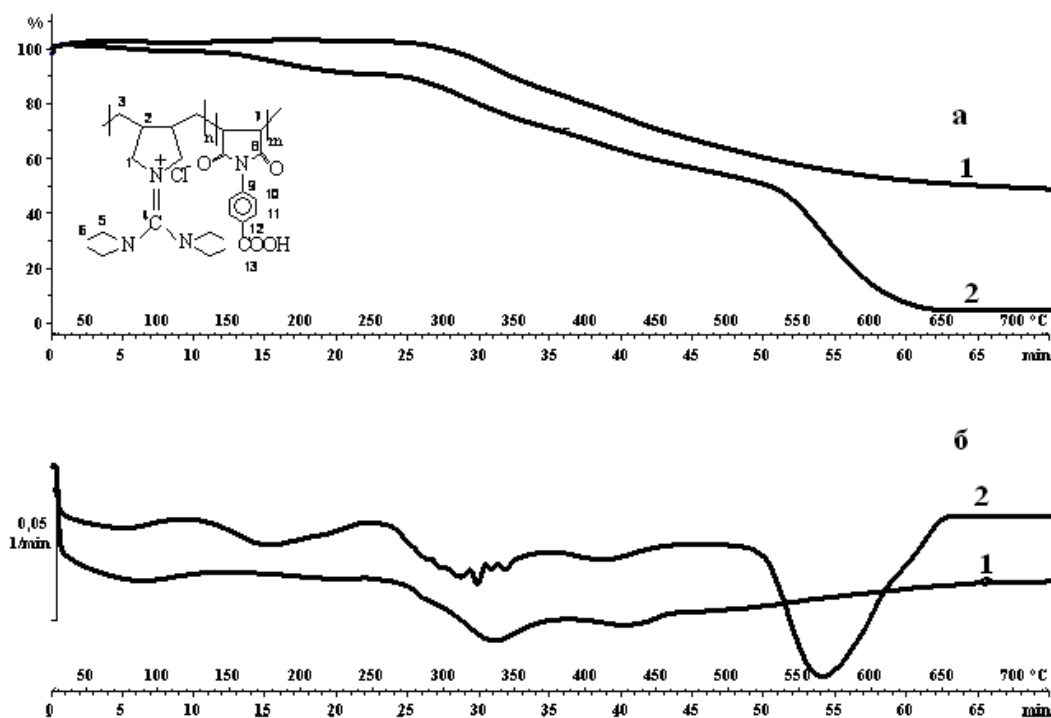


Рис.1. Термогравиметрический (а) и дифференциально-термогравиметрический (б) анализы сополимера I в инертной (1) и воздушной (2) атмосферах

В среде аргона в данном температурном интервале потери массы не наблюдается.

На следующем этапе независимо от среды испытания в температурном интервале 250÷380°C потеря массы при разложении сополимера I составляет порядка 20 %. Аналогичное разложение сополимера происходит и на IV (380÷500°C) этапе потери массы. Это обусловлено дальнейшим разрывом полимерной цепи с образованием низкомолекулярных веществ. В воздушной атмосфере в высокотемпературной области сополимер теряет 50% от первоначальной массы, потеря которой сопровождается не полностью разделенным экзотермическим эффектом (с величиной 3184 Дж/г). Возможно, что на данном участке, помимо образования низкомолекулярных веществ, происходит осмоление оставшейся части сополимера с образованием «коксового остатка» с его последующим выгоранием. На данном этапе происходит выгорание карбонизированного остатка, который помимо углерода содержит атомы азота. В среде аргона остается пиролитический остаток разложения черного цвета.

Из рис. 2 видно, что сополимер II разлагается в четыре основных этапа. На первом этапе (25÷110°C), так же как и у сополимера I, происходит незначительная потеря массы порядка 3%, что обусловлено удалением различного рода примесей, воды и летучих органических растворителей. На втором этапе (110÷210°C) теряется 10% массы вещества, что также может быть связано с окислением двойных связей или их гидролизом. В температурном интервале 250÷550°C независимо от среды испытаний, согласно данным ТГА и ДТГ, разложение сополимера II аналогично. Вероятно, потеря массы сополимера II обусловлена отщеплением фрагментов карбоновой кислоты и дальнейшей

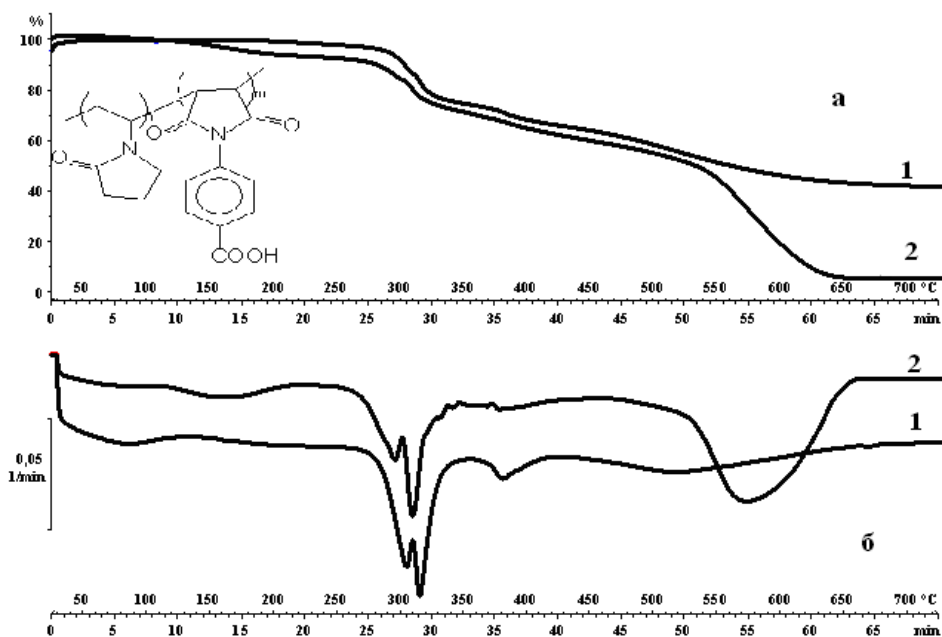


Рис.2. Термогравиметрический (а) и дифференциально-термогравиметрический (б) анализы сополимера II в инертной (1) и воздушной (2) атмосферах, соответственно.

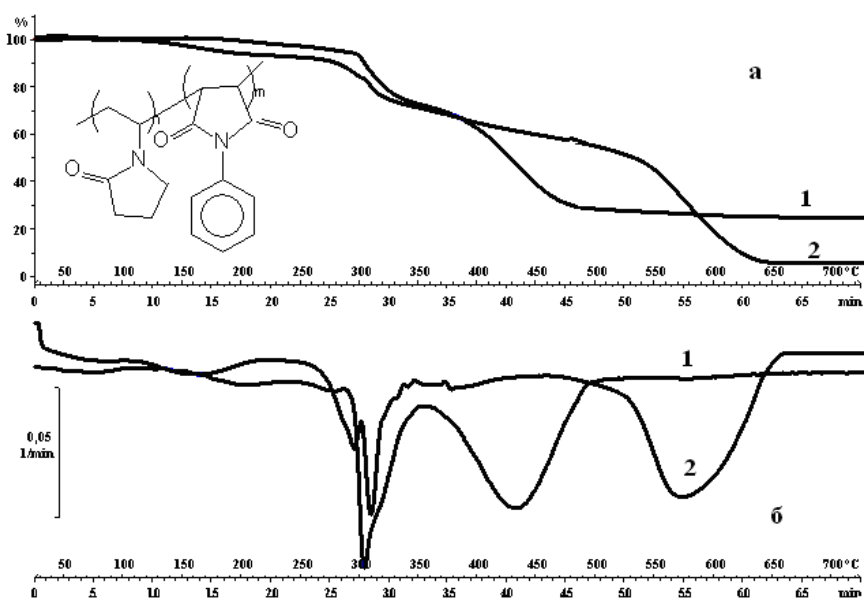


Рис.3. Термогравиметрический (а) и дифференциально-термогравиметрический (б) анализы сополимера III в инертной (1) и воздушной (2) атмосферах

деструкцией полимерной цепи сополимера с выделением низкомолекулярных веществ и образованием коксового остатка. В высокотемпературной области в атмосфере воздуха происходит выгорание пиролитического углерода (кривые 2а, б на рис.2).

Разложение сополимера (III) (рис. 3) происходит в несколько этапов. На первом этапе ($35\div 135^\circ\text{C}$) удаляются различного рода примеси (6,5% от исходной массы вещества), что сопровождается эндо-эффектом (по данным ДСК). Основная масса вещества разлагается в температурном интервале $150\div 393^\circ\text{C}$, при этом теряются 30% от исходной массы. В инертной атмосфере наблюдается более четкое разделение этапов разложения данного сополимера. В частности, при температурах $350\div 500^\circ\text{C}$ в инертной атмосфере на кривой ДТГ фиксируется четкий пик. Это объясняется наличием в составе

сополимера пирролидинового кольца, более устойчивого к термоокислительной деструкции.

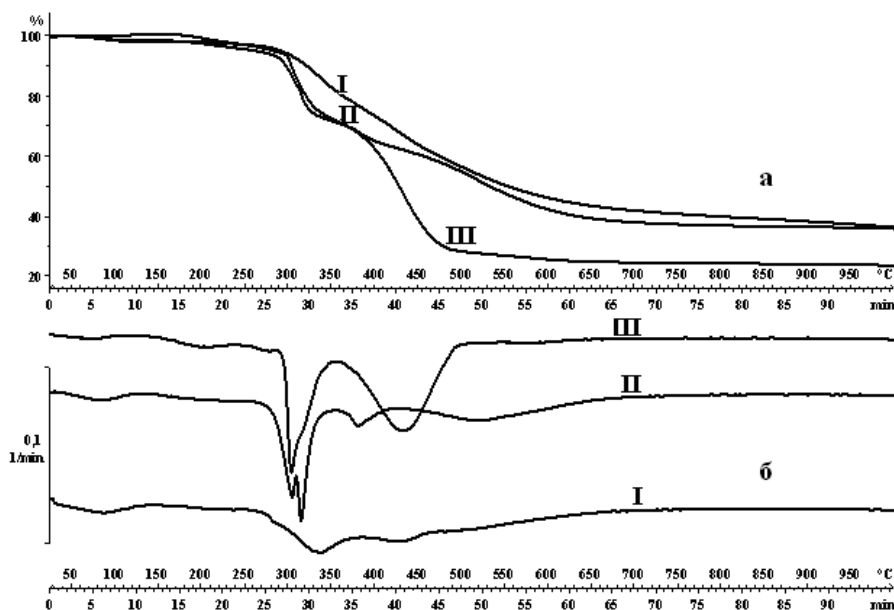


Рис.4. Термогравиметрический (а) и дифференциально-термогравиметрический (б) анализы сополимеров I–III в среде аргона

Сравнительный анализ термического поведения сополимеров I–III в инертной среде (рис. 4) позволяет сделать вывод, что разложение сополимеров II и III в низкотемпературной области (280–350°C) имеет сходный характер, так как полимерная цепь сополимера (II) отличается лишь карбоксильной группой. Однако сополимер III разлагается в более узком температурном интервале, в то время как сополимер II имеет неполностью разрешенный пик с максимумами при температурах 300 и 330 °С. Это может быть связано с декарбоксилированием карбоксифенильного радикала. Кроме того, происходит пространственная сшивка полимера, что приводит к уменьшению скорости разложения сополимера и, как следствие, к увеличению карбонизированного остатка. Наличие карбоксильной группы в составе сополимеров I и II приводит к увеличению коксового остатка.

Таким образом, проведен термический анализ сополимеров I–III в инертной и воздушных средах. Установлено, что в низкотемпературной области деструкция существенного влияния среды на термические свойства сополимеров не выявлена.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 11-03-96001-р_урал_a.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Голоунин А.В., Ларионова И.А. // Журн. прикл. химии. 2005. Т. 78. № 10. С. 1742.
2. Воробьева А.И., Кутушева Э.Р., Леплянин Г.В. и др. // Высокомолек. соединения. 2002. Т. 44, № 5. С. 868–871.
3. Топчиев Д.А., Сивов Н.А., Гуталс Э. Дж. // Изв. РАН. Сер. хим. 1994. №11. С. 1976.
4. Кабанов В.А., Топчиев Д.А. Полимеризация ионизирующихся мономеров. М., 1975.
5. Батуева Т.Д., Горбунова М.Н., Медведев Н.А., Насртдинова Т.Ю., Тиунова Т.Г., Виноградов И.В. // Журн. прикл. химии. 2012. Т. 83, № 8. С. 1364.

2. БИОПОЛИМЕРЫ, ГИДРОГЕЛИ

УДК 577.1:543.422.27

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

¹ ГБОУ ВПО Тверская государственная медицинская академия

² ФГБОУ ВПО Тверской государственный университет

ГЕЛЕОБРАЗОВАНИЕ В НИЗКОКОНЦЕНТРИРОВАННЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРАХ, СОДЕРЖАЩИХ N-ацетил-L-ЦИСТЕИН И НИТРАТ СЕРЕБРА

Исследован процесс структурирования супрамолекулярной системы на основе низкоконцентрированных водных растворов N-ацетил-L-цистеина и нитрата серебра с применением методов электронной спектроскопии, просвечивающей электронной микроскопии и динамического светорассеяния. Рассмотрен механизм гелеобразования.

Авторы уже в течение ряда лет изучают весьма необычное явление – образование супрамолекулярных структур в сильно разбавленных растворах низкомолекулярных соединений. Действительно, заранее трудно предположить, что хаотически движущиеся молекулы растворенных веществ, среднее расстояние между которыми составляет (при концентрации 1 мМ) более ста ангстрем, способны спонтанно организовываться в трехмерную пространственную сетку, а не образовывать, например, низкомолекулярные комплексы или агрегировать с образованием осадка, что на первый взгляд представляется более вероятным.

Многие аспекты этой проблемы удалось прояснить при исследовании гелеобразующей системы, полученной на основе природной аминокислоты L-цистеина и нитрата серебра, которая может структурироваться в гель при общей концентрации растворенных компонентов 0,015% [1], и названной авторами цистеин-серебряным раствором (ЦСР).

Было установлено, что ЦСР представляет собой совокупность цепочек фрактальных кластеров, распределенных в водной или водно-органической среде. Кластеры, в свою очередь, образованы ассоциированными цепочками меркаптида серебра и несут положительный заряд. Процесс гелеобразования в значительной степени инициируется добавлением в ЦСР щелочей, электролитов с определенными анионами [1] или разбавлением раствора некоторыми водорастворимыми жидкими неэлектролитами, например спиртами [2]. Эти исследования позволили качественно интерпретировать наблюдаемые закономерности гелеобразования. Более глубокий анализ процессов самоорганизации в разбавленных многокомпонентных растворах требует обобщения более широкого экспериментального материала. Нами недавно открыта новая система, составленная из N-ацетил-L-цистеина (НАЦ) и нитрата серебра,

также способная образовывать гель при малых концентрациях компонентов. Цель настоящей работы - синтез и изучение процесса гелеобразования при смешении водных растворов НАЦ и нитрата серебра с привлечением методов УФ спектроскопии, просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и динамического светорассеяния (ДСР).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе были использованы реактивы: серебро азотнокислое 99% («Lancaster»), N-ацетил-L-цистеин 99% («Across»). Все растворы готовились на бидистиллированной воде.

Опыты по исследованию структурирования в растворах, содержащих НАЦ и нитрат серебра, проводились по схеме: к водному раствору НАЦ приливался раствор нитрата серебра, смесь быстро перемешивалась встряхиванием и через 18 часов фиксировался наблюдаемый эффект. В опытах использовались только свежеприготовленные растворы НАЦ.

Измерение интенсивности ДСР проводили на анализаторе Zetasizer ZS («Malvern», Великобритания), в котором используется He-Ne лазер ($\lambda=633$ нм) мощностью 4 мВт. Все измерения осуществлялись при 23⁰ С.

Анализ морфологии гелей выполняли в Центре коллективного пользования «Просвечивающая электронная микроскопия» МГУ, используя электронный микроскоп «Leo 912 AB OMEGA» («Carl Zeiss», Германия).

Прочность гелей оценивалась по характеру деформации столбика геля в пробирке при ее переворачивании на 180°. Определенному типу деформации присваивался соответствующий балл [3]. Измерение pH растворов осуществляли с помощью прибора «Mettler Toledo».

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

N-ацетил-L-цистеин является производным от L-цистеина, в котором один из атомов водорода аминогруппы замещен на ацетильную группу, что приводит к изменению кислотно-основных свойств молекулы. Так, константы ионизации L-цистеина имеют значения $pK_{a1}=1,96$, $pK_{a2}=8,36$, $pK_{a3}=10,28$ [4], а соответствующие константы для НАЦ равны $pK_{a1}=1,7$, $pK_{a2}=3,2$, $pK_{a3}=9,75$. Из этих данных следует (и подтверждено экспериментально), что растворы НАЦ имеют более низкие значения pH вследствие меньшего сродства замещенной аминогруппы к протону и большей способности карбоксильной группы к ионизации. По этой причине зарядовые состояния функциональных групп этих молекул в водной среде также различаются.

При сливании водных растворов НАЦ и нитрата серебра определенных концентраций образуется прозрачная смесь, которая структурируется в гель. Наиболее прочные гели формировались при эквимолярном соотношении компонентов. При избытке нитрата серебра прочность гелей уменьшается и уже при отношении молярных

концентраций 1,14 гели не образуются. Для сравнения отметим, что физико-химические условия гелеобразования для этой системы существенно отличаются от условий для растворов с L-цистеином. Так, при приготовлении раствора, содержащего одинаковые молярные концентрации L-цистеина и нитрата серебра, в системе образуется осадок малорастворимого меркаптида серебра и для получения гелеобразующего ЦСР необходим избыток ионов серебра [1]. Следует также отметить, что гели на основе НАЦ не проявляют тиксотропные свойства в отличие от гелей на основе ЦСР.

Зависимость прочности гелей на основе НАЦ от концентрации компонентов, взятых в молярном отношении 1:1, показана на рис. 1,а.

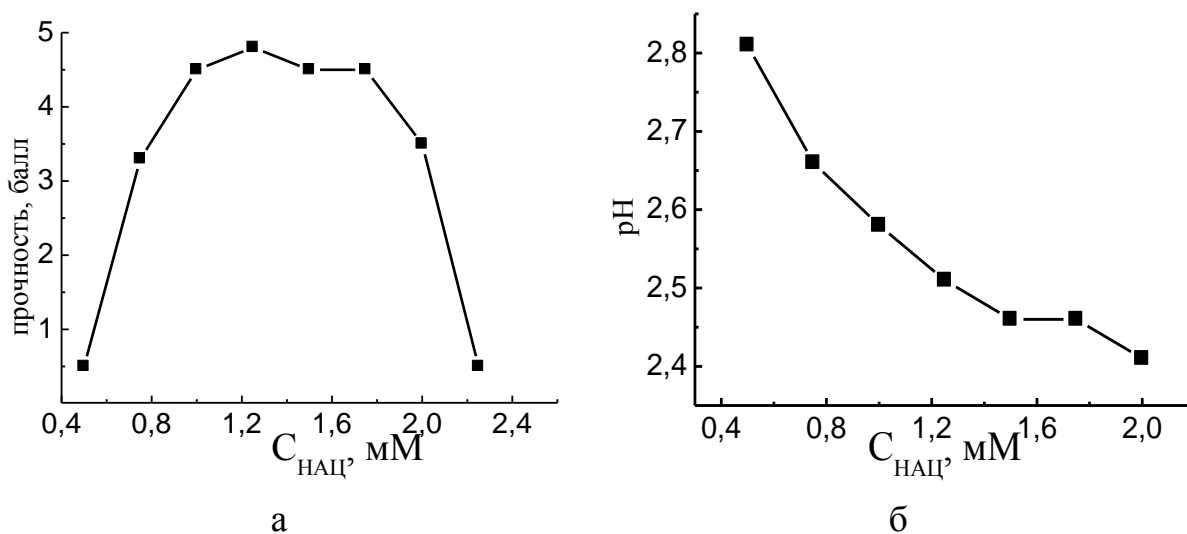


Рис. 1. Зависимость прочности (а) и рН гелей (б) в системе НАЦ – нитрат серебра от концентрации НАЦ; соотношение молярных концентраций компонентов 1:1

Как следует из данных рис. 1,а, по мере увеличения концентрации компонентов прочность гелей возрастает, а затем после достижения определенной концентрации монотонно уменьшается. Причина существования такой зависимости становится более понятной, если прочностные характеристики гелей сопоставить со значениями рН этой серии растворов, представленными на рис.1,б. Видно, что формирование гелей возможно лишь в определенном, довольно узком диапазоне значений рН растворов. Это означает, что именно в этом диапазоне рН реализуются зарядовые состояния функциональных групп молекул НАЦ, которые способствуют образованию наиболее устойчивых гелей. Если допустить, что при замещении атома водорода в тиольной группе НАЦ ионом серебра константы ионизации молекулы почти не изменяются, то можно видеть, что гель образуется при значениях рН растворов, близких к рН изоэлектрической точки, вычисление которой по известным формулам [4] дает значение 2,45. Поэтому выведение системы из зарядового состояния, соответствующего изоэлектрической точке, должно препятствовать процессу гелеобразования. Действительно это заключение подтверждается

в эксперименте. Так, при добавлении в раствор хлорной кислоты до аналитической концентрации 0,8 мМ или гидроксида натрия до аналитической концентрации 1 мМ формирование гелей не наблюдается.

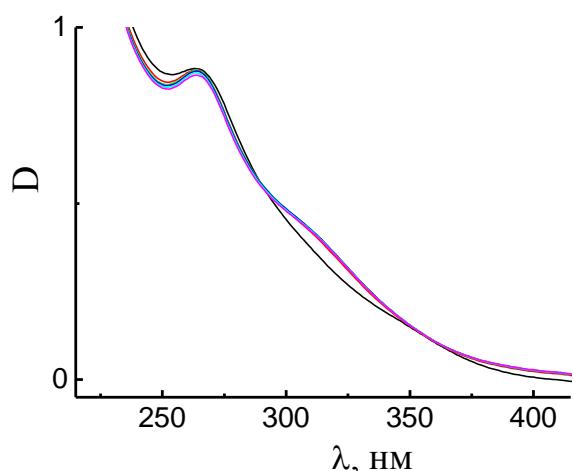


Рис. 2. УФ спектры поглощения образцов геля на основе НАЦ–AgNO₃ в зависимости от времени стояния после момента смешивания исходных растворов: 1 – 5 мин, 2 – 5 часов, (C_{НАЦ} = 1.25 мМ, C_{AgNO₃} = 1.25 мМ)

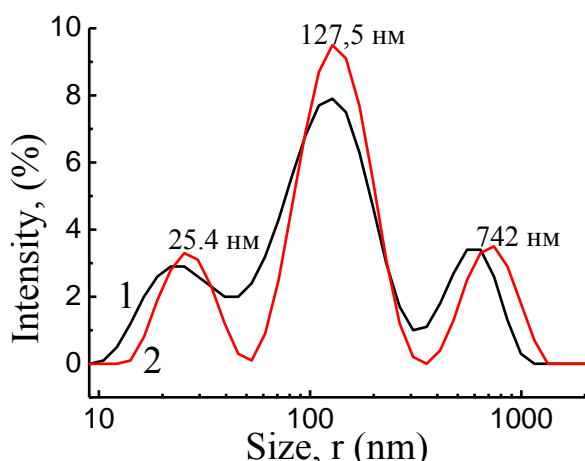


Рис. 3. Распределение частиц по размерам (в единицах интенсивности) для образцов гелей на основе НАЦ – AgNO₃ в зависимости от времени стояния после момента смешивания исходных растворов: 11 (1) и 22 мин (2), (C_{НАЦ} = 1.25 мМ, C_{AgNO₃} = 1.25 мМ)

орбиталей иона серебра. С этой точки зрения наблюдаемое небольшое увеличение интенсивности длинноволновой полосы поглощения во времени можно интерпретировать как следствие образования таких цепочек.

Формирование в гелеобразующем растворе сложных полимолекулярных структур было подтверждено методом ДСР (рис. 3). Из

Исследование гелей методом УФ-спектроскопии показало, что в спектре наблюдаются две полосы поглощения, одна из которых имеет максимум при $\lambda=265$ нм, а другая, менее выраженная, при $\lambda=320$ нм (рис. 2). Следует заметить, что НАЦ не имеет хромофорных групп, поглощающих в этом спектральном диапазоне. Однако данные по УФ спектроскопии соединений низкомолекулярных тиолов с серебром дают основания полагать, что УФ спектр системы тиольная группа – ион серебра отражает энергетический спектр коллективной системы электронов, заключенных в одномерный потенциальный ящик. Это означает, что молекулы меркаптида серебра должны ассоциироваться в линейные цепочки типа –Ag–S–Ag–S– [5]. Теоретически это возможно, так как атомы серы в молекуле меркаптида имеют две неподеленные пары электронов и при образовании цепочки электроны одной из этих пар могли бы обобществляться с вовлечением свободных

рисунка видно, что в системе присутствуют рассеивающие центры нескольких типов, которые можно идентифицировать как ассоциаты кластеров или как фрагменты сеточных структур. Следует отметить, что картина распределения рассеивающих центров по размерам для изучаемой системы весьма лабильна. Вероятно, этот факт отражает переходы системы между разными структурными состояниями.

В результате исследований гидрогеля на основе $\text{NAI}\text{C-AgNO}_3$ методом ПЭМ обнаружено (рис. 4,а), что высушенный гель состоит из пересекающихся цепочек, образованных линейно координированными фрактальными кластерами с широким спектром размеров от 1,6 до 10 нм.

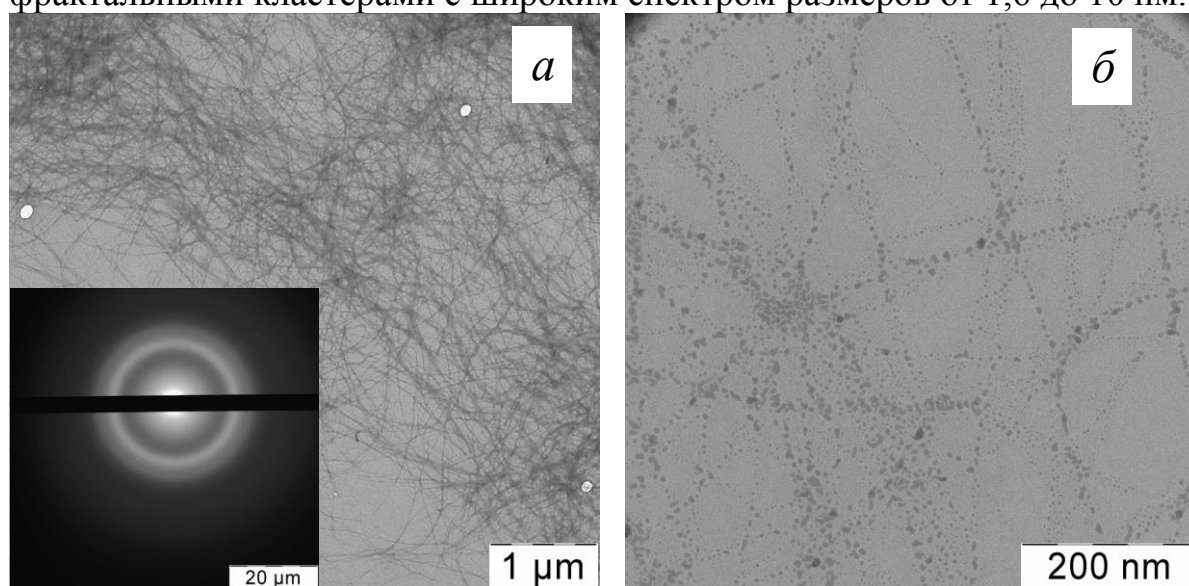
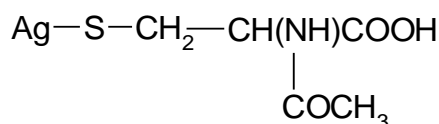


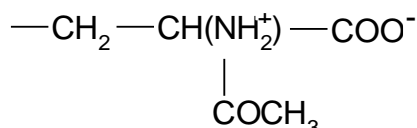
Рис. 4. Микрофотографии образцов гелей на основе $\text{NAI}\text{C-AgNO}_3$ при различном увеличении ($C_{\text{NAI}\text{C}} = 1.25 \text{ mM}$, $C_{\text{AgNO}_3} = 1.25 \text{ mM}$) и полученная при этом электронограмма (вкладка рис. 4,а)

В крупных кластерах можно различить более электронно-плотные центры, окруженные диффузной оболочкой. Физически это отражает тот факт, что большие кластеры образованы в результате ассоциации нескольких малых кластеров. Данные ПЭМ показывают, что в образцах на основе NAIC формируются более крупные кластеры и их ассоциаты, чем в случае систем на основе L-цистеина [2].

На основании приведенных экспериментальных данных можно предложить следующий сценарий формирования перколяционной пространственной сетки в водном растворе NAIC и нитрата серебра. Первой, самой быстрой стадией является взаимодействие NAIC с ионом серебра, замещающим протон в меркаптогруппе молекулы. Как мы уже отмечали, при анализе систем с L-цистеином это характерная реакция для соединений с незамещенной меркаптогруппой [6]. В данном случае образуются молекулы меркаптида серебра ($\text{Ag-NAI}\text{C}$)



которые ассоциируются в олигомерные супрамолекулярные цепочки, построенные из чередующихся атомов серебра и серы, $-\text{Ag-S(R)-Ag-S(R)-Ag-S(R)-}$, где R обозначает фрагмент протонированной молекулы НАЦ



Однако в области концентраций компонентов, благоприятных для гелеобразования, эти цепочки не агрегируют с образованием осадка, как это имеет место в случае L-цистеина. Но ассоциируются благодаря кулоновскому взаимодействию противоположных зарядов приблизительно в равных количествах, локализованных на карбоксильных и замещенных аминогруппах НАЦ. Совокупность связанных между собой олигомерных цепочек образует кластер. В силу того факта, что на основе НАЦ можно получить супрамолекулярный гель при малых концентрациях компонентов, кластеры должны объединяться в протяженные сетчатые структуры и иметь фрактальный характер [7; 8]. Соединение кластеров может осуществляться через цепочки Ag-НАЦ (цепочки, проходящие через два кластера), как мы это предполагали для систем на основе цистеина. Сеточные структуры могут участвовать в дальнейшем процессе самосборки в более протяженные пространственные структуры вплоть до образования непрерывной пространственной сетки.

Поскольку положительные и отрицательные заряды в кластерах и на цепочках кластеров практически скомпенсированы, то это обстоятельство приводит к тому, что влияние на гелеобразование сульфата натрия гораздо слабее, чем в случае ЦСР. Как показано на рис.5, при добавлении в исходную гелеобразующую систему этого электролита не отмечено его влияние на прочность образующихся гелей вплоть до концентраций сульфата 8 мМ, что превышает концентрацию НАЦ в 5,3 раза.

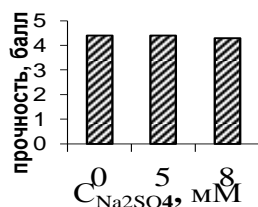


Рис.5 Влияние сульфата натрия на прочность гелей. $C_{\text{НАЦ}} = C_{\text{AgNO}_3} = 1,5 \text{ мМ}$

Для сравнения отметим, что в случае ЦСР зависимость прочности гелей от концентрации сульфата натрия имела колоколообразный характер и наиболее прочные гели (при близких концентрациях исходных компонентов) получались для концентрации сульфата натрия в

8 раз меньшей аналитической концентрации L-цистеина [1]. Столь различное влияние на гелеобразование в этих системах сульфат-иона хорошо объясняется его ролью в структурировании растворов, установленной при изучении ЦСР. Так, для ЦСР отрицательно заряженный сульфат-ион играл роль скрепки между положительно заряженными кластерами и цепочками кластеров. А поскольку в НАЦ-AgNO₃ системе кластеры и их цепочки почти электрически нейтральны, то роль аниона как скрепки становится несущественной. Вероятно, в этой системе для образования гелевой структуры важны другие факторы, например ван-дер-ваальсовы взаимодействия между цепочками кластеров, а также гидрофобные эффекты.

Таким образом, открыта новая система, полученная на основе водных растворов N-ацетил-L-цистеина и нитрата серебра, способная образовывать гель при низких (миллимолярных) концентрациях компонентов. Введение ацетильной группы в молекулу L-цистеина значительно меняет условия и механизм гелеобразования по сравнению с L-цистеином, что в значительной степени, обусловлено изменением зарядового состояния аминокислотного компонента. Однако общий сценарий процесса гелеобразования остается сходным: вначале образование цепочек меркаптида серебра, затем образование фрактальных кластеров и цепочек кластеров и формирование пространственной сетки.

В заключение авторы выражают благодарность С.С. Абрамчуку за любезно предоставленные микрофотографии гидрогеля на основе НАЦ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках двух гос.заданий ТвГУ на выполнение НИР: «Наноструктурированные супрамолекулярные гидрогели из биоактивных веществ для медицинского применения» (Проект №3.1841.2011) и «Разработка и освоение гель-технологий нового типа как основы создания сверхвысокопрочных волокон и лекарственных препаратов» (приказ №2596 от 3.11.2011 г.).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пахомов П.М., Хижняк С.Д., Овчинников М.М., Комаров П.В. Супрамолекулярные гели. Тверь, 2011. 269с.
2. Овчинников М.М., Хижняк С.Д., Пахомов П.М. // Журнал структурной химии. 2011. Т.52, №6. С.1200–1204.
3. Овчинников М.М., Хижняк С.Д., Пахомов П.М. // Физико-химия полимеров. 2006. Вып.12. С. 215 - 221.
4. Батлер Дж. Н.. Ионные равновесия. Л., 1973. 448с.
5. Anderson L. // J. Polym. Sci. 1972. Part A1. V.10. P.1963.
6. Черонис Н.Д., Ма Т.А. Микро- и полумикрометоды органического функционального анализа. М., 1973. 576 с.
7. Смирнов Б.М. Физика фрактальных кластеров. М., 1991.
8. Смирнов Б. М. // УФН. 1992. Т.162, №8. С.43.

П. В. Комаров², А. Н. Супрун¹, С. Д. Хижняк¹, П. М. Пахомов¹

¹ ФГБОУ ВПО Тверской государственной университет

² ФГБУ ИНЭОС РАН

РАЗРАБОТКА МЕЗОСКОПИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ КРУПНОМАСШТАБНОЙ СТРУКТУРЫ ЦИСТЕИН-СЕРЕБРЯНОГО РАСТВОРА НА БАЗЕ МЕТОДА ДИССИПАТИВНОЙ ДИНАМИКИ ЧАСТИЦ

Описана мезоскопическая модель цистеин-серебряного раствора на базе метода диссипативной динамики частиц. При разработке модели была использована информация о структуре системы, полученная ранее с помощью метода атомистической молекулярной динамики.

Гели представляют собой микрогетерогенные дисперсные (коллоидные) системы, которые формируются взаимодействием двух независимых фаз, выделяющихся вследствие особенностей протекания химической реакции или несовместимости отдельных компонент. Доминантная дисперсионная фаза представляет собой среду, в которой твердая фаза формирует пространственный скелетный каркас (гель-сетку, пену и др), придающий всей системе механическую прочность. При этом жидкая компонента выступает как реакционная среда, поддерживающая каркас в постоянно набухшем состоянии.

Особый класс гелей образуют супрамолекулярные полимеры (СМП) [0]. К ним относят полимерные агрегаты/нити/сетки, состоящие из мономерных единиц, удерживаемых вместе за счет реверсивных и высоко ориентированных вторичных взаимодействий. В результате у мономерных единиц проявляются полимерные свойства, как в континуальной фазе, так и при их растворении. Наличие реверсивных взаимодействий наделяет такие системы уникальным свойством изменять свое состояние в зависимости от внешнего влияния, например, в результате механического воздействия, изменения температуры, рН и др. По этой причине гели на основе СМП относятся к физическим гелям.

Среди соединений, способных формировать физические гели, отдельно выделяют вещества, приводящие к образованию гидрогелей (ГГ) и называемые низкомолекулярными загустителями [2; 3]. Гидрогели имеют область широкого применения при производстве товаров личной гигиены, продуктов питания и лекарственных препаратов. Основное предназначение ГГ – связывание больших объемов жидкости (воды) для удержания их от растекания. Кроме этого, ГГ могут использоваться как контейнеры с регулируемым выходом связанного вещества, реакционные среды и «умные системы», обладающие прогнозируемым откликом на изменение внешних условий. Для лучшего понимания процессов,

протекающих в таких системах, и расширения области применения ГГ актуальной задачей является исследование механизма гелеобразования и факторов, влияющих на свойства гель-сетки.

Интересным примером супрамолекулярной системы является водный раствор L-цистеина и нитрата серебра (ЦСР). Эта система способна формировать ГГ при относительно низком содержании реагентов [4] в результате введения солей различных металлов или коллоидных металлических наночастиц. Согласно принятой классификации ГГ, образуемые ЦСР, относятся к классу металлгелей. Хотя эта система является относительно простой и хорошо изученной [4 - 7], тем не менее многие вопросы, связанные с пониманием механизма формирования гелеобразного состояния в ЦСР, остаются открытыми.

Очевидно, что процессы самосборки в ЦСР могут осуществляться благодаря наличию у цистеина трех функциональных групп: $-\text{NH}_2$, $-\text{C}(\text{O})\text{OH}$ и $-\text{SH}$, которые имеют большое сродство к металлам и могут участвовать в формировании межмолекулярных водородных связей. Достоверно установлено, что при сливании растворов цистеина и нитрата серебра формируется меркаптид серебра (МС) в результате замещения атома водорода в тиольной группе серебром [4; 7]. Изучение ЦСР методом динамического светорассеяния выявило присутствие в нем кластеров из молекул МС, диаметр которых варьируется от 1 до 640 нм. При этом наблюдается постепенный рост среднего размера кластеров с течением времени от момента образования раствора [7]. С помощью анализатора размера и заряда наночастиц было установлено, что кластеры на этапе созревания ЦСР имеют положительный заряд, что согласуется с результатами потенциометрических исследований [7].

В ходе выполненного компьютерного моделирования [6] были установлены основные факторы процесса самоорганизации ЦСР. Было показано, что в результате образования связей сера-серебро между соседними частицам МС агрегирует с образованием кластеров. В дальнейшем благодаря наличию свободных функциональных групп $-\text{C}(\text{O})\text{O}^-$ и $-\text{NH}^{3+}$ цвиттер-ионов МС на поверхности кластеров близко расположенные агрегаты МС могут самоорганизовываться в цепные агрегаты посредством формирования перекрестных водородных связей. Таким образом, агрегаты из нескольких частиц МС с функциональными группами $-\text{C}(\text{O})\text{O}^-$ и $-\text{NH}^{3+}$ играют роль мономерных звеньев супрамолекулярной гель-сетки. Похожий механизм гелеобразования описан для покрытых цистеином частиц коллоидного серебра, способных соединяться друг с другом при помощи водородных связей [8]. Отличие от ЦСР состоит только в том, что в данном исследовании с цистеином взаимодействует коллоидное серебро, а не ионы Ag^+ как в случае ЦСР.

Самосборка за счет перекрестного взаимодействия между $-C(O)O^-$ и $-NH^{3+}$ группами описана и для других систем [9].

Полученные нами ранее результаты не дают ответа относительно роли солей металлов, инициирующих процесс гелеобразования. Так же остается открытым вопрос относительно факторов, влияющих на пространственное строение гель-сетки. Для изучения крупномасштабной структуры ЦСР нами были разработаны крупнозернистые модели ЦСР на базе метода Монте - Карло [7] и Ланжевеновской динамики [10]. В рамках этих моделей ЦСР рассматривался как совокупность сферических кластеров, мезоскопических частиц (МЧ) диаметра D , образованных цвиттерионами МС с дополнительными силовыми центрами (СЦ) диаметра σ ($D \gg \sigma$) на их поверхности, моделирующих $-C(O)O^-$ и $-NH^{3+}$ группы. Молекулы растворителя рассматривались как фоновая среда с диэлектрической проницаемостью ϵ , учет низкомолекулярных ионов был выполнен неявно, посредством введения экранированного кулоновского потенциала. Главными параметрами моделей были *число функциональных групп* и *особенности их распределения* на поверхности. В ходе выполненных исследований были показаны возможность самосборки нитеобразных агрегатов в результате полярной локализации заряженных групп на поверхности кластеров МС [7] и стабильность таких образований [10]. Однако когда распределение функциональных групп отличалось от полярного (группы одного типа локализованы на противоположных полюсах МЧ), формировались только глобулярные структуры из сколлапсировавших кластеров МС. Такое поведение системы возникает вследствие неявного учета растворителя и низкомолекулярных ионов, поскольку в модели нет никаких препятствий в образовании перекрестных связей между функциональными группами соседних кластеров. Поэтому можно сделать вывод, что в рамках разработанных ранее крупнозернистых моделей показана лишь принципиальная возможность самосборки супрамолекулярных агрегатов за счет комплиментарных функциональных групп. При этом введенные ограничения не позволяют проследить закономерности образования разветвленной пространственной гель-сетки и факторов, влияющих на ее топологию.

Данная работа является продолжением нашей программы по экспериментальному и теоретическому изучению процесса гелеобразования в ЦСР [4- 7;10]. Главная цель теоретических исследований – построение многомасштабной модели ЦСР, направленной на описание основных закономерностей структурообразования и выявление ключевых факторов, влияющих на свойства этой системы. Актуальность данных исследований определяется тем, что полученные результаты должны помочь предсказать возможные способы получения новых низкомолекулярных загустителей и пути управления пространственной структурой гель-сетки на их основе.

Как известно [1–3], особенности строения гель-сеток, формируемых супрамолекулярными полимерами, являются следствием двух ключевых факторов:

а) строение мономерных единиц, которое влияет на формирование особенностей морфологии супрамолекулярных полимеров на масштабах, сравнимых с размерами мономеров, силу межмолекулярного связывания и образование точек ветвления;

б) взаимодействие двух фаз - дисперсионной (жидкой) и диспергированной (твердой), что определяет особенности микрофазного разделения в системе и удержания гель-сетки в набухшем состоянии.

Выбор метода моделирования, в котором можно задействовать перечисленные выше факторы, дополнительно определяется характерными масштабами, возникающими в системе в ходе микрофазного разделения. Поскольку объект нашего изучения - морфология гель-сетки, размеры ячеек которой достигают нескольких микрометров, оптимальным является использование мезоскопических методов моделирования. К данной группе относят метод динамического функционала плотности [11], гибридный частично-полевой метод [12] и метод диссипативной динамики частиц (ДДЧ) [13 - 17]. Построение моделей молекулярных систем в рамках перечисленных методов начинается с отображения атомистической структуры компонентов системы на огрубленное крупнозернистое представление и параметризации межчастичного взаимодействия.

Для исследования процесса формирования крупномасштабной структуры ЦСР был выбран метод ДДЧ. Этот метод был предложен Хогербругге и Коелманом [13; 14] для изучения поведения мелкодисперсных частиц в потоке, далее ДДЧ был обобщен на случай молекулярных систем [16]. В ДДЧ реализован учет гидродинамических взаимодействий таким образом, что это не требует ресурсоемких расчетов. По этой причине в ДДЧ можно использовать достаточно большие значения шага по времени при интегрировании уравнений движения, чем в методах молекулярной или броуновской динамики. Благодаря этому преимуществу в ДДЧ можно изучать достаточно большие системы из нескольких сотен тысяч частиц, что обычно недоступно для классических методов молекулярной динамики из-за огромного количества вычислений.

В данной работе мы рассматриваем модель ЦСР, построенную на основе метода ДДЧ. Как и ранее [7; 10] мы предполагаем, что образование частиц МС и кластеров на их основе уже завершено. На поверхности кластеров располагаются функциональные группы $-C(O)O^-$, $-NH^{3+}$. Модель ЦСР включает в себя две подсистемы: кластеры МС и молекулы растворителя. Использование ДДЧ предполагает, что все компоненты модели должны быть построены из сферических силовых центров одинакового диаметра σ , значение которого является единицей масштаба моделируемой системы. В ДДЧ полагается, что $\sigma = 3$. В качестве реального

значения σ был выбран средний размер функциональных групп и молекулы воды. Выбранный масштаб огрубления означает, что один силовой центр соответствует одной молекуле воды, а кластер из частиц МС построен из N силовых центров, соединенных друг с другом постоянными связями. Деформация связей описывается законом Гука. Число частиц в составе кластера и характер их соединения выбраны таким образом, чтобы придать кластеру форму близкую к сферической. Предполагается, что каждый кластер содержит три вида термодинамически несовместимых звеньев, на которые можно условно разложить частицу МС: $-\text{C}(\text{O})\text{O}^-$ (подсистема A), $-\text{CH}-\text{NH}^{3+}$ (B) и $-\text{CH}_2-\text{SAg}$ (C). Молекулы растворителя образуют подсистему (D). Наличие низкомолекулярных ионов учитывается посредством введения в состав кластеров различного числа функциональных групп. Это подразумевает, что часть функциональных групп связана с ионами противоположного заряда. Размер кластера МС, число функциональных групп на поверхности, процент активных силовых групп и характер их распределения по поверхности являются главными параметрами новой модели.

Изучение эволюции смеси кластеров МС и воды производится в кубической ячейке моделирования с длиной ребра L при наложенных периодических граничных условиях. Общее число силовых центров в модели равно $3L^3$, что соответствует среднечисленной плотности $\rho = 3$. Такой выбор ρ необходим для корректного описания гидродинамического переноса вещества внутри системы [16].

Как и в методе молекулярной динамики, закон движения i -й частицы в ДДЧ получается посредством интегрирования системы уравнений движения Ньютона

$$\frac{d\mathbf{r}_i}{dt} = \mathbf{v}_i \text{ и } \frac{d\mathbf{v}_i}{dt} = \mathbf{f}_i. \quad (1)$$

Для простоты масса каждой частицы принимается за 1, поэтому значение равнодействующих сил \mathbf{f}_i равно ускорению частиц. Единица времени определяется выражением $\sigma\sqrt{1/k_B T}$ (k_B – постоянная Больцмана, T – средняя температура). Амплитуда \mathbf{f}_i состоит из четырех групп попарно аддитивных слагаемых

$$\mathbf{f}_i = \sum_{j \neq i} (\mathbf{F}_{ij}^{Spr} + \mathbf{F}_{ij}^C + \mathbf{F}_{ij}^R + \mathbf{F}_{ij}^D), \quad (2)$$

где \mathbf{F}_{ij}^{Spr} – силы описывающие деформации валентных связей, а \mathbf{F}_{ij}^C , \mathbf{F}_{ij}^R и \mathbf{F}_{ij}^D – вклады консервативных, случайных и диссипативных сил. Суммирование в выражении (2) ведется по всем частицам, находящимся

внутри области, ограниченной радиусом обрезки взаимодействия $r_c = \sigma$. Штрих в обозначении сил деформации валентных связей означает, что при вычислении \mathbf{F}_{ij}^{Spr} учитываются только частицы, входящие в состав одного кластера, их амплитуда дается выражением

$$\mathbf{F}_{ij}^{Spr} = C |\mathbf{r}_{ij} - \sigma| \hat{\mathbf{r}}_{ij}, \quad (3)$$

где коэффициент жесткости $C = 4 k_B T / \sigma$. Консервативные силы определяют химическую природу мезоскопических частиц

$$\mathbf{F}_{ij}^C = \begin{cases} a_{ij} \left(1 - \frac{r_{ij}}{r_c}\right) \hat{\mathbf{r}}_{ij}, & r_{ij} < r_c \\ 0, & r_{ij} \geq r_c \end{cases}, \quad (4)$$

которая задается через амплитуду a_{ij} максимального отталкивания силовых центров i и j ; $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$, $r_{ij} = |\mathbf{r}_{ij}|$ и $\hat{\mathbf{r}}_{ij} = \mathbf{r}_{ij} / r_{ij}$. Поскольку в методе ДДЧ диссипативные силы определены как линейные функции расстояния между взаимодействующими центрами, различные силовые центры могут занимать одну и ту же область пространства, что означает отсутствие исключенного объема. Это ускоряет диффузию и фазовое разделение в системе. Для вычисления диссипативных сил используется выражение

$$\mathbf{F}_{ij}^D = \begin{cases} -\gamma \omega^D(r_{ij}) (\mathbf{v}_{ij} \cdot \hat{\mathbf{r}}_{ij}) \hat{\mathbf{r}}_{ij}, & r_{ij} < r_c \\ 0, & r_{ij} \geq r_c \end{cases}, \quad (5)$$

где $\gamma = 4,5 \tau^{-1}$ – коэффициент трения, $\omega^D(r_{ij})$ – весовая функция, $\mathbf{v}_{ij} = \mathbf{v}_i - \mathbf{v}_j$, она описывает гидродинамическое трение, уменьшающее энергию частиц. Случайная сила \mathbf{F}_{ij}^D характеризует уровень теплового шума в системе и взаимодействие частиц с тепловым резервуаром

$$\mathbf{F}_{ij}^R = \begin{cases} \xi \omega^R(r_{ij}) \theta_{ij} \hat{\mathbf{r}}_{ij}, & r_{ij} < r_c \\ 0, & r_{ij} \geq r_c \end{cases}. \quad (6)$$

Параметр ξ характеризует силу теплового шума, а θ_{ij} – случайная величина, имеющая нормальное распределение, ее среднее значение равно нулю, а дисперсия $\gamma k_B T / \tau$ (τ – время корреляции). Как и диссипативная сила она является центральной. Эта сила возвращает энергию в систему, компенсируя действие диссипативной силы, т.е. обеспечивает выполнение законов сохранения. Амплитуды \mathbf{F}_{ij}^R и \mathbf{F}_{ij}^D удовлетворяют флуктуационно-диссипативной теореме [18], что обеспечивает переход системы в хорошо выраженное равновесное состояние. В работе [15] показано, что одна из двух весовых функций, входящих в уравнения (4) и (5), может быть

выбрана произвольно. Этот выбор определяет вторую весовую функцию. Для простоты весовые функции обычно задаются в следующей форме:

$$(\omega^R(r_{ij}))^2 = \omega^D(r_{ij}) = \begin{cases} (r_c - r_{ij})^2, & r_{ij} < r_c \\ 0, & r_{ij} > r_c \end{cases} \quad (7)$$

Функция $\omega^R(r_{ij})$ определяет направление действия силы между частицами. Так же существует взаимосвязь между константами γ и ξ , $\xi^2 = 2\gamma k_B T$ обеспечивающая отклик моделируемой системы на изменение энергии или температуры.

Интегрирование системы уравнений движения (1) осуществляется с помощью модифицированного метода скоростей Верле [19] с шагом $\Delta t = 0.05 \tau$.

Для того чтобы определить силовые константы a_{ij} , необходимо рассчитать параметр Флори - Хаггинса χ_{ij} для компонент i и j . Значения a_{ij} связаны с χ_{ij} простым соотношением [16]

$$a_{ij} = 25 + 3.497\chi_{ij}k_B T \quad (8)$$

Когда $a_{ij} \sim 25$, это означает хорошую смешиваемость частиц i и j , так как $\chi_{ij} \sim 0$. Чем больше значение a_{ij} , тем большая термодинамическая несовместимость двух компонент. Оценка значений χ_{ij} была выполнена с помощью расширенной теории Флори - Хаггинса, разработанной Бланко и Фаном [20;21].

Для проведения моделирования в рамках метода ДДЧ была использована модифицированная авторами версия программы DPD_Chem [22]. Чтобы проверить работоспособность разработанной модели ЦСР, мы построили несколько вариантов начальных состояний системы со случайным распределением силовых центров в кубической ячейке с длиной ребра $L = 16\sigma$. В этом случае общее число частиц составляет 12,288. Объемная доля силовых центров в составе кластеров МС была выбрана равной 5% от общего числа частиц системы. Размер кластеров варьировался от 14 до 20 силовых центров, из которых 2 - 4 силовых центра в пропорции 1:1 соответствовали подсистемам А и В (моделирующим функциональные группы). Примеры построенных вариантов модельных кластеров МС показаны на рис. 1.

Влияния неучтенных особенностей начального распределения устранялось посредством проведения серии из трех независимых расчетов со статистически независимыми начальными состояниями. Переход системы в равновесное состояние контролировался с помощью расчета структурных факторов $S(q)$.

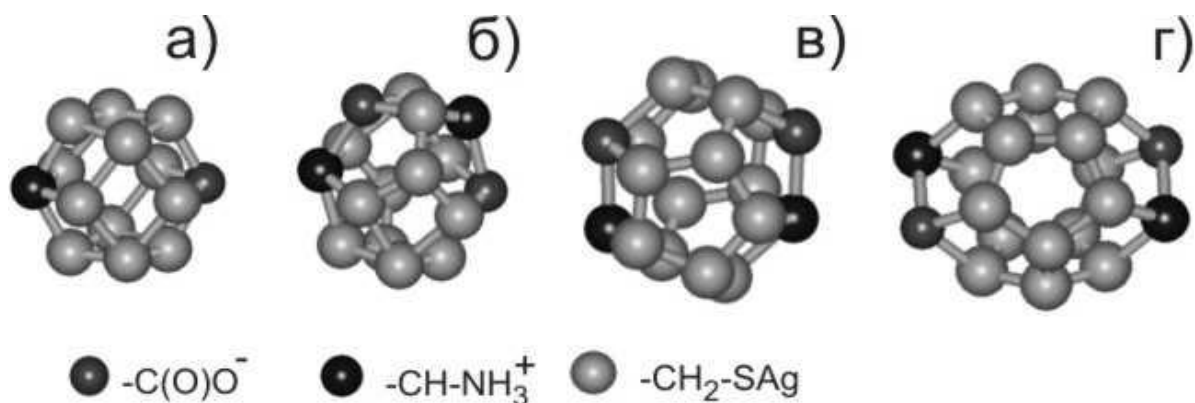


Рис. 1. Примеры использованных моделей кластеров МС с общим числом частиц $N=14$ (а), 16 (б), 18 (в) и 20 (г)

В ходе выполненных расчетов удалось проследить постепенное формирование и укрупнение агрегатов из кластеров МС. Начиная с некоторого момента времени, они замыкаются сами на себя через периодические граничные условия (рис. 2). Таким образом, в ходе тестовых расчетов нам удалось наблюдать возникновение волокон гелевой сетки из кластеров МС.

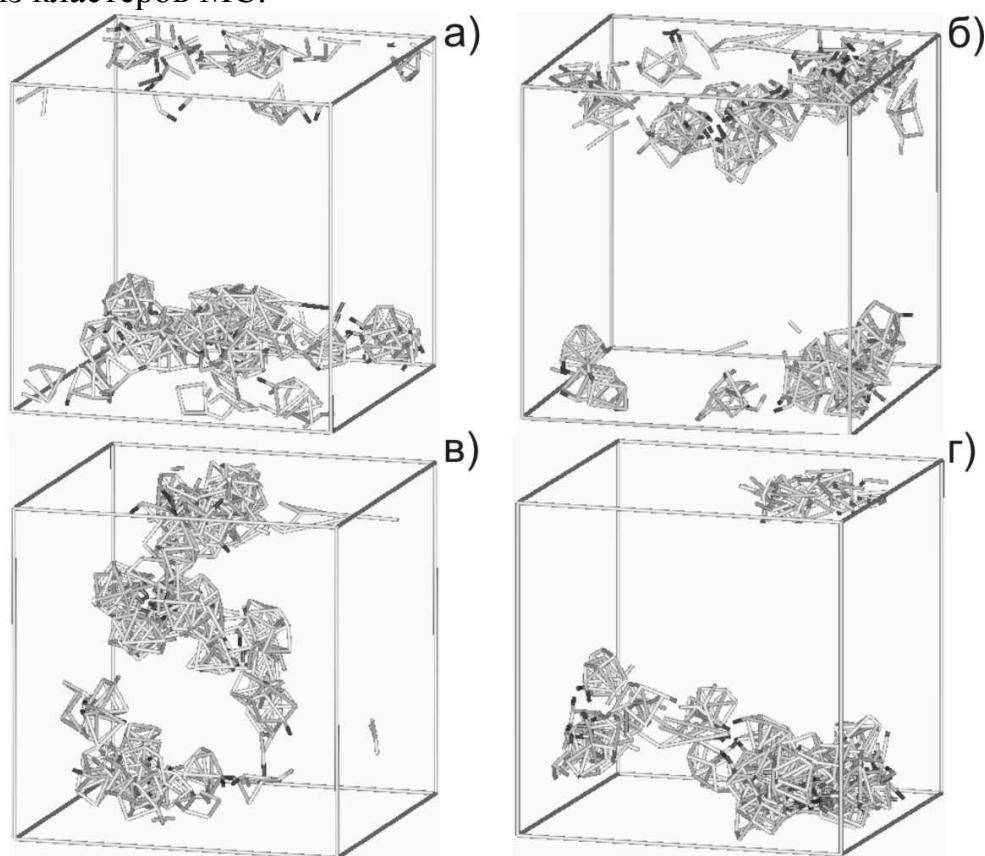


Рис. 2. Примеры конечных состояний ячеек моделирования, полученные при использовании кластеров МС, содержащих $N = 16$ силовых центров. Суммарное число силовых центров типа A и B (включенных в состав кластера в равной пропорции) равно 4. Общее время моделирования составляет $1 \times 10^6 \Delta t$. Для наглядности все частицы растворителя удалены с данных изображений. Варианты ячеек моделирования отличаются начальным размещением мезоскопических частиц

Построенная модель будет использована для исследования процесса формирования гель–сетки и факторов, влияющих на развитие ее топологических особенностей. Размеры кластеров, количество функциональных групп и особенности их распределения по поверхности кластеров будут основными параметрами расчетов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках двух гос.заданий ТвГУ на выполнение НИР: «Наноструктурированные супрамолекулярные гидрогели из биоактивных веществ для медицинского применения» (Проект №3.1841.2011) и «Разработка и освоение гель-технологий нового типа как основы создания сверхвысокопрочных волокон и лекарственных препаратов» (приказ №2596 от 3.11.2011 г.). Авторы выражают благодарность МСЦ РАН за предоставление вычислительных ресурсов кластера МВС-100к

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Maity G.C. // Journal of Physical Sciences. 2007. V. 11, №1. P. 156.
2. Estroff L.A., Hamilton A.D. // Chemical Reviews. 2004. V. 104, №3. P. 1201.
3. Loos M., Feringa B.L., Esch J.H. // Eur. J. Org. Chem. 2005. №22. P. 3615.
4. Пахомов П.М., Овчинников М.М., Хижняк С.Д., Лавриенко М.В., Nierling W., Lechner M.D. // Коллоидный журнал. 2004. Т. 66, №1. С. 75.
5. Pakhomov P.M., Abramchuk S.S., Khizhnyak S.D., Ovchinnikov M.M., Spiridonova V.M. // Nanotechnologies in Russia. 2010. V. 5, №3–4. P. 209.
6. Komarov P.V., Mikhailov I.V., Alekseev V.G., Khizhnyak S.D., Pakhomov P.M. // Colloid Journal. 2011. V. 73, №4. P. 482.
7. Komarov P.V., Mikhailov I.V., Alekseev V.G., Khizhnyak S.D., Pakhomov P.M. // Journal of Structural Chemistry. 2012. V. 53, №5. P. 988.
8. Mandal S., Gole A., Lala N., Gonnade R., Ganvir V., Sastry M. // Langmuir. 2001. V. 17, №20. P. 6262.
9. Men'shikova A.Yu. // Ross. Nanotekhnologii. 2010. V. 5, №1/2. P. 52.
10. Алексева Е.П., Михайлов И.В., Комаров П.В., Супрун А.М., Хижняк С.Д., Пахомов П.М. // Структура и динамика молекулярных систем: сб. статей XIX Всерос. конф. – М.: 2012.С.98.
11. Fraaije J.G.E.M., Vlimmeren B.A.C., Maurits N.M., Postma M., Evers O.A., Hoffman C., Altevogt P., Wood G.G // J. Chem. Phys. 1997. V. 106, №10. P. 4260.
12. Sides S.W., Kim B.J., Kramer E.J., Fredrickson G.H. // Phys. Rev. Lett. 2006. V. 96, №25. P. 250601.
13. Hoogerbrugge P.J., Koelman J. // Europhysics Letters. 1992. V. 19, №2. P. 155.
14. Koelman J.M.V.A., Hoogerbrugge P.J. // Europhysics Letters. 1993. V. 21, №3. P. 363.
15. Espanol P., Warren P. // Europhysics Letters. 1995. V. 30, №4. P. 191.
16. Groot R.D., Warren P.B. // Journal of Chemical Physics. 1997. V. 107, №11. P. 4423.
17. Groot R.D., Warren P.B. // Journal of Chemical Physics. 1998. V. 108, №20. P. 8713.
18. Doi M., Edwards S. F. The Theory of Polymer Dynamics. Oxford, 1986.
19. Allen M.P., Tildesley D.J. Computer Simulation of Liquids, Clarendon Press, Oxford, 1987.
20. Blanco M.J. // Comput. Chem. 1991. V. 12, №2. P. 237.
21. Fan C.F., Olafson B.D., Blanco M., Hsu S.L. // Macromolecules. 1992. V. 25, №14. P. 3667.
22. DPD_Chem, http://polymer.physik.uni-lm.de/~khalatur/exchange/DPD_Chem/team.htm

СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА ЧЕРЕЗ СТАДИЮ ОБРАЗОВАНИЯ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИМЕРА

Исследован процесс синтеза наночастиц серебра (НЧС), протекающий через стадию образования супрамолекулярного полимера на основе L-цистеина и серебра. Полученные НЧС исследованы методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), динамического светорассеяния (ДСР) и UV-vis спектроскопии.

В настоящее время созданы, описаны и широко применяются разнообразные способы химического синтеза наночастиц многих металлов, в том числе и наночастиц серебра. Некоторые из этих способов основаны на описанных еще в начале XX в. реакциях восстановления с помощью борогидридов, гидразинов и солей лимонной кислоты [1]. В способах, открытых позднее, используют неводные среды, иные восстановители и даже биовосстановление с использованием биомассы бактерий [2–4]. В последнее время появились сведения о способах синтеза наночастиц золота [5] и других металлов, протекающих через стадию синтеза супрамолекулярных полимеров. Область химии, занимающаяся изучением супрамолекулярных соединений, т. е. соединений со слабыми взаимодействиями между участками молекулы (H-связь, силы Ван-дер-Ваальса, электростатическое взаимодействие и др.), сама по себе достаточно нова [6–7]. Сообщений о применении супрамолекулярных соединений, в том числе супрамолекулярных полимеров, в синтезе наночастиц крайне мало.

В настоящей работе осуществлен и описан ранее неизвестный способ синтеза НЧС через стадию образования супрамолекулярного полимера на основе L-цистеина и ионов серебра. Водный раствор этого соединения – цистеин-серебряный раствор (ЦСР) и гидрогели на его основе, исследуются в наших работах с 2001г. [8]. Анализ образующихся НЧС осуществляли с помощью таких прямых структурных методов, как ПЭМ, ДСР и УФ-спектроскопия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследования были взяты следующие реактивы: L-цистеин 99,5% («Fluka»), серебро азотнокислое 99,8% («Merck»), сульфат натрия х.ч., борогидрид натрия (БГН) 99,9% («Sigma Aldrich»).

ЦСР готовили по методике, предложенной в работе [8]. Концентрация нитрата серебра в исходном ЦСР составила 0,003М, мольное соотношение ионов серебра и цистеина - 1,25.

Синтез НЧС осуществляли следующим образом. К ЦСР, приготовленному за сутки до эксперимента, при постоянном перемешивании на магнитной мешалке приливали определенное количество дистиллированной воды и раствора БГН (0,37%). Объемы смешиваемых растворов представлены в табл. 1.

Таблица 1. Объемный состав реакционной смеси при синтезе НЧС

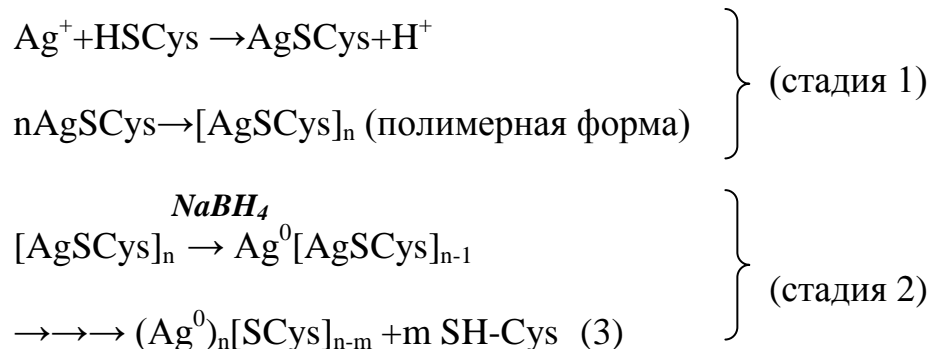
Образец НЧС	ЦСР, мл	Вода, мл	Раствора БГН, мл
НЧС на основе ЦСР без разбавления водой	2	0	0.2
НЧС на основе ЦСР, разбавленного водой в 2 раза	2	2	0.2
НЧС на основе ЦСР, разбавленного водой в 8 раз	2	14	0.2

Реакцию проводили при комнатной температуре около 20 °С и постоянном перемешивании до прекращения выделения пузырьков водорода. После этого использовали полученный раствор НЧС для дальнейших исследований. Образцы хранили при комнатной температуре в затемненных условиях. Для исследования оптических свойств раствора и гидрогеля использовали спектрофотометр серии Evolution Array фирмы «Thermo». Спектры записывали в кварцевых кюветах с толщиной слоя 1 мм без термостатирования. Анализ морфологии НЧС осуществляли в Центре коллективного пользования «Просвечивающая электронная микроскопия» МГУ, используя электронный микроскоп «Leo 912 AB OMEGA» («Carl Zeiss», Германия). Раствор НЧС помещали на стандартную медную сетку с полимерной подложкой из поливинилформала толщиной около 100 нм, сушили и помещали в микроскоп.

Измерение интенсивности ДСР выполнено на анализаторе Zetasizer ZS (Malvern Instruments Ltd., Великобритания) с He-Ne лазером ($\lambda=633$ нм) мощностью 4 мВт. Все измерения осуществлялись при 25⁰ С.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

НЧС были синтезированы по двухступенчатой схеме, представленной ниже. На первой стадии осуществляли синтез супрамолекулярного полимера на основе L-цистеина и ионов серебра, а на второй стадии – непосредственно синтез НЧС путем введения БГН в систему. При этом синтезируемые НЧС связывались с цистеином через тиольную группу и были защищены от сильной агрегации, приводящей к седиментации:



В процессе синтеза полимера (стадия 1) происходил рост длины супрамолекул и их концентрации, что подтверждается увеличением

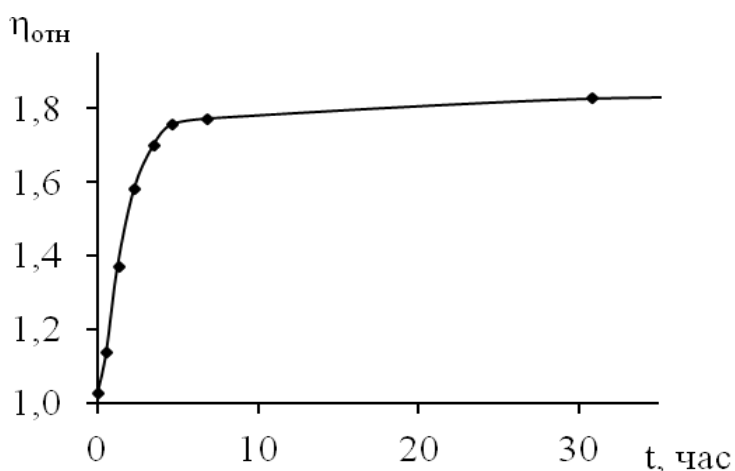


Рис. 1. Зависимость относительной вязкости ЦСР от времени его созревания: Ag/L-Cys 1,25

вязкости раствора (рис. 1). После достижения определенного значения рост вязкости прекращается, что свидетельствует об окончании реакции. Именно после достижения постоянной вязкости ЦСР считался «созревшим» и использовался на второй стадии синтеза НЧС. НЧС были синтезированы из «созревшего» ЦСР с разным разбавлением водой: в 8 раз, в 2 раза и без разбавления. На рис. 2 представлены электронные микрофотографии синтезированных НЧС и их распределение по размерам, полученное на основе данных метода ДСР. Как видно из рисунка, на ПЭМ-снимках степень агрегации НЧС уменьшается при разбавлении исходного ЦСР. Следует отметить, что для каждого распределения имеются две фракции НЧС со средними размерами 18 - 30 нм (1-я фракция) и 100 - 200 нм (2-я фракция). 2-я фракция, скорее всего, образована агрегатами НЧС 1-й фракции. Кроме того, важно отметить, что с увеличением разбавления растет доля НЧС 1-й фракции и уменьшается количество НЧС 2-й фракции.

Установлено, что агрегация НЧС с поверхностью, покрытой цистеином, носит обратимый характер [9] и осуществляется посредством взаимодействия карбоксильных и аминогрупп. Высокая степень агрегации НЧС, полученных в нашем случае на основе неразбавленного ЦСР, может быть объяснена прежде всего их более высокой концентрацией.

Следует также отметить небольшое увеличение размера неагрегированных НЧС, полученных при разбавлении ЦСР (рис. 3,а). Видно, что максимум поглощения для более разбавленных растворов

незначительно смещается в длинноволновую область. Такое поведение подтверждает формирование более крупных НЧС из разбавленных растворов супрамолекулярного полимера.

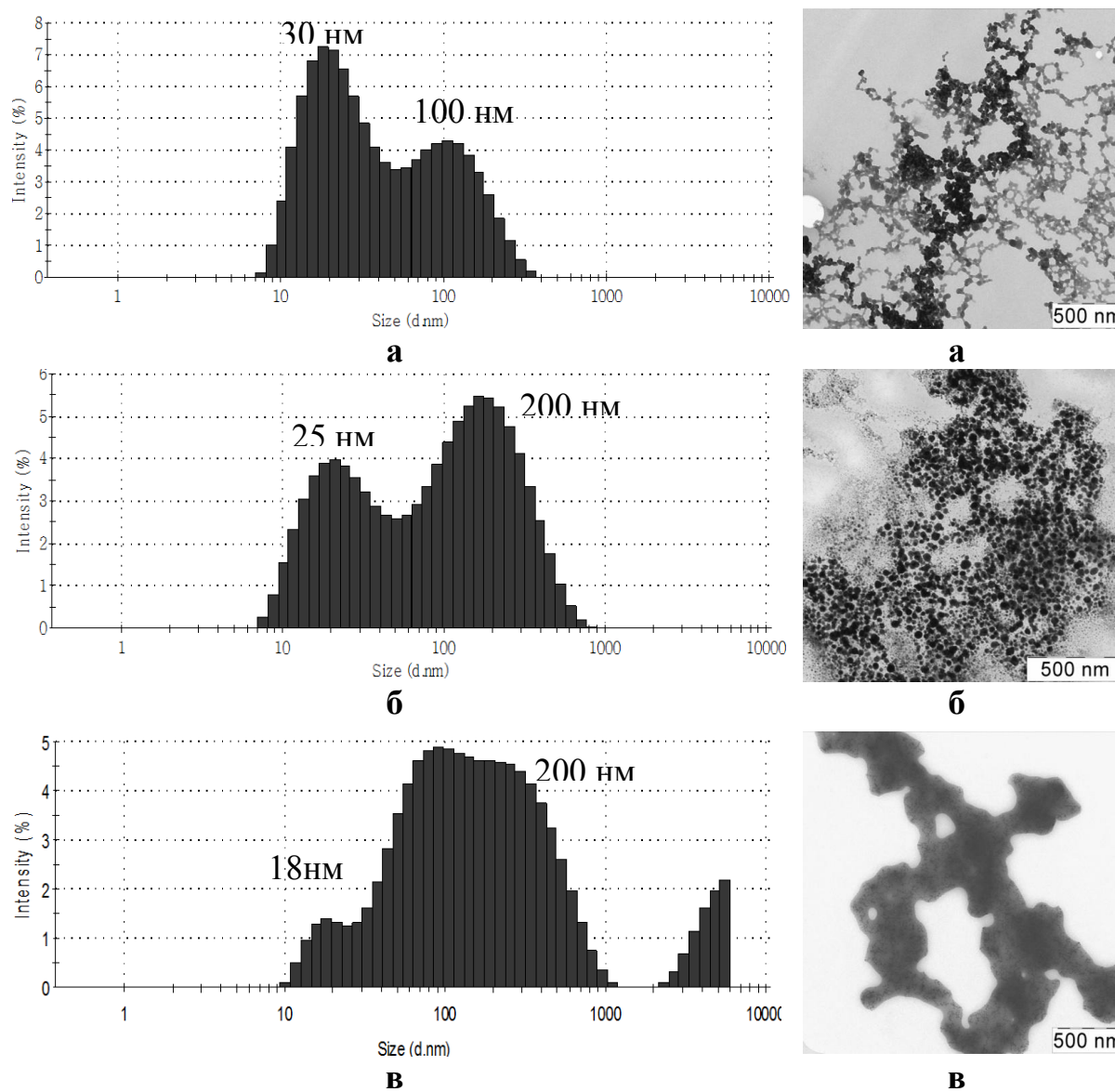


Рис. 2. Распределение НЧС, полученных из ЦСР с разным разбавлением, и их ПЭМ-снимки: а – разбавление в 8 раз, б – разбавление в 2 раза, в – без разбавления

Данный факт нельзя объяснить увеличением числа звеньев в супрамолекулах при разбавлении раствора. Это изменение в супрамолекулах могло бы отразиться на электронных спектрах ЦСР (рис. 3,б), поскольку полоса поглощения 390нм обусловлена взаимодействием $Ag...S$ в супрамолекулярном полимере [10]. Уменьшение интенсивности этой полосы при разбавлении ЦСР связано только с уменьшением концентрации полимера. Никакого смещения полосы поглощения 390 нм, которое обычно связывают с появлением НЧС и ростом их размеров [11], при разбавлении ЦСР не происходит.

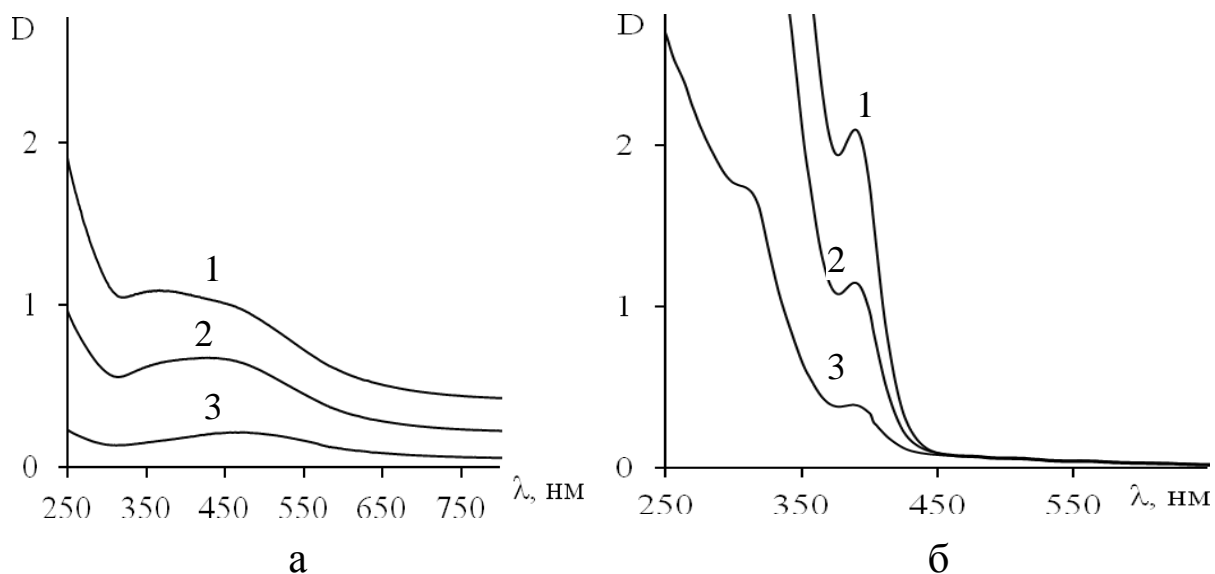


Рис. 3. Электронные спектры поглощения растворов НЧС (а) и исходного ЦСР (б), полученных при разном разбавлении: 1 – без разбавления, 2 – разбавление в 2 раза и 3 – разбавление в 8 раз

Но разбавление раствора супрамолекулярного полимера тем не менее имеет интересные особенности. При разбавлении созревшего ЦСР не наблюдается линейного уменьшения приведенной вязкости (отношение относительной вязкости раствора к его концентрации), аналогичного тому, которое характерно для классических линейных полимеров с химическими связями между мономерными звеньями. На рис. 4 представлены зависимости приведенной вязкости ЦСР от «условной концентрации супрамолекул». При этом принимается, что условная концентрация супрамолекул в неразбавленном ЦСР равна 1, а при разбавлении она пропорционально уменьшается. Введение этого термина необходимо, так как определить истинную концентрацию супрамолекул в растворе не представляется возможным.

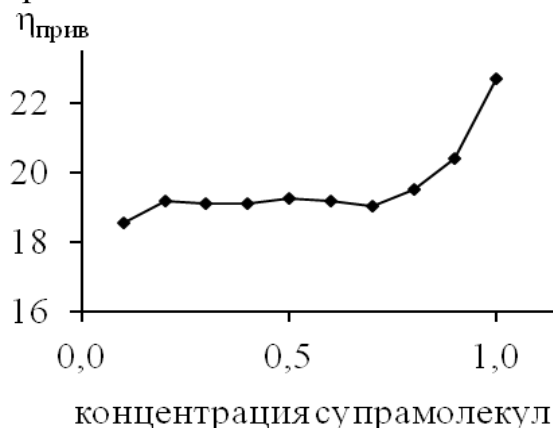


Рис. 5. Зависимость приведенной вязкости ЦСР от условной концентрации супрамолекул; Ag/L-Cys 1,25

Такой эффект «аномальной» приведенной вязкости, скорее всего, указывает на «разворачивание» при разбавлении супрамолекул, которые, имея полимероподобное линейное строение, находятся в растворе в форме клубка. Расстояния между макромолекулами при разбавлении ЦСР увеличиваются, что позволяет им занимать больший объем, быть более рыхлыми и создавать большее

трение при перемещении друг относительно друга. Это и не позволяет вязкости убывать линейно. Таким образом, вероятной причиной увеличения размеров НЧС, синтезируемых из разбавленного ЦСР, является увеличение размера супрамолекулярных «клубков».

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках двух гос.заданий ТвГУ на выполнение НИР: «Наноструктурированные супрамолекулярные гидрогели из биоактивных веществ для медицинского применения» (Проект №3.1841.2011) и «Разработка и освоение гель-технологий нового типа как основы создания сверхвысокопрочных волокон и лекарственных препаратов» (приказ №2596 от 3.11.2011 г.).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Оленин А. Ю., Лисичкин Г. В. //Успехи химии. 2011. Т.80, №7. С.635 - 662.
2. Yugang Sun, Younan Xia //Science. 2002. V. 298. P.2176 - 2179.
3. Schrand A. M.,Braydich-Stolle L. K., Schlager J. J. et. al. //Nanotechnology. 2008. №19. P. 235104.
4. Fu Mouxing, Li Qingbiao, Sun Daohua, et. al. // Chinese J. Chem. Eng. 2006. V.1, №14. P.114 - 117.
5. Brinas R. P., Hu M., Qian L. et. al. // J. Am. Chem. Soc. 2008. V3, №130. P.975 - 982.
6. Лен Ж.-М. Супрамолекулярная химия: Концепции и перспективы. Новосибирск, 1998.
7. Supramolecular Polymers / ed. A. Cifferi. New York, 2000.
8. 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 - 79.
9. Saikat Mandal, Anand Gole, Neeta Lala, et. al. // Langmuir. 2001. №17. P. 6262.
10. Пахомов П.М., Овчинников М.М., Хижняк С.Д. и др. // Высокомолек. соед. Сер. А. 2011. Т.53, №9. С.1574 - 1581.
11. Kumbhar A.S., Kinnan M.K., Chumanov J. // J. Amer. Chem. Soc. 2005. V. 127. P.12444–12445.

УДК 539.26; 536.33

Н.Ш. Ашуров, М.Ю. Юнусов, С.Ш. Шахобутдинов, А.А. Холмуминов,
С.М. Югай, С.Ш. Рашидова

Институт химии и физики полимеров Академии наук Республики Узбекистан

НАНОВОЛОКНА НА ОСНОВЕ ХИТОЗАНА *Bombux mori* И ИХ СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

*Получены нановолокна из хитозана *Bombux mori* методом электроспиннинга и исследованы их структурные характеристики. Показано влияние растворителя на размеры нановолокон и их структурные характеристики. Выявлено изменение химического потенциала нановолокон в процессе сорбции из хитозана *Bombux mori*, которое имеет резкое отличие от исходного образца.*

Интерес к проблеме взаимодействия воды с полимерами обусловлен рядом причин. Одна из них заключается в практической значимости информации о взаимодействии воды с полимерами. Полимерные материалы находят широкое применение в качестве различных волокон, изолирующих оболочек, защитных покрытий, конструкционных изделий, упаковочных материалов и т.д. Вода является той средой, с которой наиболее часто приходится сталкиваться при использовании этих материалов и других изделий. Данные о сорбции и диффузии воды необходимы как для прогнозирования этих материалов, так и для выбора самих материалов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В настоящей работе исследовано влияние растворителей на электроформование нановолокон на основе хитозана *Bombux mori*, а также оценены их структурные характеристики. Объектами исследования служил хитозан *Bombux mori* с молекулярной массой 90 кДа, определенный методом вискозиметрии. Эксперименты проводили на специально собранной установке, позволяющий регулировать диаметр получаемого нановолокна варьированием расстояния между анодом (фильерой) и катодом (экраном)¹.

Структурные исследования проводились методом растровой электронной микроскопии на приборе РЭМ-200. Сорбционные исследования проводили на высоковакуумной установке с ртутными затворами и откалиброванными кварцевыми весами Мак-Бэна чувствительностью $0,35 \cdot 10^{-4}$ мм/кг. Измерения проводились при 25°C и остаточном давлении воздуха 10^{-3} – 10^{-4} Па.

Из проведенных сорбционных исследований (рис.1.) можно видеть, что для исходного хитозана и его нановолокон изотермы имеют S-образную форму.

¹ Холмуминов А. А., Ашуров Н. Ш., Юнусов М. Ю., Югай С. М., Ашуров Н. Р., Рашидова С. Ш. // Высокомолек. соед., 2013. Т. 55А, № 1, С. 1–4.

На основании данных сорбции паров воды определены значения емкости монослоя (X_T), удельной поверхности ($S_{уд.}$), суммарного объема пор (W_0) и среднего радиуса субмикроскопических капилляров (r_k), которые приведены в табл. 1.

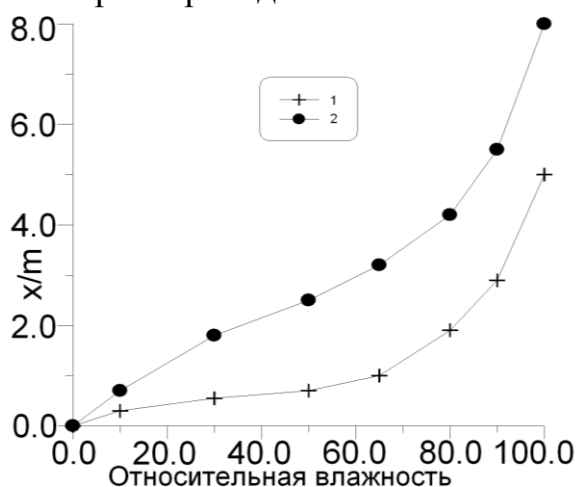


Рис. 1. Изотерма сорбции паров воды для волокон хитозана 1) нановолокна 2) исходный размер пор.

Отсюда следует, что нановолокна сорбируют заметно меньше воды по сравнению с исходным образцом, несмотря на то, что они имеют больший средний размер пор. Это может быть объяснено сорбцией в различной стадии, которая для нановолокна при низких относительных влажностях имеет меньшее значение, а с увеличением относительной влажности из-за капиллярной конденсации принимает большое значение и это влияет на средний

размер пор. Для исходных волокон и нановолокон хитозана были рассчитаны термодинамические параметры, такие, как химический потенциал, энергия смешения (табл.2. и табл.3.), и показано, что химический потенциалы для

Таблица 1. Сорбционные характеристики хитозана волокон

Образец	Исходный хитозан	Нановолокна хитозана
$X_m, \text{г/г}$	0.0194	0.0054
$S_{уд}, \text{м}^2/\text{г}$	68.14	19.11
$W_0, \text{см}^3/\text{г}$	0.080	0.057
$r_k, \text{Å}$	23,0	52.3

нановолокон уменьшается до значения $p/p_0 \approx 0.30$ относительной влажности, а в больших значениях $p/p_0 > 0.30$ увеличивается, а для исходного образца увеличивается до значения $p/p_0 \approx 0.65$ относительной влажности, а в больших значениях $p/p_0 > 0.65$ уменьшается, что может быть объяснено различными поверхностными энергиями этих образцов.

Как известно, химический потенциал является мерой изменения характеристической функции при соответствующих постоянных параметрах и массах всех компонентов, за исключением массы того количества компонента в системе, количество которого изменяется в системе.

Таблица 2. Термодинамические параметры нановолокон хитозана при сорбции паров воды

Отн. влажность, %	Сорбция	Весовая доля ω_1	Весовая доля ω_2	Хим. потенциал μ_1	Хим. потенциал μ_2	Энергия смешения ΔG_m
10	0.0070	0.006951	0.993049	-316.934	-1.339	-3.533
30	0.018	0.001800	0.98200	-165.718	-1.89	-4.787
50	0.025	0.002400	0.97600	-95.407	-1.512	-3.806
65	0.032	0.03100	0.96900	-59.294	-1.029	-2.836
80	0.042	0.04000	0.96000	-30.714	-1.057	-2.253
90	0.055	0.05200	0.94800	-14.502	-0.786	-1.501
100	0.080	0.07400	0.92600	-0.138	-0.97	-0.908

Следовательно, химический потенциал можно рассматривать либо как соответствующий тепловой эффект, либо как совершаемую работу при изменении.

В начале сорбции для исходного образца энтропия системы уменьшается, изменения энтропии имеют отрицательное значение, это приводит к увеличению свободной энергии системы. При высоких значениях относительной влажности начинаются процессы капиллярной конденсации паров воды, которая сопровождается выделением тепла, что приводит к уменьшению химического потенциала.

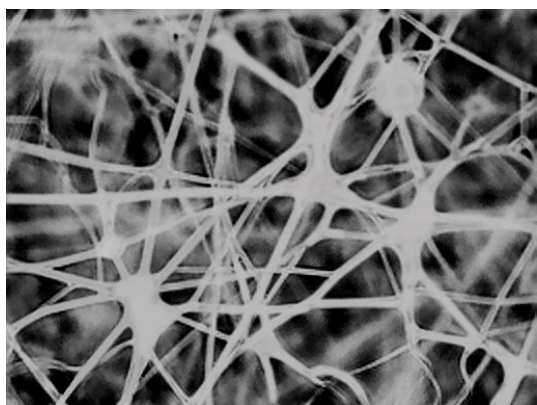
Таблица 3. Термодинамические параметры исходного хитозана при сорбции паров воды

Отн. влажность, %	Сорбция	Весовая доля ω_1	Весовая доля ω_2	Хим. потенциал μ_1	Хим. потенциал μ_2	Энергия смешения ΔG_m
10	0.0030	0.002991	0.99700	-316.934	-0.721	-1.67
30	0.0055	0.005470	0.99500	-165.718	-0.643	-1.546
50	0.0070	0.006951	0.99300	-95.407	-0.439	-1.1
65	0.0100	0.009901	0.99000	-59.294	-0.307	-0.891
80	0.0190	0.001901	0.98100	-30.714	-0.414	-0.979
90	0.0290	0.028000	0.97200	-14.502	-0.389	-0.787
100	0.050	0.048000	0.95200	-0.138	-0.567	-0.547

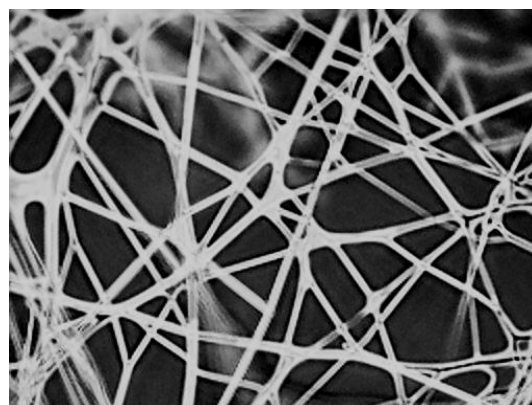
Различие химического потенциала исходного образца с нановолокнами хитозана можно объяснить поверхностной энергией, которая имеет существенное различие. Как известно, нановолокна имеют большую поверхностную энергию и это соответствует возбужденному состоянию системы, которая при начальном этапе сорбции переходит в

более стабильное состояние и изменение энергии имеет отрицательное значение.

Проведенные электронно-микроскопические исследования показали, что толщина полученных нановолокон хитозана зависит от растворителя и колеблется в диапазоне 100–500 нм. Как видно из экспериментальных данных, при электроформовании нановолокон хитозана, растворенного в 85% уксусной кислоте, наряду с нановолокнами встречаются участки полимера в виде узлов (глобул), а при использовании растворителя трифторуксусной кислоты с метиленхлоридом (70/30) такие участки не наблюдаются и имеют узкое распределение по размерам.



ХЗ Bombyx mori (растворитель уксусная кислота) от 100 до 500нм



ХЗ Bombyx mori (растворитель трифторуксусная кислота: метиленхлорид 70/30) от 50 до 300нм

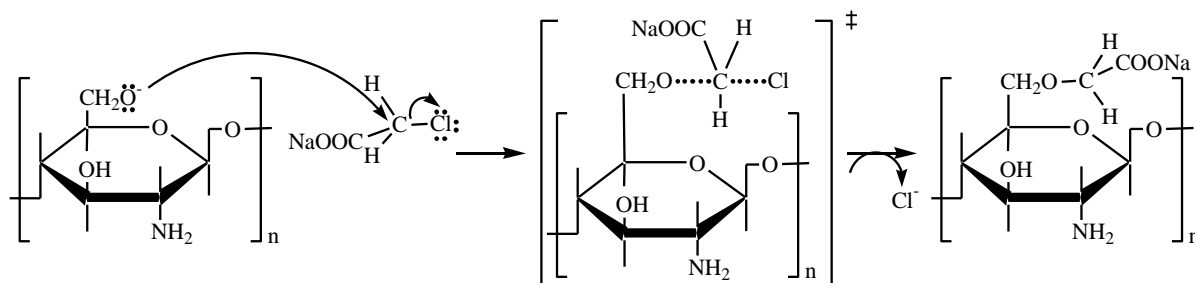
Таким образом, изучены сорбционные характеристики и термодинамические параметры нановолокон хитозана, полученных методом электроспиннинга. Показано что в процессе электроспиннинга происходит резкое изменение надмолекулярных структур, которое приводит к различию сорбционных и термодинамических характеристик нановолокон. Полученные результаты очень важны для использования нановолокон хитозана.

МОЛЕКУЛЯРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ
КАРБОКСИМЕТИЛХИТОЗАНА *BOMBUX MORI*

Исследованы молекулярные модели образцов карбоксиметилхитозана *Bombux mori*. Показано, что наименьшее значение энергии у *N,O*-карбоксиметилхитозана, что указывает на более вероятную возможность выхода данного производного при синтезе карбоксиметилхитозана, чем *O*- и *N*- производных.

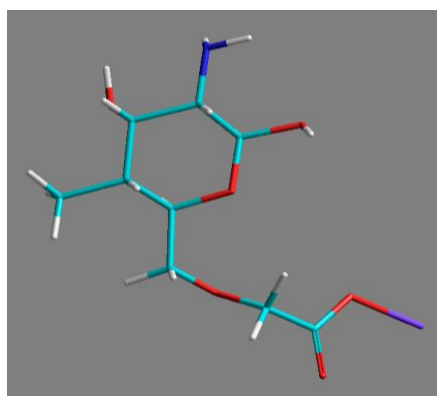
Использование методов компьютерного моделирования позволяет достаточно эффективно изучать структуру и свойства химических соединений и молекулярных систем. Одним из направлений данного рода исследований является описание экспериментальных данных на основе молекулярного моделирования. Большой интерес представляют водорастворимые производные хитозана *Bombux mori*, в частности карбоксиметилхитозан, обладающий биоактивными, ростостимулирующими свойствами.

Производное хитозана получено в результате реакции карбоксиметилирования хитозана методом алкилирования в среде изопропилового спирта и представляет собой *O*-карбоксиметил-(1,4-2-амино-2 дезокси)- β -*D*- глюкан [1]:

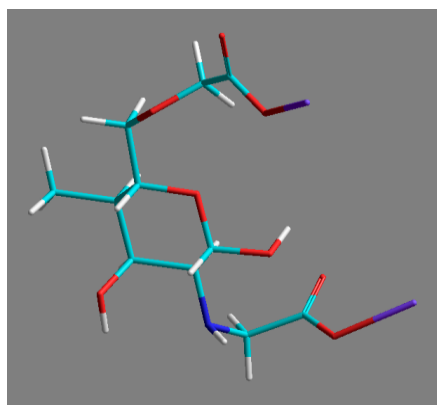


В данной работе изучались образцы карбоксиметилирования хитозана *Bombux mori* в программе Nuser Chem [2], в которой имеется ряд важных особенностей, существенно расширяющих возможности моделирования методами молекулярной механики и молекулярной динамики, в частности возможность «смешанных вычислений» [3].

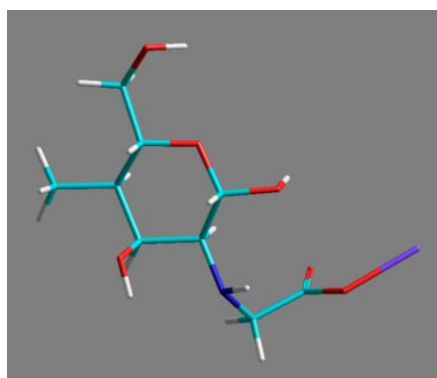
Проведено молекулярное моделирование трех производных карбоксиметилхитозана. Были исследованы три производные: *O*-карбоксиметилхитозан (рис. 1, структура 1), *N,O*-карбоксиметилхитозан (структура 2) и *N*-карбоксиметилхитозан (структура 3). В качестве моделей макромолекул соединений использовали фрагменты, состоящие из одного мономерного звена. Равновесную геометрию определяли минимизацией полной энергии относительно межъядерных расстояний. В качестве начального приближения использовали *Z*-матрицу координат атомов для



а



б



в

Рис. 1. Молекулярные модели мономерного звена карбоксиметилхитозана

необходимость смешения вычислительных методов вызвана тем, что полимерная молекула имеет слишком большой размер для квантово-химического расчета. Путем сочетания молекулярной механики и полуэмпирического квантово-химического расчета можно изучать электронную структуру отдельных фрагментов полимерной молекулы или функциональных групп. В ходе расчетов было установлено, что минимальные значения энергии когезии для структуры 2 (рис. 1,б), т.е. у N,O-карбоксиметилхитозана, что указывает на более вероятную возможность выхода данного производного при синтезе карбоксиметилхитозана, чем O- и N-производных, что подтверждает

каждой молекулы в пространственной модели, построенную с помощью программы HyperChem7. Путем сочетания молекулярной механики и

полуэмпирического квантово-химического расчета изучили электронную структуру мономерных звеньев и функциональных групп. Сравнили геометрию и распределение частичных зарядов на атомах мономерных звеньев, рассчитанные полуэмпирическим методом CNDO, в вакууме и водном растворе. Для трех структур карбоксиметилхитозана наблюдается поляризация звена так, что частичный положительный заряд на атоме водорода карбоксильной группы возрастает, увеличивается и частичный отрицательный заряд кислорода карбоксильной группы, а также азота аминогруппы.

Смешение вычислительных алгоритмов является полезным при исследовании поведения молекул в растворах и при квантово-химическом расчете отдельных фрагментов полимерных молекул. В первом случае растворитель (вода) рассчитывается по классической схеме методом молекулярной механики, а молекула растворенного вещества рассчитывается с помощью квантово-химического метода. При этом удается наблюдать, как наличие растворителя сказывается на перераспределении электронной плотности растворенного вещества. Во втором случае

экспериментальные данные [3]. Показана способность функциональных групп к образованию водородных связей как внутримолекулярных, стабилизирующих конформационную структуру, так и межмолекулярных.

Таблица 1. Расчет полной энергии в силовом поле MM+ и на основе молекулярной динамики

Молекулярная механика	
Структура	Значение энергии (ккал/моль)
1	17,081
2	19,539
3	17,541
Молекулярная динамика	
1	-8597,1816
2	-10431,7402
3	-8673,6016

Сравнили геометрию и распределение частичных зарядов на атомах карбоксиметилхитозана, рассчитанные полуэмпирическим методом CNDO, в вакууме и водном растворе. Вначале рассчитали энергию в вакууме, затем создали периодическую ячейку с молекулами воды и провели релаксацию молекул воды методом молекулярной механики. Далее проводили оптимизацию геометрии молекул воды. В результате расчета молекулы воды были перераспределены в ячейке периодичности так, чтобы уменьшить напряжения, возникшие при первоначальном заполнении ячейки. Наличие растворителя приводит к поляризации молекулы так, что возрастают заряды на атомах молекулы.

Таким образом, использование техники смешанных вычислений позволяет проводить квантово-химический анализ полуэмпирическим методом отдельных фрагментов большой молекулы с учетом влияния остальной ее части в рамках приближения молекулярной механики.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рашидова С.Ш., Кличева О.Б., Милушева Р.Ю., Холмуминов А.А. Исследование молекулярного строения хитозана и карбоксиметилхитозана из *Bombyx mori* // Узб. хим. журнал. Ташкент, 2010. №1. С.26–30.
2. Аврамов П.В., Овчинников С.Г. Квантово-химическое и молекулярно-динамическое моделирование структуры и свойств углеродных наноструктур и их производных. Новосибирск, 2000.
3. Tetsuya Sakajiri, Takeshi Kikuchi, Istvan Simon, Katsumi Uchida, Takaki Yamamura, Tadahiro Ishii, Hirofumi Yajima. Molecular dynamics approach to study the discrepancies in the thermal behavior of amylose and chitosan conformations/Journal of Molecular Structure: Theochem V. 764. 2006. P.133–140.

ВЛАГОПРОНИЦАЕМОСТЬ И ВОДОПОГЛОЩЕНИЕ КАК КРИТЕРИИ ВЫБОРА ПОЛИМЕРНОГО ПОКРЫТИЯ НА РАНЫ И ОЖОГИ

Комплекс физико-химических характеристик определяет свойства и функции раневого покрытия. Предложена модель для оценки впитывания экссудата из раны полимерным покрытием. In vitro рекомендации по выбору раневых полимерных покрытий позволяют облегчить дальнейшие клинические испытания.

Рациональный выбор полимерной пленки для медицины определяется функциональным назначением, физико-механическими и физико-химическими свойствами. В данной работе с целью разработки синтетических раневых полимерных покрытий изучены свойства полимерных образцов в модельных водных средах.

Несмотря на существующий широкий ассортимент раневых покрытий, пока не достигнуты свойства «идеальной повязки» – эффективных полимерных покрытий, в том числе противоожоговых материалов [1; 2]. Среди синтетических полимерных покрытий на раны по форме изготовления и способу применения преобладают пленочные и гелевые покрытия [3].

Для выбора полимерного покрытия на раны и ожоги важное значение имеют физико-химические свойства материала – сорбционные, абсорбирующие (объемное поглощение), адсорбирующие (поверхностное поглощение). Наиболее важным требованием к противоожоговым покрытиям в виде пленок является влагопроницаемость. Балансирование жидкости в ожоговых поражениях очень важно, так как ожоговые раны теряют огромное количество жидкости посредством испарения и экссудации, что ведет к снижению температуры тела.

При выборе раневого гелевого покрытия решающее значение имеет также сочетание высокой степени набухания с достаточными механическими свойствами в набухом состоянии. Основным недостатком многих набухающих гидрогелей является малая механическая прочность образцов, абсорбирующих большое количество воды. Также важна способность покрытия сохранить поглощенную жидкость.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследований были водонерастворимые полимерные пленки на основе сополимеров винилацетата и пленки криогелей поливинилового спирта. Пленки отлиты из водных дисперсий и растворов полимеров в органических растворителях.

Для оценки влагопроницаемости через полимерные пленки использована методика, основанная на определении потерь влаги через пленки. В пластмассовую чашку емкостью 120 см³ с открытой поверхностью 33.2см² помещали 25 мл воды. Пленку прочно приклеивали к краям стакана. Кинетику испарения через поверхность 33.2 см² оценивали в течение 15 дней (приблизительное время заживления ран). Влагопроницаемость в г/см²/час определяли по формуле $a/T \times C$, где a – потеря веса, г; T – время, час; C – поверхность пленки. Впитываемость воды (поверхностное водопоглощение) определяли аналогично методу Кобба (Гост 12605-82). Водопоглощение (объемное) оценивали по степени набухания $Q=(m-m_0)/m_0$, где m – масса набухшего образца, и m_0 – масса сухого образца. Водоудерживание определяли, измеряя количество воды, которая отделяется из набухшего образца при центрифугировании.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

In vivo тестирование физических характеристик разных типов раневых покрытий предлагается для облегчения дальнейших клинических испытаний (<http://www.dressings.org/>). Тесты (*Aspects of Absorbency; Fluid Handling Capacity*) по воздействию воды на полимерную пленку обеспечивают ценную информацию относительно *Absorbency* – способность покрытия поглотить и сохранить раневую жидкость, *Moisture vapour loss* – потеря влаги через внешнюю поверхность покрытия в окружающую среду. Испарение через поверхность для многих покрытий, особенно типа гидроколлоидов, изменяются со временем. Поэтому рекомендуется также оценивать скорость потери влаги (*Moisture vapour transmission rate*), чтобы показать способность покрытия остаться на ране разумный отрезок времени.

Материал, предназначенный для нанесения на раневую поверхность, должен иметь определенную проницаемость для водяного пара, чтобы исключить как скопление под покрытием водяных пузырей, так и избыточное испарение воды с поверхности тела. В качестве основы покрытий нами использованы нетоксичные сополимеры на основе винилацетата. Пленки готовились методом полива на инертную подложку. Определение потерь влаги через выбранные полимерные пленки показали, что влагопроницаемость зависит от толщины и поверхности пленок, от типа растворителей, из которых отлиты пленки (рис. 1). Данные электронной микроскопии показали наличие микротрещин и микродефектов поверхности пленок. Процесс проницаемости паров через полимерную пленку интенсивно развивается в области микродефектов. С увеличением толщины пленок число микродефектов уменьшается. Соответственно снижается паропроницаемость. Установлено, что паропроницаемость полимерных пленок с изменением их толщины носит

нелинейный характер. В качестве оптимальных нами выбраны пленки толщиной 20–50мкм.

Пленки, отлитые на подложках, имеют разные макромолекулярные структуры с нижней и верхней стороны. Нижняя сторона более плотная и имеет меньше пор и изъянов, какие бывают на верхней стороне после испарения растворителя. Показано, что поверхность пленки, которая соприкасалась с подложкой, меньше пропускает пары воды (рис. 2).

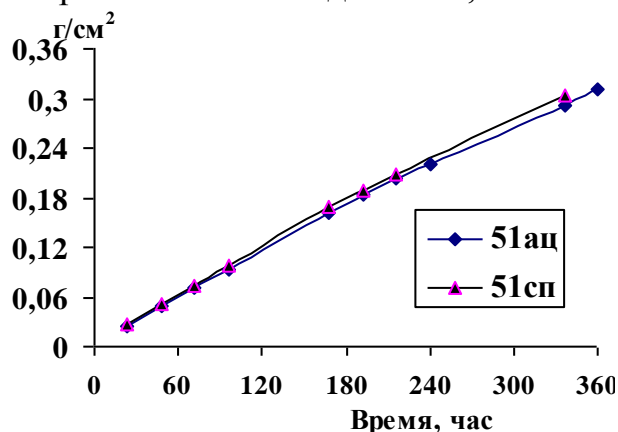


Рис. 1. Зависимость влагопроницаемости пленок от типа растворителя (ац – ацетон; сп – спирт)

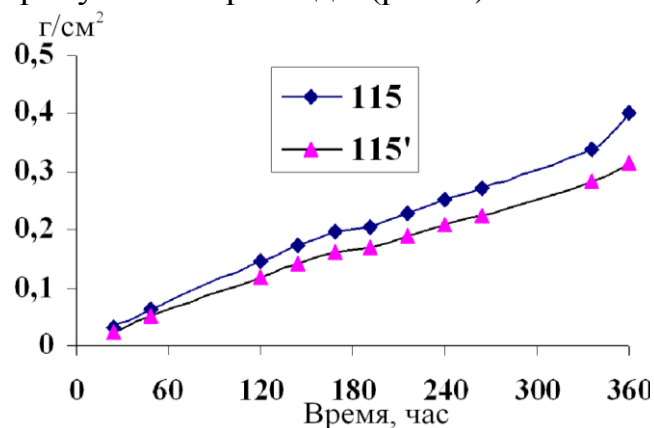


Рис. 2. Зависимость влагопроницаемости пленок от поверхности (115'– со стороны подложки)

Значительное влияние на влагопроницаемость и водопоглощение оказывает содержание в цепи полимера гидрофильных групп. Проницаемость пленок для паров воды из гомополимерного поливинилацетата составляет 0,0058 – 0,0062 г/см²/24час. Как видно из таблицы, образцы карбоксилсодержащих сополимеров винилацетата, как более гидрофильные по сравнению с поливинилацетатом, обладают большей влагопроницаемостью.

Проницаемость водонерастворимых пленок для паров воды и объемное водопоглощение пленок

Пленка	Влагопроницаемость, г/см ² /24час	Водопоглощение, %, 24час
51ац	0,025	3
51сп	0,0264	20
115 эмульсионная	0,0324	35

Объемное водопоглощение для водонерастворимых пленок также зависит от многих параметров. Так, лекарственное вещество «Димексид» (до 25%), вводимое в противоожоговые пленочные покрытия, оказывает пластифицирующий эффект и увеличивает объемное водопоглощение пленок в 3–4 раза. Водопоглощение может характеризовать поглотительную способность покрытия для ран, выделяющих экссудат. Хроническая рана может выделять порядка 0,5 мл/см²/24час жидкости. Мы попытались оценить поглощение экссудата путем определения

поверхностной впитываемости. В работе проведена сравнительная оценка односторонней впитываемости воды и 0,9% раствора хлористого натрия (модель впитывания экссудата из раны пленочным покрытием). Кинетика впитываемости 0,9% раствора хлористого натрия пленками равных размеров при одностороннем смачивании приведена на рис. 3. Как видно из рис. 3 и таблицы, поверхностная впитываемость эмульсионной пленки 115 значительно выше вследствие большего сродства к воде.

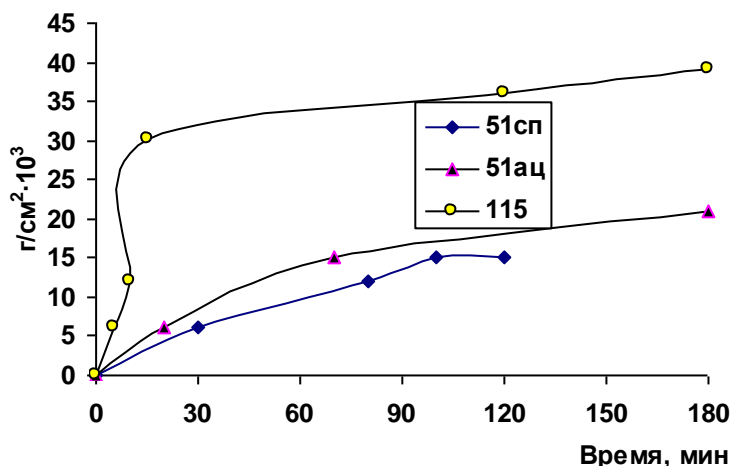


Рис. 3. Поверхностная впитываемость воды для пленок

Способность к эффективной сорбции раневого экссудата имеют гели полимеров. Особый интерес представляют гелевые покрытия из поливинилового спирта, который обладает высокой биосовместимостью и гидрофильностью. Поверхностная впитываемость воды из физраствора пленкой криогеля поливинилового спирта значительно опережает впитываемость исходной пленки (рис. 4).

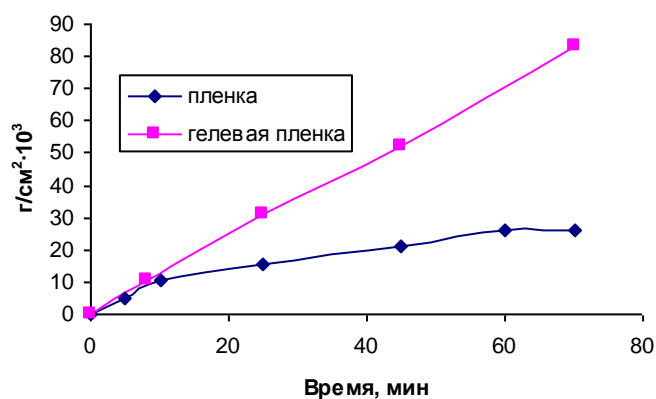


Рис. 4. Поверхностная впитываемость воды для гелевой и исходной пленок

Водопоглощение в сочетании с высокими прочностными свойствами отличает пленки криогелей от исходных поливинилспиртовых пленок. Изучено также свободное набухание гелей на основе модифицированных образцов поливинилового спирта при 37°C в воде и водном растворе хлористого натрия. На рис. 5 видно, что существенная разница адсорбирующей способности в воде подавляется в ионной среде, поэтому

для поглощения экссудата, который содержит электролиты, нет необходимости высокой степени водопоглощения. Материал должен поглощать экссудат из раны, но не сушить. Оптимальное водонабухание усиливает также механическую прочность в набухшем состоянии.

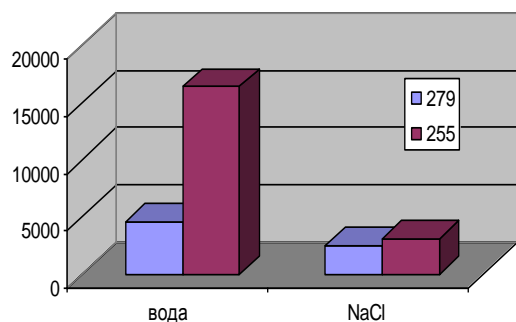


Рис. 5. Водопоглощение (объемное) для образцов поливинилового спирта, %

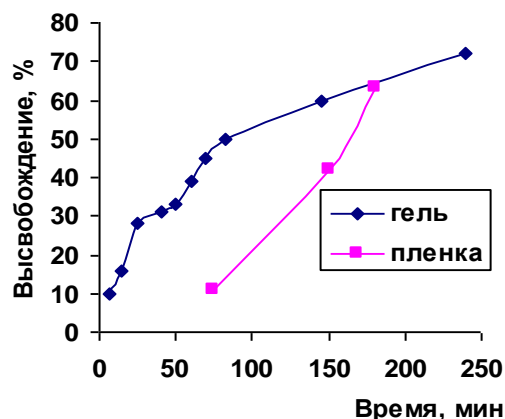


Рис. 6. Высвобождение лидокаина в водную среду

Набухшие гидрогели отличались водоудерживанием, отделение свободной воды на поверхности геля не более 1–2%. При центрифугировании (1500 оборотов / мин) в течение 10 мин слой воды составлял 0,2-0,5%. Современные раневые покрытия содержат лекарственные вещества, включенные в полимерную матрицу. Высвобождение лекарств зависит от водопоглощения полимера. Очень медленное высвобождение лидокаина из пленки по сравнению с гелевым материалом на начальном этапе иллюстрируется кривыми высвобождения лекарства (рис. 6). Подбор необходимой степени водонабухания гелей позволит создать лекарственную форму с повышенной влагопоглощающей способностью и улучшенными потребительскими свойствами: мягкой консистенцией и атравматичностью.

Таким образом, *in vitro* тестирование дает полезную информацию для дальнейших клинических испытаний, что обеспечит правильный выбор эффективных полимерных покрытий для лечения ожогов и других повреждений кожи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Martineau L., Shek P.N. // Burns. 2006. V.32. P.70–76.
2. Atiyeh B.S., Costagliola M., Hayek S.N., Dibo S.A. // Burns. 2007. V.33. P.139–148.
3. Юданова Т.Н., Решетов И.В. // Химико-фарм. журнал. 2006. Т.40, №2. С.24–31.

УДК 541.64+678.744

С. Е. Кудайбергенов^{1,2}, Е.А. Бектуров³

¹ Лаборатория инженерного профиля Казахского национального технического университета имени К.И. Сатпаева, г. Алматы, Казахстан

² Институт полимерных материалов и технологий, г. Алматы, Казахстан

³ Институт магистратуры и докторантуры Казахского национального педагогического университета имени Абая, г. Алматы, Казахстан

НАУЧНО-ПРАКТИЧЕСКИЕ ВОПРОСЫ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

В статье вкратце описываются достижения одной из казахстанских полимерных школ в области разработки композиционных полимерных материалов и перспективы развития фотокаталитических систем для разложения воды и утилизации диоксида углерода.

Переход экономики Казахстана на инновационный путь развития направлен на достижение максимальной производительности, конкурентоспособности и развитии человеческого капитала. Однако, несмотря на устойчивую тенденцию роста инвестиций в науку и инновации, предпринятые в последние годы, Казахстан, к сожалению, продолжает заметно отставать от мировых лидеров по основным показателям, определяющим уровень научно-технологического развития. В силу ограниченности интеллектуальных ресурсов и недостаточности материально-технического обеспечения Казахстан пока не в состоянии развивать все направления в области наноматериалов и нанотехнологий, и в этом нет никакой необходимости. Чтобы изменить сложившуюся ситуацию и обеспечить конкурентоспособность национальной экономики в долгосрочном периоде, необходимо организовать процесс согласованного видения нанотехнологического будущего Казахстана. Для этого государство, бизнес, наука и гражданское общество совместными усилиями должны реализовать казахстанскую нанотехнологическую инициативу, исходя из отечественных приоритетов и сложившихся научных школ.

На стыке химии полимеров, катализа и медицины успешно развивается новое научное направление – *полимер-протектированные и гель-иммобилизованные наночастицы металлов*, предполагающее быструю отдачу в кратко- и среднесрочной перспективе в области нанокатализаторов, нанокompозитов и фармацевтических препаратов [1].

Перспектива использования полимер-протектированных наночастиц металлов, иммобилизованных в матрицу стимулчувствительных гидрогелей, обусловлена возможностью создания более простых, стабильных и доступных, чем сами ферменты, энзимоподобных систем. Полимер-протектированные и гель-иммобилизованные наночастицы металлов представляют собой новое поколение эффективных и

стабильных нанокатализаторов, функционирующих в мягких условиях, например при комнатной температуре и атмосферном давлении [2].

На рис.1 показаны образцы термочувствительных гидрогелей, в матрицу которых иммобилизованы полимер-протектированные наночастицы металлов.

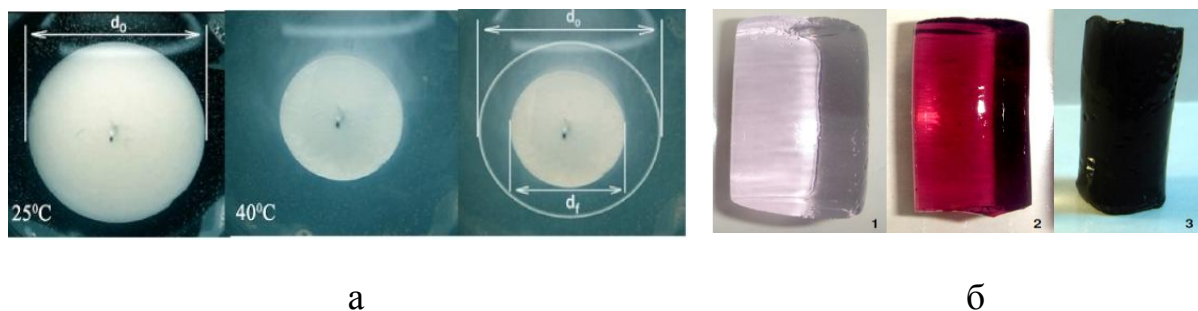


Рис.1. Сжатие и набухание термочувствительного гидрогеля (а) в зависимости от температуры и образцы термочувствительных гидрогелей (б), в матрицу которых иммобилизованы полимер-протектированные наночастицы серебра (1), золота (2) и палладия (3).

Контролируя размерами пор гидрогеля в зависимости от температуры, удается не только регулировать, но и управлять скоростью каталитической реакции. Например, периодическое набухание и сжатие образца гидрогеля сопровождаются периодическим уменьшением и увеличением каталитической активности наночастиц палладия. Получено новое поколение нанокатализаторов для переработки углеводородного сырья путем нанесения полимер-протектированных наночастиц золота на различные неорганические носители.

Продемонстрирована возможность периодического и контролируемого выхода лекарственных препаратов (drug delivery system) и биологически активных соединений из нано- и микропор термочувствительного гидрогеля [3; 4] (рис.2).

Определенные успехи достигнуты в создании новых композиционных гидрогелевых материалов, в которых одним из компонентов выступает пространственно-сшитая трехмерная сетка, а другим – наноразмерные частицы со средним диаметром, не превышающим 100 нм. Путем иммобилизации неорганических нано- и микрочастиц в матрицу гидрогелей в условиях проведения реакции полимеризации *in situ* созданы композиционные гидрогелевые материалы, обладающие высокой гибкостью, эластичностью и механической прочностью [5] (рис. 3).

Такие нанокомпозиты в перспективе могут быть востребованы для очистки внутренней полости магистральных нефтепроводов, газопроводов и водоводов разного диаметра и сложного профиля от механических примесей, асфальтено-смоло-парафинистых отложений, продуктов коррозии, газовых и водно-солевых скоплений, а также для

одновременной транспортировки нефтей и нефтяных фракций, играя при этом роль разделительных поршней, и для нанесения антикоррозионных растворов на внутреннюю поверхность трубопроводов перед эксплуатацией.

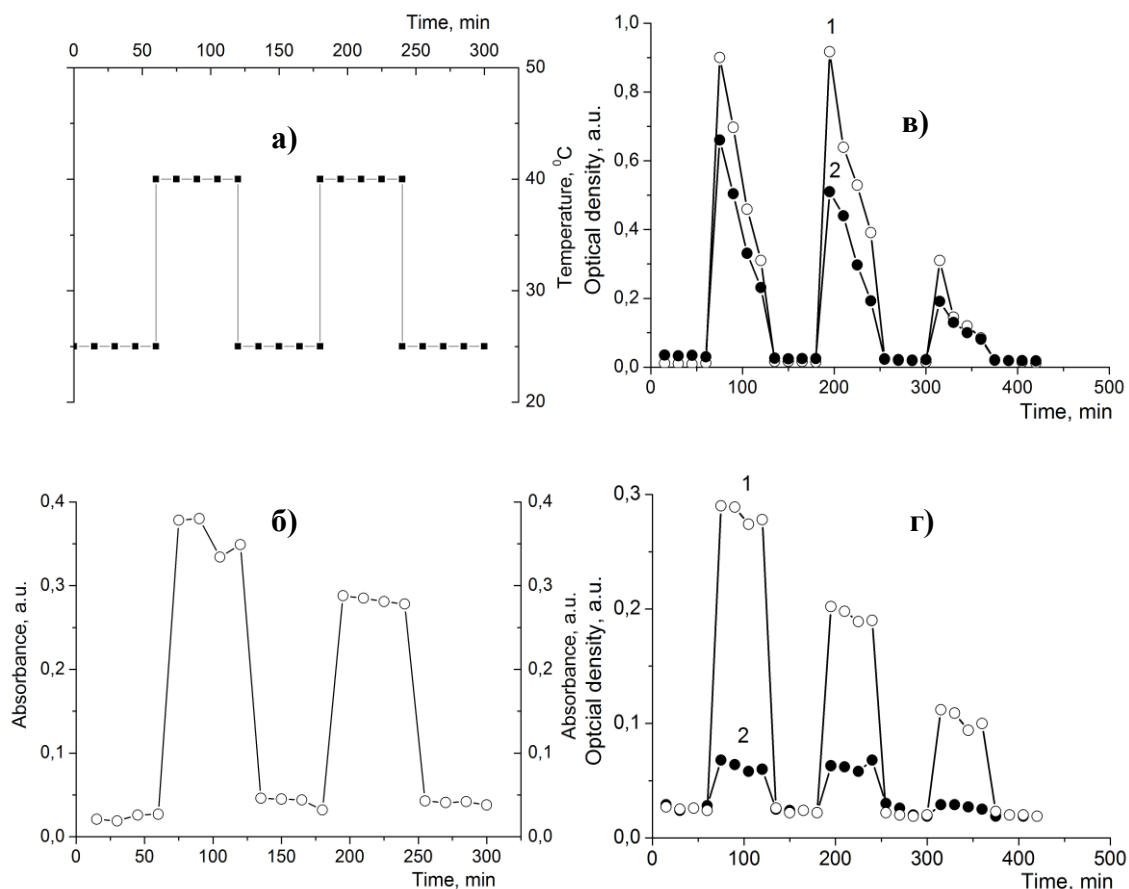


Рис. 2. Осциллирующее изменение температуры (а) и периодический релиз бычьего сывороточного альбумина (б), лекарственного препарата местноанестезирующего действия – рихлокаина (в) и лизоцима (г) из матрицы термочувствительного гидрогеля в фосфатный буфер (1) и водный раствор (2) при 25 и 40 °С

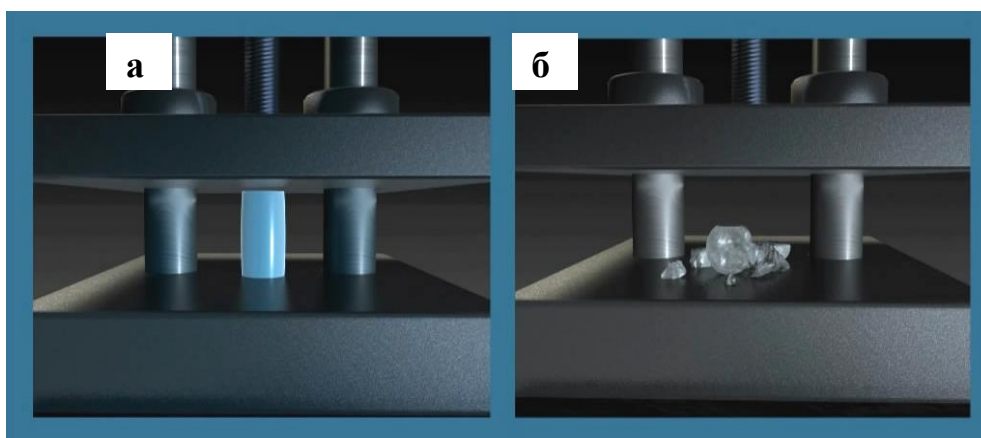


Рис. 3. Деформация композиционного (а) обычного (б) гидрогеля

Взаимодействием наночастиц кремнезема и полиэлектролитов впервые получены гибридные нанокомпозиты в виде нанопорошков, нанопленок, а также мультислойных наноструктур путем послойного нанесения (layer by layer deposition) противоположно заряженных макромолекул на поверхность наночастиц диоксида кремния с последующим выщелачиванием «ядра», приводящим к образованию нанокапсул [6]. Последовательное нанесение разбавленных растворов полиэтиленimina (ПЭИ) и полиакриловой кислоты (ПАК) на поверхность наночастиц кремнезема приводит к образованию нанокомпозитов, состоящих из ядра силикагеля и 10 слоев интерполимерных комплексов (ИПК) (рис. 4). При термической обработке нанокомпозитов $(\text{SiO}_2)_n/(\text{ПЭИ-ПАК})_{10}$ (индекс 10 указывает на количество нанослоев ПЭИ и ПАК) ионные контакты $-\text{NH}_3^+$ $^-\text{OOC}-$ трансформируются в амидные связи $-\text{NH}-\text{OC}-$ с выделением воды. После обработки нанокомпозита 0.01 н раствором плавиковой кислоты наночастицы SiO_2 «выщелачиваются» и переходят в раствор в виде SiF_4 , что позволяет создавать нанополости, размеры которых соответствуют исходным наноразмерам SiO_2 (рис. 5). Такие нанополости могут служить в качестве «наноконтейнеров» для транспортировки лекарственных препаратов в «органы-мишени» и на пораженные участки организма.

Получены органорастворимые комплексы катионный полиэлектролит-анионный ПАВ, на основе которых асемблированы нанослои [7; 8]. Показана возможность получения гидрофобизированных материалов, в частности незапотевающих стекол, путем нанесения наноразмерных частиц полиэлектролит-ПАВ на гидрофильную поверхность.

Одним из перспективных способов создания наногибридных органических пленок является метод Ленгмюра-Блоджетт (ЛБ). Получены смешанные ЛБ пленки на основе амфифильных родаминовых красителей и гидрофобно-модифицированного полиамфолита [9] или органорастворимого комплекса полиэлектролит-ПАВ [10]. Эти пленки обладают относительно большой термической и механической стабильностью по сравнению со смешанными пленками красителей и жирных кислот. При определенных соотношениях красителя и полимера удастся получить наибольший квантовый выход флуоресценции красителя и эффективные светоизлучающие молекулярные системы.

В рамках новой технологической платформы, связанной с возобновляемыми источниками энергии, в частности «солнечной» энергетики, совместно с Массачусетским институтом технологии – одним из рейтинговых университетов в мире – начата разработка фотокаталитических систем для разложения воды и утилизации

диоксида углерода [11–13]. Если первое направление перспективно для развития водородной энергетики, то второе – даст возможность получать углеводородное топливо путем конверсии диоксида углерода. Учитывая то, что по данным энергетической статистики США в Казахстане ежегодный выброс диоксида углерода в атмосферу Земли составляет 216,40 мегатонн. Можно представить, какую энергетическую выгоду сулит разрабатываемый проект.

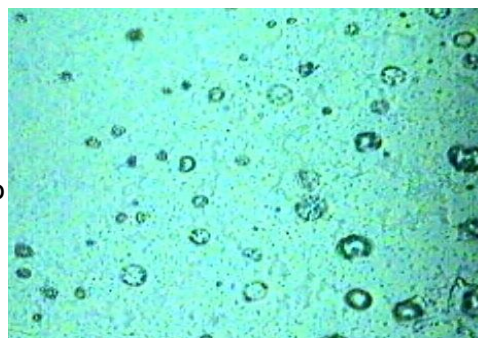
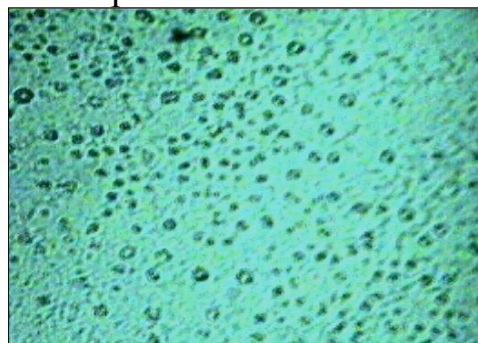
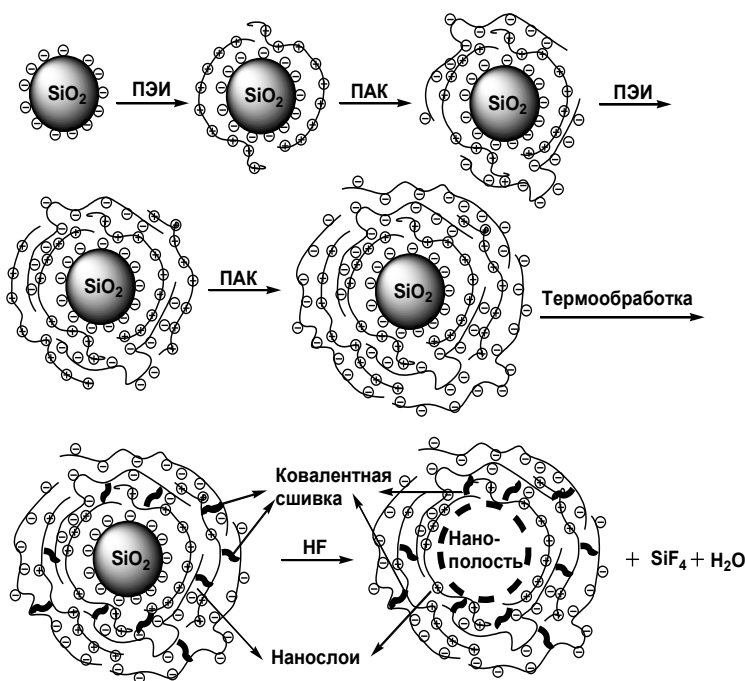


Рис. 4. Схема образования композитных нанослоев и нанополости на примере наночастицы кремнезема.

Рис. 5 – Микрофотографии полых частиц ИПК, образованных после «выщелачивания» SiO_2 из ядра микрочастиц $(\text{SiO}_2)/(\text{ПЭИ-ПАК})_{10}$.

Таким образом, можно с уверенностью утверждать, что в этом столетии нанотехнология станет стратегическим направлением развития науки и техники и потребует фундаментальной перестройки существующих технологий, а также вызовет глубокие преобразования в организации систем энергоснабжения, охраны окружающей среды, транспорта, связи, вычислительной техники, науки и образования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бектуров Е.А., Кудайбергенов С.Е., Жармагамбетова А.К., Искаков Р.М., Ибраева Ж.Е., Шмаков С.Н. Полимер-протектированные наночастицы металлов. Алматы, 2010.
2. Kudaibergenov S.E., Ibraeva Zh.E., Dolya N.A., Musabaeva B.Kh., Zharmagambetova A.K., Koetz J. // [Macromol. Symp.](#) 2008. V. 274. P. 11.
3. Kudaibergenov S., Nueraje N., Khutoryanskiy V.// *Soft Matter*. 2012. V.8. P.9302.
4. Kudaibergenov S., Tatykhanova G., Ibraeva Zh. NATO Science for Peace and Security Series-A: Chemistry and Biology. Chapter 19. Springer Science+Business Media B.,V. 2011. P. 179.
5. Кудайбергенов С.Е., Ибраева Ж.Е., Яшкарлова М.Г., Бектуров Е.А. Композиционные гидрогелевые материалы. г. Семей, 2011.
6. Kudaibergenov S.E., Tatykhanova G.S., Arinov B.Zh., Kozhakhmetov S.K., Aseyev V.O.// *EXPRESS Polymer Letters*. 2008. V.2. P.101.
7. Kudaibergenov S., Sadakbayeva Zh., Tatykhanova G., Medard N., Seitov A., Abdullin Kh. *Macromol. Symp.* 2012. V.317–318, P. 18.
8. Татыханова Г.С., Сеитов А.С., Нурадже Н., Кудайбергенов С.Е. Вестник КазНУ, Серия хим. 2012. Т.3(67). С.189.
9. Yeroshina S.A., Ibrayev N.Kh., Kudaibergenov S.E., Rullens F., Devillers M., Laschewsky A. // *Thin Solid Films*. 2008. V. 516, P. 2109.
10. Seliverstova E., Ibrayev N., Kudaibergenov S.// *J. Appl. Polym. Sci.* 2012. DOI: 10.1002/app.38723..
11. Nuraje N., Asmatulu R., Kudaibergenov S.// *Current Inorganic Chemistry*. 2012. V.2, No.2. P.124.
12. Nuraje N., Kudaibergenov S., Asmatulu R.// *Nanoscience & Nanotechnology-Asia*. Bentham Science Publishers. 2012 (accepted for publication). <http://www.bentham.org/nanoasia>.
13. Lei Y., Nuraje N., Yashkarova M., Kudaibergenov S.// *Nanoscience & Nanotechnology-Asia*. Bentham Science Publishers. 2012 (accepted for publication). <http://www.bentham.org/nanoasia>.

УДК 66.091.1-519.248

Н.Н. Сударева, Е.В. Попова, Н.Н.Сапрыкина, С.В.Бронников

Институт высокомолекулярных соединений РАН, г. Санкт-Петербург

ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА ИНКАПСУЛИРОВАНИЯ. ФОРМИРОВАНИЕ КАРБОНАТНЫХ ЯДЕР

В работе исследован процесс синтеза карбонатных (CaCO_3) ядер, служащих матрицей для дальнейшего инкапсулирования модельных белков с целью формирования систем пероральной доставки. Методом СЭМ исследована морфология формирующихся CaCO_3 ядер. При помощи статистической обработки изображений установлена зависимость среднего размера и других параметров распределения формирующихся CaCO_3 ядер от условий их синтеза.

Инкапсулирование биологически активных веществ (БАВ) используется в медицине с целью увеличения стабильности лекарств, уменьшения дозы, пролонгирования действия и эффективности их транспортировки к заданной цели в организме пациента. Формирование пероральных систем доставки (СД) актуально с точки зрения удобства пациентов и смягчения требований к процессу изготовления лекарственных форм. Размеры частиц, используемых в СД лекарственных соединений, определяют фармакокинетику процесса, а в ряде случаев и принципиальную возможность усвоения БАВ. На основании исследования влияния размеров перорально вводимых частиц на цитотоксичность [1], эффективность их усвоения макрофагами [2] и формирование иммунного ответа [3] были выбраны оптимальные размеры, составившие 4–11 мкм. С помощью классических вариантов инкапсулирования – эмульсионного метода [4] и метода распыления полимерной суспензии в раствор «сшивающего» агента [5] получают большие частицы (иногда неправильной формы) размером не менее 100 мкм.

Наиболее перспективный и отлично разработанный способ инкапсулирования – полиэлектролитная адсорбция на пористых CaCO_3 ядрах, «загруженных» белком [6]. Размеры таких СД определяются размерами матриц – сферолитов CaCO_3 , лежащими в диапазоне 3–10 мкм, что наилучшим образом соответствует оптимальным размерам перорально вводимых объектов.

Цель настоящей работы – научиться формировать CaCO_3 ядра требуемого размера и морфологии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Ядра – пористые сферолиты CaCO_3 – формируются при осаждении в ходе реакции CaCl_2 и Na_2CO_3 . В качестве базовой использовали методику [6], заключающуюся в следующем. Равные объемы 0.33М растворов CaCl_2 и Na_2CO_3 сливали при перемешивании в течение 30 с. Суспензия созревала в течение 15 мин, затем ядра промывали,

отфильтровывали и сушили. В ряде экспериментов варьировали время и интенсивность перемешивания. Микрофотографии ядер получали при помощи сканирующего электронного микроскопа Supra55VP (Carl Zeiss, Germany).

Соосаждение проводили следующим образом: белок (исходная концентрация белков различна в разных опытах, диапазон 1.0 – 5.0 мг/мл) добавляли в раствор одной из солей, используемых для изготовления ядер. Выбор соли определялся свойствами белка.

Количество белка, включенного в ядра (I), в обеих методиках рассчитывали по формуле

$$I(\%) = \frac{(C \times V)_s - \left(\sum_i (C_i \times V_i) \right)}{(C \times V)_s} \times 100\% \quad (1)$$

где V_s – объем исходного раствора, C_s – концентрация исходного раствора, V_i – объемы фильтрата и смывов в методике соосаждения или объем супернатанта после установления равновесия в методике адсорбции в порах, C_i – концентрация фильтрата и смывов или супернатанта (после установления равновесия) в соответствующих методиках.

Эффективность включения белка в ядра характеризовали загрузкой белка (L) – весом включенного белка на единицу веса ядер

$$L = I \cdot (P_{pr} / P_{templ}), \quad (2)$$

где P_{pr} – исходный вес белка, P_{templ} – вес ядер.

Статистический анализ результатов исследований, полученных методом СЭМ, проводили, используя модель агрегации [7], описывающую эволюцию микроструктуры в различных системах. Согласно модели, статистическое распределение $h(y-y_0)$ размера y агрегатов (в нашем случае – карбонатных ядер) с учетом существования наименьшего агрегата размером y_0 записывается в виде

$$h(y - y_0) = a(y - y_0)^2 \exp\left(-\frac{(y - y_0)\Delta u_0}{kT}\right), \quad (3)$$

где a – нормировочный параметр, Δu_0 – энергия агрегации, k – постоянная Больцмана, T – термодинамическая температура.

Аналитическое описание экспериментальных гистограмм уравнением (1) позволяет точно определить средний размер ядер $\langle y \rangle$ из нормированного математического ожидания My

$$My = \langle y \rangle - y_0 = \frac{\int_0^{\infty} (y - y_0) h(y - y_0) dy}{\int_0^{\infty} h(y - y_0) dy} = \frac{3kT}{\Delta u_0}. \quad (4)$$

Характеристикой статистического распределения является также ширина распределения (среднеквадратичное отклонение от среднего) \sqrt{Dy} , где Dy – нормированная дисперсия

$$\sqrt{Dy} = \sqrt{M(y^2) - (My)^2} = \frac{\sqrt{3kT}}{\Delta u_0}. \quad (5)$$

В настоящей работе в качестве характеристического размера y выбрали площадь проекции карбонатного ядра на плоскость СЭМ-фото. Средний диаметр ядра $\langle d \rangle$ определяли по формуле

$$\langle d \rangle = 2\sqrt{\frac{\langle h \rangle}{\pi}} \quad (6)$$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В работе варьировали время и интенсивность перемешивания растворов в ходе формирования ядер и оценивали влияние этих факторов на размеры ядер и их полидисперсность. При сравнении микрофотографий ядер, полученных при вариации времени (рис.1) и интенсивности (рис.2) перемешивания можно увидеть, что увеличение интенсивности и времени перемешивания приводит к формированию ядер меньшего размера.

Микрофотографии ядер подвергали статистической обработке с использованием компьютерной программы ImageTool 3.0.

На рис. 3 представлены в качестве примера гистограммы размера ядер, полученных на основании статистического обчета микрофотографий, приведенных на рис.1С и 1D, а также их аналитическое описание с использованием уравнения (3).

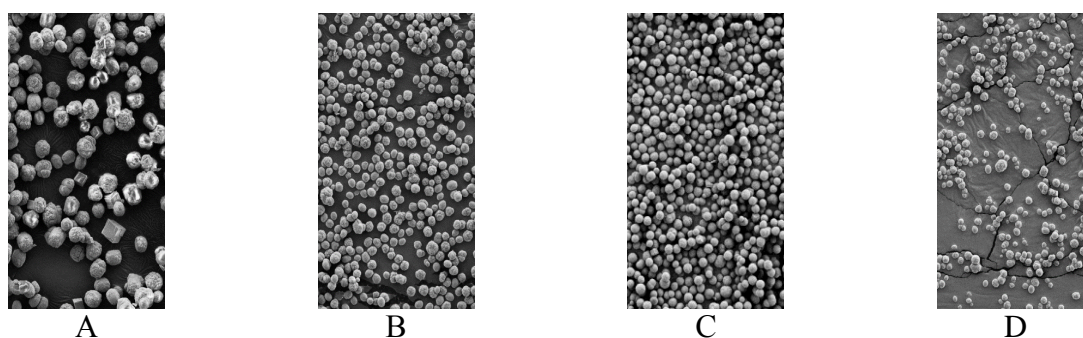


Рис.1. Микрофотографии ядер при различных временах перемешивания: 10 с (А), 20 с (В), 30 с (С) и 40 с (D). Увеличение $\times 2000$

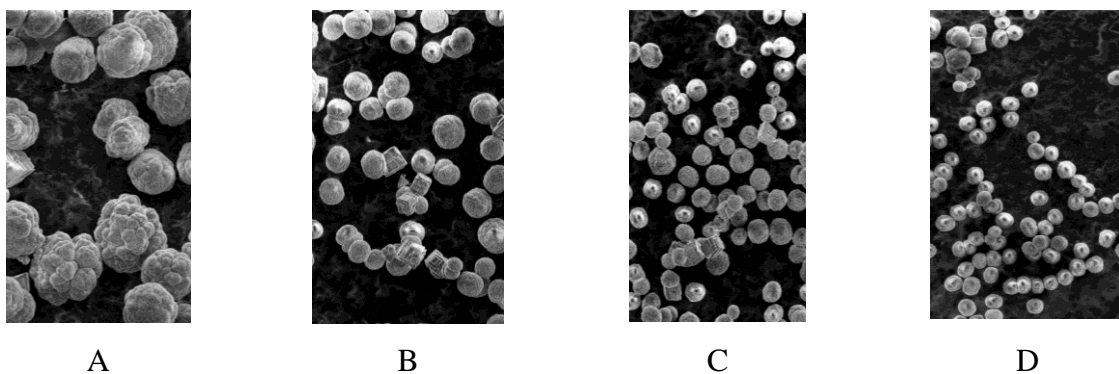


Рис. 2. Микрофотографии ядер при различных скоростях перемешивания: 300 об/мин (А), 600 об/мин (В), 720 об/мин (С), 960 об/мин (D). Увеличение $\times 2000$

А
В

Рис. 3. Гистограммы размера (площади) ядер, полученные при различной длительности перемешивания, и их аналитическое описание. Во врезках приведены значения среднего размера карбонатных ядер, их дисперсия, наименьший размер ядер и приведенная энергия агрегации, рассчитанные по формулам (4)–(6)

Одной из наиболее важных характеристик, определяющих возможность и эффективность использования ядер, является их средний размер. Зависимость от времени перемешивания среднего размера $\langle d \rangle$ ядер, вычисленного по формуле (6), приведена на рис. 4,А. Видно, что средний размер ядер существенно уменьшается в интервале от 10 до 20 с.

Аналогичные зависимости были получены при изменении интенсивности перемешивания растворов. Проанализируем результаты статистической обработки обоих массивов данных (зависимостей размеров ядер от времени и интенсивности перемешивания) на основании вышеизложенной модели агрегации.

Из рис. 3 видно, что уравнение (3) адекватно описывает гистограммы, т.е. ядра образуют единые термодинамически оптимизированные статистические ансамбли при всех временах и интенсивностях перемешивания. Следовательно, можно утверждать, что процесс образования ядер является термофлуктуационным процессом, типичным для всех термодинамически необратимых процессов.

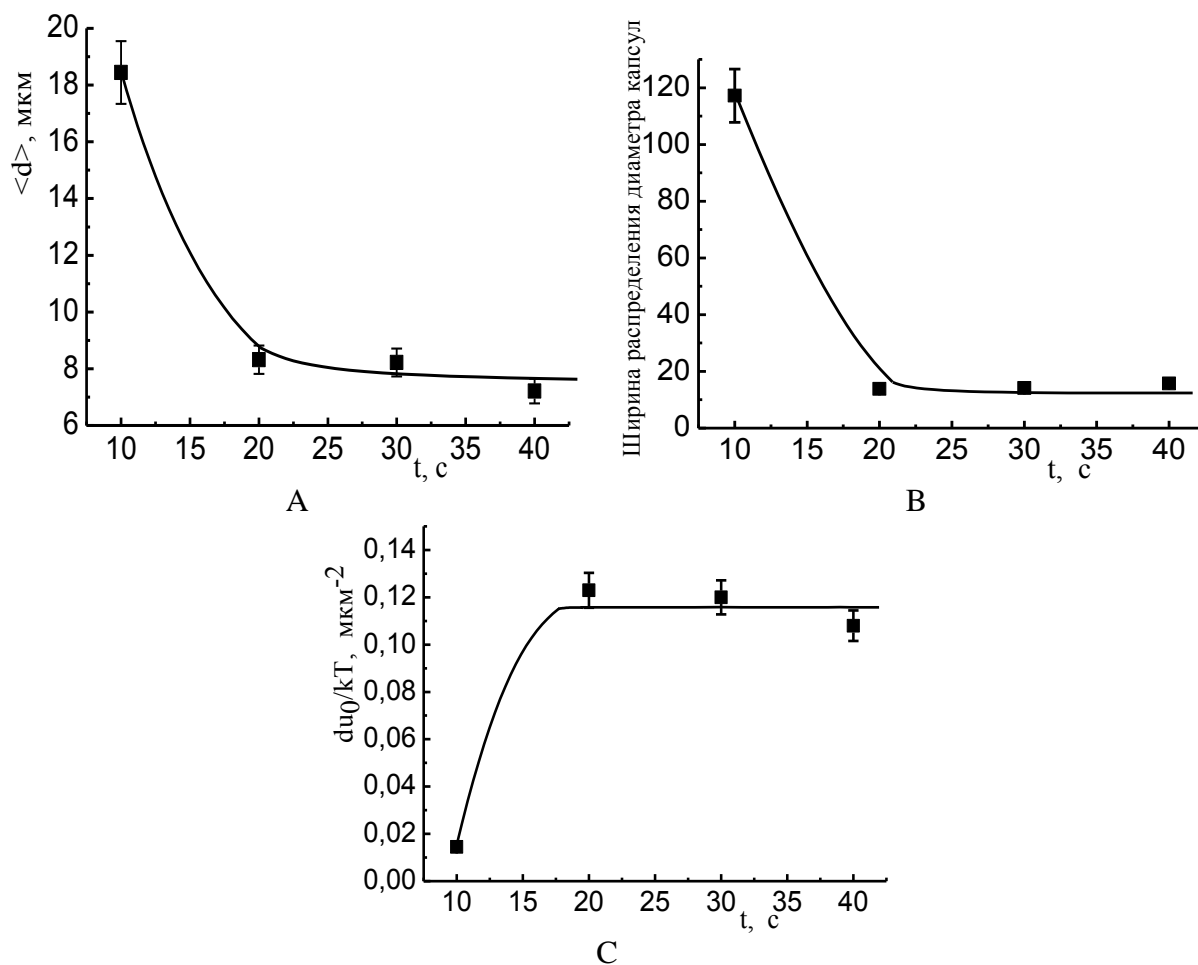


Рис.4. Зависимости от времени перемешивания среднего размера ядер (А), дисперсии (ширины распределения) ядер по размерам (В) и приведенной энергии агрегации (С)

Наиболее важным термодинамическим параметром модели является приведенная энергия агрегации $\Delta u_0/kT$, имеющая смысл потенциального барьера, который необходимо преодолеть первичным структурным элементам для образования ядер, в сопоставлении с энергией термических флуктуаций (kT). В ходе экспериментов было показано, что $\Delta u_0/kT$ растет с увеличением времени и интенсивности перемешивания, что свидетельствует об уменьшении вероятности образования статистических ансамблей при соответствующих изменениях условий эксперимента. Средний размер ядер, а также дисперсия размера с увеличением как времени так и скорости перемешивания, меняются следующим образом: вначале резко уменьшаются, а затем уменьшение становится менее значительным.

На основании полученных данных были выбраны оптимальные условия формирования карбонатных ядер, имеющих минимальный разброс по размерам, а именно: интенсивность перемешивания 600 – 960 об/мин, время перемешивания 20–40 с. При варьировании интенсивности перемешивания в ходе формирования ядер с белком бычьим сывороточным альбумином (БСА) методом соосаждения не обнаружено

влияние интенсивности перемешивания на загрузку белка. Однако интенсивность перемешивания также существенно влияет на средний размер ядер. В результате содержание белка в отдельном ядре (P) уменьшается при увеличении интенсивности перемешивания. Вес одного ядра рассчитывали исходя из его размеров, полученных из статистической обработки СЭМ-фото ядер и их плотности, равной согласно [6] 1.6 г/см^3 .

В таблице приведены данные о влиянии условий перемешивания на содержание БСА в одном ядре.

Анализ полученных результатов позволил выявить следующие закономерности синтеза карбонатных ядер:

- 1) варьируя условия синтеза карбонатных ядер, можно получать сферические ядра диаметром от 2 до 16 мкм с узким распределением по размерам;
- 2) карбонатные ядра образуют единые статистические ансамбли, которые можно аналитически описать с использованием принципов термодинамики необратимых процессов.

Влияние интенсивности и времени перемешивания на содержание БСА в одном ядре

Интенсивность перемешивания, Ω (об/мин)	Время перемешивания, t (с)	Средний диаметр ядра, $\langle d \rangle$ (мкм)	Загрузка белка, L (мкг/мг)	Количество белка в одном ядре, P (пкг /ядро)
300	10	7.0	52.5	7.1
600	30	4.8	54.2	6.0
900	40	2.8	56.3	1.8

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. He Q. J., Zhang Z. W., Gao Y., Shi J. L., Li Y. P. // Small. 2009. V.5. P. 2722.
2. Koval M., Preiter K., Adles C., Stahl P. D., Steinberg T.H. // Experimental Cell Research. 1998. V. 242. P. 265–273.
3. Tabata Y, Inoue Y, Ikada Y. // Vaccine. 1996. V. 14. P.1677–1685.
4. Wan L.S., Heng P.W., Chan L.W.// J. Microencapsulation. 1996. V. 9. P.309–316.
5. Gombotz W. //Advanced drug delivery reviews. 1998. V. 31. P.267–285.
6. Volodkin D.V., Petrov A.I., Prevet M., Sukhorukov G.B. // Langmuir. 2004. V. 20. P. 3398–3406.
7. Kilian H.G., Zink B., Metzler R. // J. Chem. Phys. 1997. V. 107. P. 8697–8704.

УДК 541.64:536.7

А.С. Блохина, И.А. Камалов, Л.В. Адамова

Уральский федеральный университет им. Первого президента Российской Федерации
Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С ВОДОЙ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫХ ГИДРОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ АКРИЛОВОЙ И МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТ

Исследовано взаимодействие с водой полиэлектролитных гидрогелей на основе полиакриловой и полиметакриловой кислот. Изучена статическая изотермическая сорбция паров воды. Рассчитаны разности химических потенциалов воды $\Delta\mu_1$, полимеров $\Delta\mu_2$, энергии Гиббса набухания в воде Δg^m , параметры взаимодействия Флори–Хаггинса χ_1 . Показано, что сорбционная способность гелей возрастает с ростом степени ионизации и определяется как плотностью упаковки, так и сродством к воде. Обнаружена резкая концентрационная зависимость параметра χ_1 . Показано, что коэффициент диффузии воды в гели вначале возрастает с ростом ее содержания, а при дальнейшем разбавлении системы перестает изменяться.

В последнее время все больший интерес исследователей стали привлекать слабо сшитые гели на основе водорастворимых полимеров, проявляющих полиэлектролитные свойства [1]. Они способны поглощать и удерживать в себе огромное количество растворителя, на несколько порядков превышающее массу полимера, составляющего гель. В связи с этим редкосшитые полиэлектролитные гидрогели находят практическое применение как водопоглощающие и водоудерживающие вещества, в медицине как носители для контролируемого выделения лекарств и в качестве гигиенических материалов для адсорбции физиологических жидкостей, в строительстве как структурообразователи, в сельском хозяйстве для удерживания влаги в засушливых почвах.

На абсорбционные свойства гелей оказывают влияние природа полимера, тип противоиона, степень ионизации и степень сшивки, которые определяют термодинамическое сродство геля к воде. С этой точки зрения представляет интерес оценка параметров термодинамического сродства гелей к воде сорбционным методом, который позволяет определить изменения химических потенциалов компонентов, энергии Гиббса набухания гелей и параметр взаимодействия Флори–Хаггинса χ_1 как «остаточный химический потенциал». Исследование кинетики сорбции дает возможность оценить коэффициент диффузии воды в полимерную матрицу, который зависит от структуры системы.

В связи с этим целью данной работы – изучение влияния степени ионизации на параметры термодинамического сродства и сорбционную способность полиэлектролитных гидрогелей полиакриловой и полиметакриловой кислот.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования использовали полиэлектролитные гидрогели на основе акриловой кислоты и акрилата калия (ПАК/КПАК), метакриловой кислоты и метакрилата калия (ПМАК/КПМАК). Образцы гелей синтезированы методом радикальной полимеризации в водном растворе. В качестве инициатора использовался пероксодисульфат калия $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (концентрация 0.017 моль/л). Сшивающим агентом был метилendiакриламид с концентрацией 0.027 моль/л. Полимеризацию проводили при температуре 70⁰С в течение двух часов. Полученные гели промывали водой до достижения постоянного значения рН. Образцы сушили вначале на воздухе, затем при остаточном давлении 10, 10⁻³ Па.

Мольная доля ионогенных групп при синтезе варьировалась от 10 до 100%. Фактическое содержание ионогенных групп было определено термогравиметрическим методом при прокаливании до 800⁰С и приведено в табл. 1.

Табл. 1. Содержание ионогенных групп в образцах

ПАК/КПАК		ПМАК/КПМАК	
Содержание ионогенных групп в синтезе	Фактическое содержание ионогенных групп	Содержание ионогенных групп в синтезе	Фактическое содержание ионогенных групп
10	6	10	7
30	23,5	30	22,5
50	33	50	36
80	63	80	59
100	72	100	72

Использовали весовой вариант метода статической интервальной изотермической сорбции паров воды при 298К и остаточном давлении 10⁻³ Па. Кварцевые спирали имели чувствительность 0,4–0,5 мм/мг.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Данные по сорбции паров воды представлены на рис. 1 (а, б) в виде изотерм сорбции в координатах: x/m – количество кг воды, поглощенное 1 кг полимера, P/P_s – относительное давление паров воды. Из рис. 1. видно, что все изотермы сорбции имеют небольшой S-образный участок в области малых относительных давлений пара, характерный для стеклообразных рыхлоупакованных полимеров. Для обеих изученных систем сорбционная способность по отношению к воде заметно возрастает с ростом степени ионизации кислоты.

При сравнении гелей на основе ПАК и ПМАК с одинаковой степенью ионизации (рис. 2), видно, что изотермы пересекаются. В широкой области относительных давлений большей сорбционной способностью обладает ПМАК.

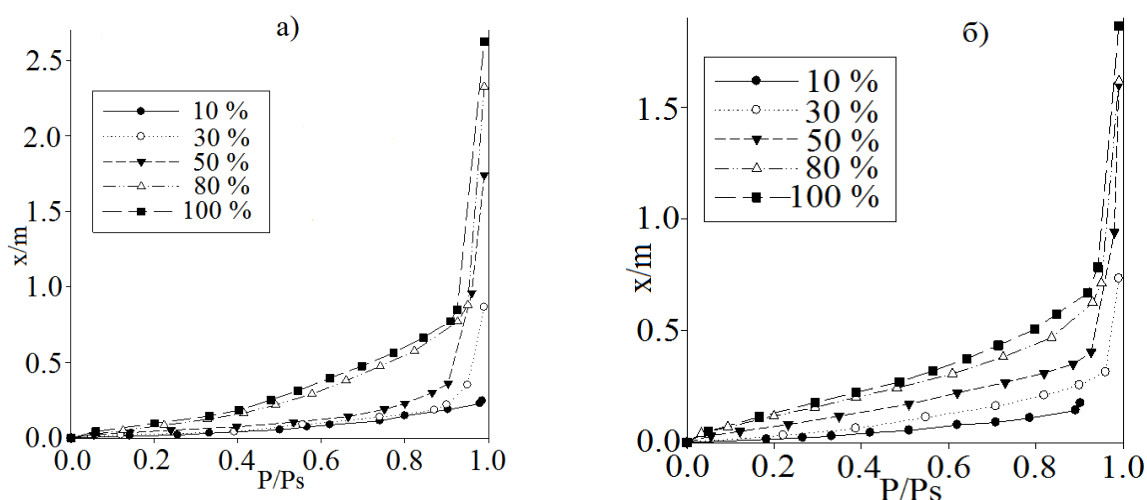


Рис. 1. Изотермы сорбции паров воды а) ПАК/КПАК, б) ПМАК/КПМАК с разной степенью ионизации

Это может быть связано с менее плотной упаковкой, обусловленной наличием метильных групп, что определяет большую доступность полярных групп полимера для молекул воды. Только при очень высоких значениях P/P_s гели на основе ПАК сорбируют большее количество воды.

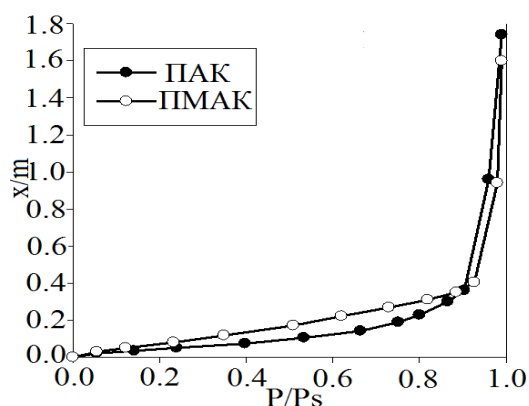


Рис. 2. Изотерма сорбции паров воды ПАК/КПАК и ПМАК/КПМАК со степенью ионизации 50%

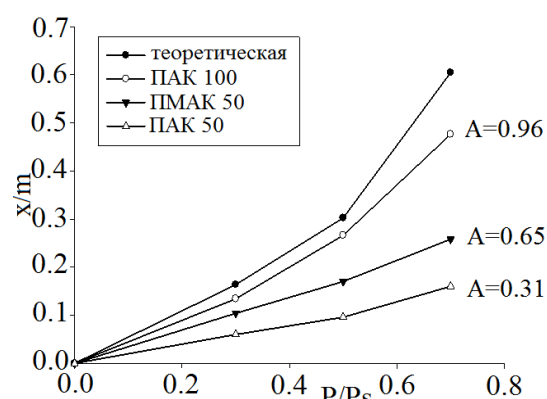


Рис. 3. Теоретическая изотерма (полная доступность полярных групп) и экспериментальные изотермы сорбции

Для оценки доступности полярных групп были рассчитаны изотермы сорбции воды полимерами по методике групповых вкладов ван Кревелена [2] в предположении полной доступности полярных групп и фактор недоступности

$$A = (x/m)_{\text{эксн}} / (x/m)_{\text{теор}} . \quad (1)$$

При сравнении ПАК и ПМАК с одинаковой степенью ионизации видно, что полярные группы ПАК менее доступны, чем ПМАК (рис. 3). Доступность полярных групп с ростом степени ионизации возрастает.

На основании изотерм сорбции паров воды были рассчитаны изменения удельных химических потенциалов воды

$$\Delta\mu_1 = (RT / M_1) * \ln(P / P_s), \quad (2)$$

изменения удельных химических потенциалов полимеров

$$\Delta\mu_2 = -\int (\omega_1 / \omega_2) d(\Delta\mu_1), \quad (3)$$

энергии Гиббса набухания полимеров в воде

$$\Delta g^m = \omega_1 \Delta\mu_1 + \omega_2 \Delta\mu_2. \quad (4)$$

На рис. 4. представлены концентрационные зависимости средних удельных энергий Гиббса смешения гелей с водой. Для всех систем кривые $\Delta g_m = f(\omega_2)$ выпуклы книзу в изученной области составов, т.е. $\partial^2 g / \partial \omega_2^2 > 0$, что говорит о термодинамической устойчивости систем. Расположение кривых соответствует расположению изотерм: чем больше сорбционная способность полимера по отношению к воде, тем более отрицательна энергия Гиббса их смешения.

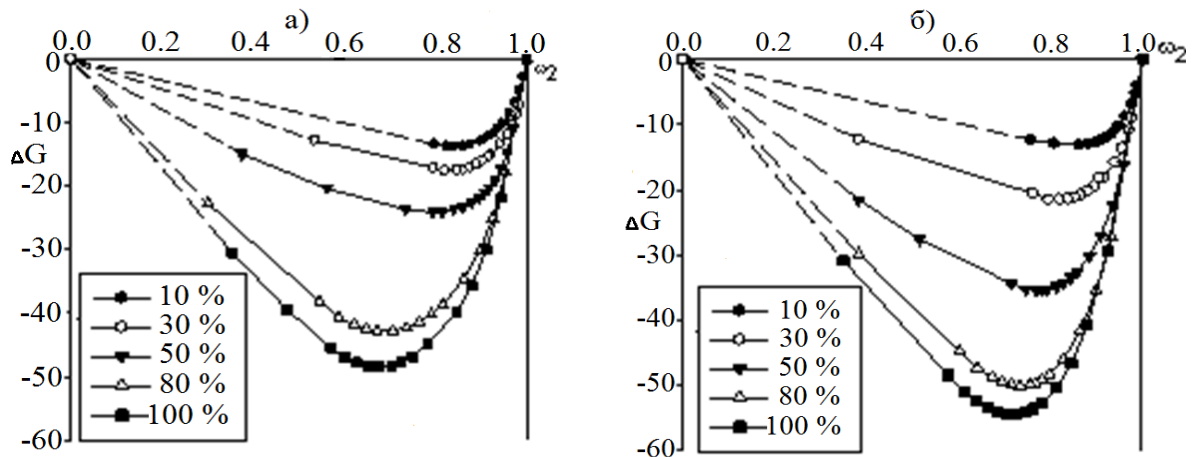


Рис. 4. Концентрационные зависимости средних удельных энергий Гиббса смешения с водой гелей ПАК/КПАК (а), ПМАК/КПМАК (б) с разной степенью ионизации

Параметр взаимодействия полимер-растворитель Флори–Хаггинса χ_1 рассчитывали двумя способами.

1-й способ: рассматривали χ_1 как остаточный химический потенциал, который зависит от состава раствора

$$\chi_1 = (\ln(P / P_s) - \ln(1 - \phi_2) - \phi_2) / \phi_2^2. \quad (5)$$

Зависимости параметров χ_1 от объемной доли полиакриловой и полиметакриловой кислот с разными степенями ионизации представлены на рис. 5. Видно, что параметр взаимодействия зависит от концентрации раствора. Для всех систем в области больших содержаний полимера с увеличением концентрации воды χ_1 резко возрастает. Это часто наблюдается для стеклообразных полимеров и связано с процессами адсорбции, происходящими при малых относительных давлениях пара [3]. При высокой концентрации воды χ_1 значительно меньше зависит от ее

содержания в системе. При этом с увеличением степени ионизации положительные значения параметра χ_1 уменьшаются как для акриловой, так и метакриловой кислот, т.е. сродство гелей к воде возрастает.

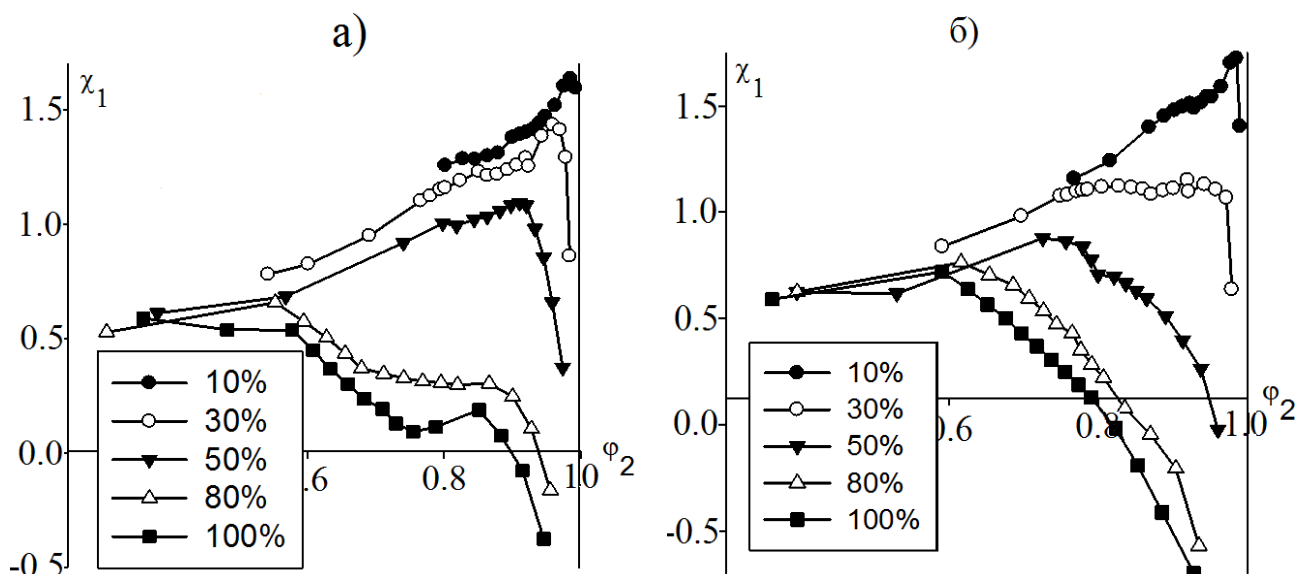


Рис. 5. Зависимость параметра Флори–Хаггинса от объемной доли ПАК/КПАК (а), ПМАК/КПМАК (б) с разной степенью ионизации

2-й способ: параметр χ_1 рассматривали как константу, которая характеризует взаимодействие полимер растворитель и не должна зависеть от концентрации. При этом использовали представления, развитые для растворов стеклообразных полимеров [4]. Такой подход предполагает, что химический потенциал включает в себя кроме комбинаториального и некомбинаториального вкладов также вклад исходного неравновесного стеклообразного состояния полимера, в структуре которого содержатся метастабильные вакансии:

$$P/P_s = \exp \{ \ln(1 - \phi_2) + (1 - 1/P)\phi_2 + \chi_1\phi_2^2 + g_v(1 - \phi_v^0)\phi_2^{z+1} \} \quad (6)$$

Здесь g_v – выигрыш свободной энергии при заполнении вакансий, ϕ_v^0 – параметр плотности упаковки.

Рассчитанный по (6) параметр взаимодействия χ_1 представляет собой некомбинаториальный вклад в химический потенциал за вычетом стеклообразности.

Из таблицы 2 видно, что рассчитанный по (6) параметр взаимодействия Флори–Хаггинса для гелей на основе акриловой кислоты уменьшается с ростом степени ионизации, а для гелей на основе метакриловой кислоты остается постоянным.

По кинетическим кривым сорбции паров воды изученными образцами были рассчитаны коэффициенты диффузии воды D в матрицу полимеров [5].

Таблица. 2. Параметр взаимодействия Флори – Хаггинса, рассчитанный по (6)

Степень ионизации гелей, %	χ_1 ПАК/КПАК	χ_1 ПМАК/КПМАК
10	0.90	1.03
30	0.74	0.86
50	0.76	0.85
80	0.45	0.80
100	0.44	1.07

На рис. 7. представлены концентрационные зависимости $\lg D$. Видно, что для всех степеней ионизации в области малых содержаний воды коэффициент диффузии резко возрастает с ростом ее концентрации, при дальнейшем разбавлении системы D воды остается постоянным.

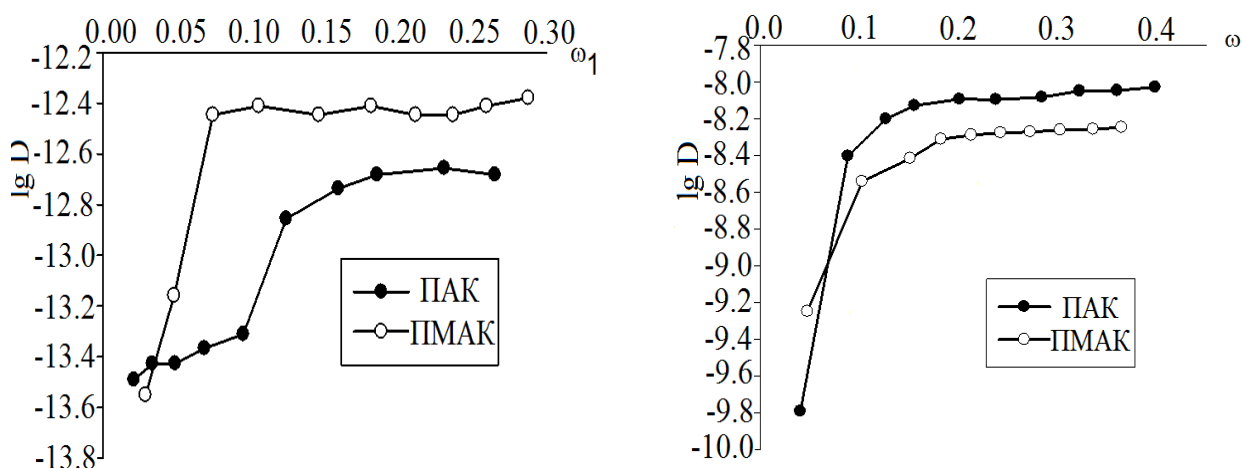


Рис. 7. Логарифмическая зависимость коэффициента диффузии воды от ее содержания в системе со степенью ионизации 50% (а), 100% (б)

По-видимому, при малых концентрациях воды основную роль играет пластификация полимерных цепей растворителем, которая приводит к росту D . С увеличением содержания воды на коэффициент диффузии может оказывать влияние уменьшение подвижности воды за счет ее взаимодействия с полимером либо самоассоциации. Действие противоположно направленных факторов приводит, очевидно, к независимости величины D от концентрации воды. Для обоих полимеров коэффициент диффузии возрастает с увеличением степени ионизации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Филипова О.Е. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42, № 12. С. 2328–2352.
2. Ван Кревелен Д.В. Свойства и химическое строение полимеров. М., 1976.
3. Тагер А.А. Физико-химия полимеров. М., 2007.
4. Сафронов А.П., Адамова Л.В. // Высокомолек. соед. А 2002. Т 44, № 4. С. 655–665.
5. Малкин А.Я., Чалых А.Е. Диффузия и вязкость полимеров. М., 1979.

УДК 541.182+661.185

М.Л. Лачинян, Л.Р. Арутюнян, Р.С. Арутюнян

Химический факультет, Ереванский государственный университет им. А.Манукяна, Ереван, Армения

ЗАКОНОМЕРНОСТИ МИЦЕЛЛООБРАЗОВАНИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ В ПРИСУТСТВИИ АСКОРБИНОВОЙ КИСЛОТЫ

Изучено влияние аскорбиновой кислоты (АК) на процесс мицеллообразования в водных растворах поверхностно-активных веществ (ПАВ) разной природы. Показано, что в зависимости от природы ПАВ АК по-разному влияет на критическую концентрацию мицеллообразования (ККМ). Выявлено, что в водных растворах ионных ПАВ определенную роль играет рост степени диссоциации ПАВ в присутствии АК, что приводит к дестабилизации мицелл.

Изучение систем, содержащих поверхностно-активное вещество (ПАВ) и аскорбиновую кислоту (АК) является важным, так как эти вещества интересны не только химическим, но и для медико-биологических исследований. АК играет важную роль в жизнедеятельности человеческого организма [1–3]. ПАВ, в свою очередь, по структуре похожи на белковые глобулы и биологические мембраны и являются модельными системами для изучения их свойств.

В данной работе представлены результаты изучения влияния АК на критическую концентрацию мицеллообразования (ККМ) в водных растворах ПАВ различной природы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве ПАВ применялись анионный пентадецилсульфонат натрия (ПДСН – $C_{15}H_{31}SO_3Na$) фирмы «VEB-Leuna», неионный оксиэтилированный спирт (ОС-20 – $C_{16}H_{33}O(C_2H_4O)_{20}H$) и катионная четвертичная аммониевая соль (ЧАС) – хлорид N -[4-(4-хлорофенокси)бутен-2-ил-1]- N,N -диметил- N -нонилоксикарбонил метиламмония² ($[Cl-C_6H_4-OCH_2-CH=CH-CH_2N(CH_3)_2-CH_2COOC_9H_{17}]Cl$). ПДСН и ОС-20 были очищены согласно [4]. Содержание основного вещества в очищенных образцах не меньше 99,5%. Применялась АК фирмы «Ropulek» со степенью чистоты более 99,5%.

Удельная электропроводность растворов измерялась на приборе «Jenway 4330». Максимальная погрешность ± 0.01 сим·см⁻¹. Поверхностное натяжение измерялось по методу максимального давления в пузырьке на приборе Ребиндера [5]. Средняя квадратическая ошибка измерений не превышала 2%.

Образцы термостатировались не менее 10 мин, максимальная погрешность ± 0.05 К.

² Чистые образцы ЧАС (99,5%) предоставлены кафедрой химии Ереванского педагогического университета и были использованы без дополнительной очистки.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Процесс мицеллообразования существенно зависит от природы среды и добавок, а также от концентрации последних. Естественно, что введение АК в систему ПАВ-вода может повлиять на процесс мицеллообразования. В подобных системах большое значение имеют межмолекулярные взаимодействия, которые могут сместить равновесие между молекулами и ионами ионных ПАВ. Вследствие этого будут изменяться ККМ, плотность заряда на поверхностном слое мицелл и компактность последних. Следует учесть и изменение степени гидратации молекул (ионов) ПАВ в присутствии АК, что также может повлиять на вышеуказанные параметры.

ККМ ПДСН, ЧАС и ОС-20 определялись по изотермам удельной электропроводности (κ) и поверхностного натяжения (γ). Исследования показали, что виды изотерм удельной электропроводности водных растворов ПДСН и ЧАС при разных концентрациях АК аналогичны, аналогичны также и изотермы поверхностного натяжения изученных систем, поэтому приведены изотермы только для системы ПДСН-АК-вода (рис. 1). Значения ККМ для изученных ПАВ при разных концентрациях АК приведены в табл. 1. Из данных следует, что изменения значений ККМ зависят от природы ПАВ. В случае анионного ПДСН значения ККМ растут с ростом концентрации АК, в случае ОС-20 они уменьшаются с ростом концентрации АК, а в случае ЧАС – не изменяются.

Таблица 1. Значения ККМ ПДСН, ЧАС и ОС-20 в водных растворах в отсутствие и в присутствии АК, T=303 К

[АК] 10^2 , моль л^{-1}	ККМ $\cdot 10^3$, моль л^{-1}		
	ПДСН	ЧАС	ОС-20
0.0	1.59	1.47	0.188
1.0	1.66	1.47	0.166
2.0	1.81	1.47	0.123
3.0	1.89	1.47	0.118
4.0	1.95	1.47	0.106
5.0	2.17	1.47	0.091
7.0	2.30	1.47	0.072
8.0	2.51	1.47	0.036

В процессе мицеллообразования определенную роль играют изменения степени диссоциации ПАВ в водных растворах в присутствии добавок. Степень диссоциации (α) ПДСН и ЧАС в системах ПДСН-АК-вода и ЧАС-АК-вода в отсутствие АК и в его присутствии определялась методом Фраама [6] по уравнению

$$\alpha = \frac{S_2}{S_1}, \quad (1)$$

где S_2 и S_1 – величины углов наклона кривых на изотермах удельной электропроводности выше и ниже ККМ соответственно.

Рассчитанные значения степени диссоциации ПДСН и ЧАС в водных растворах в отсутствие и в присутствии АК приведены в табл. 2. Из этих данных следует, что с ростом концентрации АК значения степени диссоциации изученных ионных ПАВ растут.

Исходя из значений ККМ и степени диссоциации (α) рассчитана свободная энергия мицеллообразования Гиббса (ΔG) для систем ионный ПАВ-АК-вода по уравнению [7]

$$\Delta G = (2 - \alpha)RT \ln N_{\text{ККМ}} \quad (2)$$

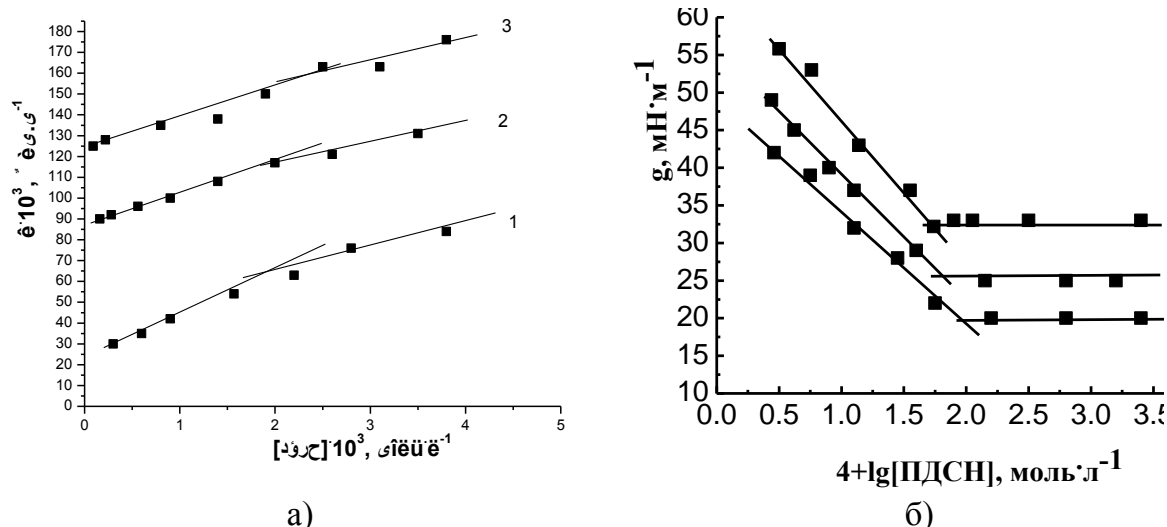


Рис.1. Изотермы удельной электропроводности (а) и поверхностного натяжения (б) системы ПДСН-АК-вода в зависимости от концентрации АК; Т=303 К, [АК]=0(1); $4 \cdot 10^{-2}$ (2) моль·л⁻¹; $8 \cdot 10^{-2}$ (3) моль·л⁻¹

А для системы неионный ОС-20-АК-вода свободная энергия мицеллообразования Гиббса (ΔG) рассчитана по уравнению [8]

$$\Delta G = RT \ln N_{\text{ККМ}} \quad (3)$$

Рассчитанные значения ΔG приведены в Табл. 3. В изученных системах, при любых условиях, свободная энергия мицеллообразования Гиббса отрицательна: это означает, что мицеллообразование самопротекающий процесс. Также рассчитана свободная энергия переноса ($\Delta G_{\text{П}}$) мицелл из воды в водный раствор АК [9]

$$\Delta G_{\text{П}} = (\Delta G)_{\text{АК+H}_2\text{O}} - (\Delta G)_{\text{H}_2\text{O}} \quad (4)$$

Таблица 2. Значения степени диссоциации (α) ПДСН и ЧАС в водных растворах в отсутствие и в присутствии АК, Т=303 К

[АК] · 10 ² , моль·л ⁻¹	α	
	ПДСН	ЧАС
0.0	0.29	0.33
1.0	0.36	0.36
2.0	0.40	0.38
3.0	0.45	0.42
4.0	0.49	0.48
5.0	0.53	0.50
7.0	0.57	0.54
8.0	0.60	0.58

Из полученных данных, приведенных в табл. 4, следует, что с ростом концентрации АК значения $\Delta G_{\text{П}}$ становятся более отрицательными. Отрицательные

значения ΔG_{II} связаны с ростом степени диссоциации (в случае ионных ПАВ). Перемещение противоионов от поверхности приводит к повышению поверхностного потенциала и к росту электростатического отталкивания между головками, в результате чего мицеллы дестабилизируются [10; 11].

Таблица 3. Значения свободной энергии мицеллообразования Гиббса (ΔG) водных растворов изученных ПАВ в отсутствие и в присутствии АК; T=303K

[АК]·10 ² , моль·л ⁻¹	ΔG , кДж·моль ⁻¹		
	ПДСН	ЧАС	ОС-20
0.0	-30.726	-35.206	-63.122
1.0	-30.591	-35.894	-69.491
2.0	-31.362	-36.530	-73.262
3.0	-31.824	-37.928	-74.993
4.0	-32.353	-39.177	-76.066
5.0	-32.642	-39.907	-77.910
7.0	-33.119	-40.762	-80.129
8.0	-33.703	-41.824	-81.405

Таблица 4. Значения свободной энергии переноса (ΔG_{II}) для системы ПАВ-АК-вода; T=303 K

[АК]·10 ² , моль·л ⁻¹	ΔG_{II} , кДж·моль ⁻¹		
	ПДСН	ЧАС	ОС-20
1.0	-0.471	-0.732	-7.420
2.0	-0.636	-1.324	-10.140
3.0	-1.051	-2.144	-11.573
4.0	-1.627	-3.971	-12.944
5.0	-1.931	-4.492	-14.373
7.0	-2.447	-5.807	-17.568
8.0	-2.977	-6.618	-18.283

Таким образом, изучение влияния АК на процесс мицеллообразования ПАВ различной природы показывает, что изменения значений ККМ существенно зависят от природы ПАВ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ming-Ching Yu C., Brand J. // J. Biochim. Biophys. Acta. 1980. V. 591, № 2. P. 483.
2. Gogotov A.F., Zavyalova A.A., Levchuk A.A. // Khim. Rast. Syrya. 2006. № 3. P. 49.
3. Bradshaw M.P., Cheyner V., Scollary G.R., Prenzler P.D. // J. Agr. Food Chem. 2003. V. 51. P. 4126.
4. Неволин Ф.В. // ЖВХО им. Д.И. Менделеева. 1966. Т. 11. С. 445.
5. Практикум по коллоидной химии латексов и поверхностно-активных веществ, под. ред. Р.Э. Неймана. М., 1972.
6. Gharbi H., Palepu R., Bloor D.M., Hall D.G., Wyn-Jones E. // Langmuir. 1992. V. 8. P. 782.
7. Zana R. // Langmuir. 1996. V. 12, № 5. P. 1208.
8. Camero-Ruiz C., Molina-Bolívar J.A., Aquiar J., MacIsaac G., Moroze S., Palepu R. // Colloid Polym. Sci. 2003. V. 281. P.531.
9. Mirsa P.K., Mirsa B.K., Behra G.B. // Colloid Surf. A. 1991. V. 57. P.1.
10. Turner D., Gracie K., Taylor T., Palepu R. // J. Colloid Interfac. Sci. 1998. V. 202. P.359.
11. Burke S.E., Anducyk S.L., Palepu R. // Colloid Polym. Sci. 2001. V. 279, P.131.

УДК 541.49:546.56

А.Г.Казарян¹, Г.М.Зейтагян², Р.С.Арутюнян²

¹ Ванадзорский государственный педагогический институт, Армения

² Ереванский государственный университет, Армения

ЗАКОНОМЕРНОСТИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ В СИСТЕМЕ СУЛЬФАТ МАРГАНЦА – НИКОТИНОВАЯ КИСЛОТА – ВОДА

Методами УФ спектрометрии, титрования и ионного обмена изучено комплексообразование марганца(II) с никотиновой кислотой в водной среде. Методом сдвига равновесия рассчитаны константы устойчивости образовавшегося комплекса.

В живых организмах по своему количественному содержанию марганец относится к микроэлементам, а по биологической роли является важным биогенным элементом – одним из 10 металлов жизни [1–3]. В биологических системах марганец участвует как активатор и как аккумулятор. В частности, марганец имеет большое значение для синтеза витамина С и витаминов группы В. Катион Mn^{2+} образует различные комплексы с биолигандами. Анализ литературных данных показал, что комплексообразования марганца(II) с витаминами изучены мало. Изучение закономерности комплексообразования марганца (II) с витаминами, в зависимости от рН среды, выбора оптимальных условий комплексообразования, определения констант устойчивости комплексов, а так же выявления строения последних является актуальной задачей и имеет научно–практическое значение.

В настоящей работе изучено комплексообразование в системе марганец(II) – никотиновая кислота – вода, определены состав и значения констант устойчивости образовавшегося комплекса.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследования были взяты следующие реактивы: никотиновая кислота (НК), фарм. 99,5%, сульфат марганца, х.ч. Титрования системы проведены стандартным раствором 0,05 М H_2SO_4 . Исследования проводились на спектрофотометре Т 60 U в диапазоне волн 190–1000 нм с использованием кварцевых кювет 10,1 мм [4]. Для определения состава образующегося комплекса использован метод изомольных серий, а для определения константы устойчивости – метод сдвига равновесия [5]. Титрования были проведены на приборе ЭВ-74 со стеклянными и хлорсеребряным электродами.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В первую очередь были выяснены области максимального поглощения (λ_{max}) растворами исходных веществ и продукта взаимодействия. Из данных рис.1 следует, что для комплекса существуют два максимума поглощения. Первый максимум при λ_{max} 190 нм, а второй – λ_{max} 220

нм. Концентрация никотиновой кислоты и сульфата марганца составляла 0.001 моль/л. Дальнейшие исследования проводились при длине волн 200–225 нм.

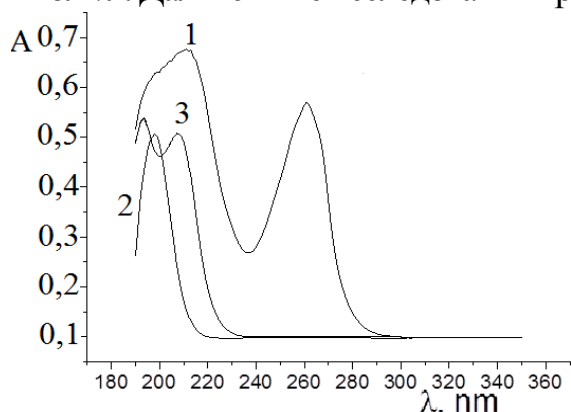


Рис.1. Спектры поглощения: 1 – никотиновая кислота, 2 – сульфат марганца, 3 – система Mn (II):НК = 1:2

рН = 2.0–2.5. Для определения состава комплекса методом изомольной серии изучалась зависимость величины абсорбции от соотношения концентрации $C_{НК} / C_{Mn(II)}$ (рис. 2).

Состав комплекса соответствует соотношению 2 молей НК на 1 моль иона Mn (II). На основании данных кривой состава (рис. 2) была рассчитана степень диссоциации комплекса по уравнению

$$\alpha = \frac{A_0 - A_{\max}}{A_{\max}}$$

где A_0 – величина оптической плотности, соответствующая точке пересечения касательных, проводимых на кривых диаграммы состава, A – оптическая плотность раствора, соответствующая максимуму кривой. Степень диссоциации полученного комплекса равна $\alpha=0.037$, или 3.7%.

Другой характеристической величиной комплексов, является константа устойчивости, которая определена методом сдвига равновесия. На рис.3 приведена кривая зависимости изменения оптической плотности растворов от концентрации никотиновой кислоты.

Согласно кривой зависимости $A=f(C_{НК})$ для прямолинейного участка проведен расчет константы устойчивости образующегося комплекса. Для этого

строили график зависимости $\lg \frac{A_x}{A_0 - A_x} = f(-\lg L)$ (рис.4), где A_0 – оптическая

плотность, соответствующая горизонтальному участку кривой, A_x – произвольные значения оптической плотности, взятой на прямолинейном участке кривой. Логарифм константы устойчивости образующегося комплекса равен 5.37 (точка пересечения прямой с осью ординат).

Для подтверждения полученного значения константы устойчивости нами исследовано комплексообразование методом титрования в области рН 3.0-2.0.

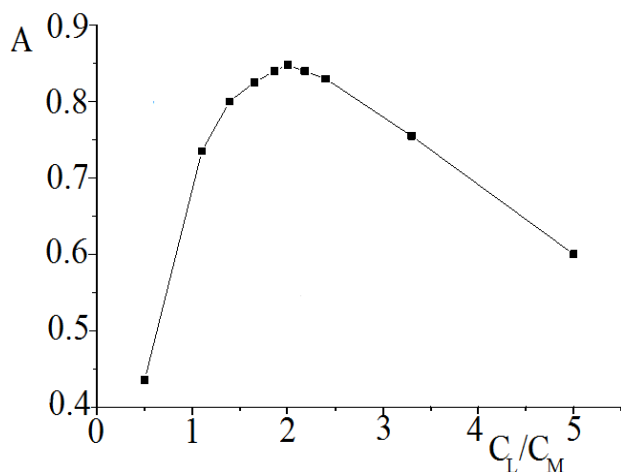


Рис.2. Диаграмма состава комплексного соединения, $\lambda=210\text{nm}$

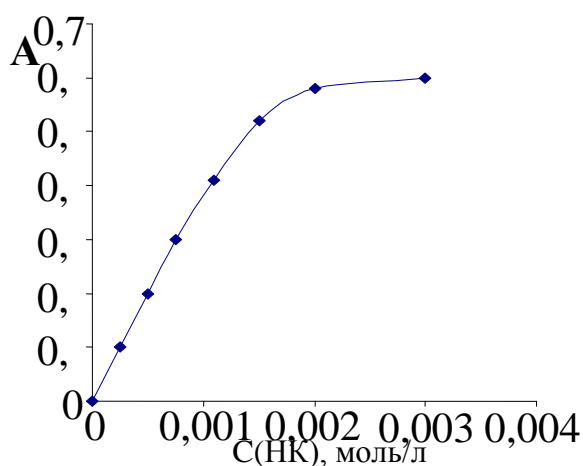


Рис.3. Зависимость оптической плотности растворов от концентрации никотиновой кислоты $\lambda=210\text{ nm}$

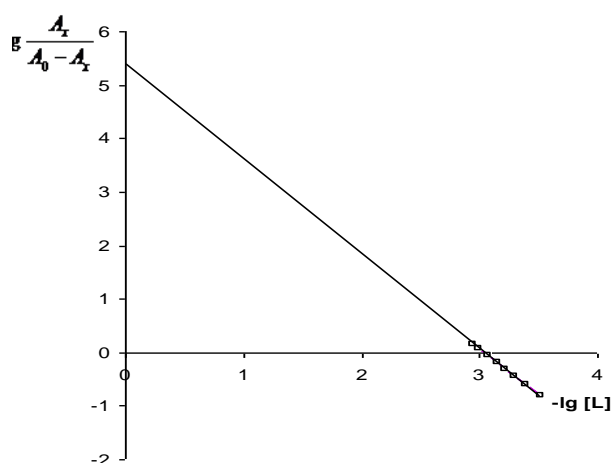


Рис. 4. Зависимость $\lg \frac{A_x}{A_0 - A_x}$ от логарифма равновесной концентрации лиганда (НК)

Систему Mn(II):НК в мольном соотношении 1:2 титровали 0,05М серной кислотой. Во избежания окисления Mn(II) в систему добавляли бензин. На рис.5 представлена кривая титрования, согласно которой титрования вычисляли равновесную концентрацию лиганда по формуле

$$[L] = \frac{(C^0_{\text{H}} - [H^+])K_{\text{HL}}}{[H^+]},$$

где C^0_{H} – исходная концентрация ионов водорода, K_{HL} – константа диссоциации НК.

Рассчитанные значения константы стойкости приведены в табл.1. Из данных табл.1 следует, что среднее значение логарифма константы стойкости равно 5.45. Значения константы устойчивости образующегося комплекса в системе $\text{Mn(II)-НК-H}_2\text{O}$, рассчитанные спектрофотометрическим и рН-метрическим методами близки.

Можно предположить, что комплексообразование протекает по следующей схеме



Для выявления структуры комплекса нами определена величина заряда комплекса ионообменным динамическим методом [6; 7].

Через колонки с предварительно очищенными и обработанными катионитами КУ-2 и АБ-17 пропускали раствор содержащий Mn(II):НК с мольным соотноше-

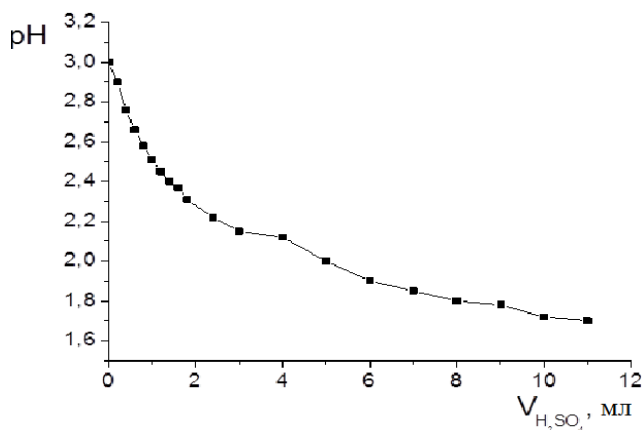


Рис.5. Кривая титрования системы
Mn(II)-2HK, $C_{H_2SO_4}=0.05M$

представить

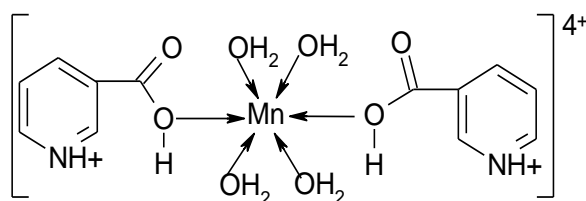


Таблица 1. Расчетные данные системы Mn(II)-HK 1:2 ($C_{H_2SO_4}=C_{HK}=C_{Mn}=0.05M$)

№	pH	$V_{H_2SO_4}$, мл	$C_{H^+} \cdot 10^{-3}$, моль/л	$C_{H_2SO_4} \cdot 10^{-4}$, моль/л	$[L] \cdot 10^{-5}$, моль/л	$[H^+] \cdot 10^{-3}$, моль/л	$\beta_1 10^5$
1	2.73	0.3	1.80	3.70	1.79	4.40	0.55
2	2.66	0.5	2.00	6.17	0.78	1.23	1.28
3	2.58	0.8	2.60	9.80	0.41	1.96	2.43
4	2.51	1.0	3.09	12.00	0.36	2.40	2.77
5	2.40	1.4	3.98	16.00	0.30	3.20	3.33
6	2.37	1.6	4.26	19.00	0.15	3.80	6.66
						$\beta_{cp} = 2.83 \cdot 10^5$	

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Третьяков Ю. Д. Неорганическая химия. М., 2007. Т.3.
2. Киселев Ю. М., Добрынина Н. А. Химия координационных соединений. М., 2007.
3. Чистяков Ю. В., Основы бионеорганической химии. М., 2007.
4. Булатов М.И., Каликин И.П. Практическое руководство по фотоколориметрическим и спектрофотометрическим методам анализа. Л., 1986.
5. Практическое руководство по химии комплексных соединений под ред. А. А. Попель. Казань, 1979.
6. Набиванец Б.И. и др.// ЖНХ. 1969. Т. XIV, № 3. С. 653.
7. Балаян Т.Б., Капанян Э.Е. и др.// Ученые записки ЕГУ (Ереван). 2008. № 2. С. 74.

нием 1:2, с последующим определением наличия иона марганца в фильтрате. Заряд комплекса вычисляли по формуле

$$Z = \text{ПОЕ}_{\text{СТ}} / \text{ПОЕ}_{(\text{Me})},$$

где $\text{ПОЕ}_{\text{СТ}}$ – полная обменная емкость стандартного (Cl) иона, $\text{ПОЕ}_{(\text{Me})}$ – полная обменная емкость исследуемого металла (Mn^{+2}). Согласно расчетным данным заряд комплекса составил +4. Учитывая полученные результаты возможное строение комплекса можно

Т.И.Смирнова, Н.Г.Быковская, Е.Д.Малахаев

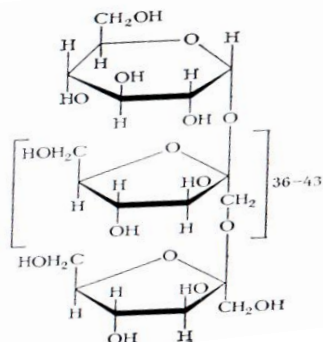
Тверская государственная сельскохозяйственная академия

ИЗМЕНЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ВАЖНЕЙШИХ БИОПОЛИМЕРОВ В РАСТИТЕЛЬНОМ СЫРЬЕ ПОД ВЛИЯНИЕМ БОРАТ-ЭТИЛЕНДИАМИН-ДИСУКЦИНАТНОГО КОМПЛЕКСА

Исследовано влияние обработки растений топинамбура боратным комплексом этилендиаминдиантарной кислоты. В клубнях опытных растений обнаружено значительное увеличение содержания запасного биополимера инулина.

Кроме белков, присущих всем живым организмам, важнейшими биополимерами растительного мира являются полисахариды, выполняющие многообразные функции, в том числе роль запасных веществ, большая часть которых представлена крахмалом – основным компонентом растительных продуктов питания.

Некоторые из высших растений накапливают в качестве запасных веществ фруктозаны: инулин и олигофруктозу [1]. Инулин – биополимер, макромолекулы которого содержат один остаток α -D-глюкопиранозы и присоединенные к нему 37–44 β -D-фруктофуранозных остатков.



Инулин и олигофруктоза, в отличие от крахмала, не расщепляются в верхних отделах пищеварительного тракта, практически в неизменном виде поступают в толстый кишечник, улучшая его моторную функцию, и селективно усваиваются бифидобактериями, обеспечивая их активный рост с одновременным подавлением нежелательной и патогенной микрофлоры, т.е. выполняют функции пребиотиков [2; 3].

Прямым следствием пребиотического действия инулина и олигофруктозы являются укрепление иммунитета, понижение содержания холестерина в крови и уменьшение риска возникновения рака кишечника. Поэтому в настоящее время на мировом рынке предлагаются более 2500 функциональных продуктов питания с инулином и олигофруктозой: молочные и мясные продукты, выпечка, кондитерские и другие изделия.

Крупнейший в мире поставщик инулина бельгийская компания ORAFTI производит его из культивируемого цикория. В нашей стране инулин как перспективный продукт для диетического питания может быть получен из иного растительного сырья. В достаточном для промышленного получения количестве инулин содержится в корне одуванчика, клубнях топинамбура. Содержание инулина в корне одуванчика в 1,5–2 раза выше, чем в клубнях топинамбура [4], но нет разработанной технологии выделения инулина из этого растения.

Поступающий в продажу в небольших количествах отечественный инулин получают из клубней топинамбура, поэтому актуальной является задача повышения содержания этого полисахарида в клубнях растения доступными и экологически безопасными методами. К числу таких методов относится внекорневая обработка вегетирующих растений микроэлементными препаратами, важнейшими из которых для корнеплодных растений служат соединения, содержащие бор. Этот микроэлемент участвует в метаболизме углеводов, нуклеиновых кислот, ростовых веществ, фенолов; входит в состав клеточных стенок растений в форме комплексов с пектинами, влияет на транспорт сахаров, процессы дыхания, функционирования плазмалеммы, растяжения и деления растительных клеток. Бор поглощается растениями в форме борат-анионов, которые могут образовывать хелатные комплексы с некоторыми эффективными хелатантами. К числу таких лигандов относится один из наиболее безопасных в экологическом плане комплексонов—этилендиаминдиантарная кислота (ЭДДЯК) [5; 6]. Как свойства, так и биологическая активность борат-этилендиаминдисукцинатного комплекса (В-ЭДДЯК) мало исследованы, но представляются интересными не только теоретически, но и с практических позиций.

Целью проведенного исследования было выяснение возможности увеличения содержания инулина в клубнях топинамбура путем обработки растений экологически безопасным борат-этилендиаминдисукцинатным комплексом (В-ЭДДЯК).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В течение вегетационного периода растения топинамбура до фазы цветения дважды с интервалом в 1 месяц опрыскивали раствором, содержащим В-ЭДДЯК, и взятыми для сравнения растворами борной кислоты и ЭДДЯК с концентрацией 0,0015 моль/л из расчета 200 мл на растение. Контрольные растения одновременно с опытными обрабатывали дистиллированной водой.

После уборки клубней в них спектрофотометрическим методом (спектрофотометр СФ-56) [7] определяли содержание инулина, фруктозы и общего белка, поскольку уровень содержания белка служит показателем обмена азотсодержащих веществ в растении и в значительной мере влияет на качество пищевого сырья. Фруктозу определяли в водно-этанольном экстракте при 486 нм, инулин—в водном экстракте при 513 нм, а общий белок—в боратном буфере при 260 и 280 нм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как свидетельствуют данные, приведенные в таблице, опрыскивание растений раствором, содержащим боратный комплекс, существенно увеличивает уровень инулина и фруктозы в клубнях. Некоторое увеличение запасного вещества вызвала также обработка растений борной

кислотой и свободным лигандом. По-видимому, в метаболические процессы растения включаются не только бор, но и комплексон как дополнительный источник органического углерода. При этом в составе комплекса оба компонента испытуемого препарата оказываются для растения более доступными, чем каждый по отдельности. Характерное для топинамбура невысокое содержание общего белка практически не изменилось ни в одном из вариантов опыта.

В таблице представлены результаты статистической обработки анализов.

№ п/п	Состав раствора для обработки	Массовая доля w%		
		фруктоза	инулин	общий белок
1	H ₂ O	2,5±0,1	13,5±0,6	1,52±0,08
2	H ₃ BO ₃	2,4±0,1	16,2±0,6	1,46±0,09
3	В-ЭДДЯК	3,1±0,2	21,9±0,9	1,41±0,09
4	ЭДДЯК	2,7±0,1	16,1±0,5	1,49±0,07

Можно предполагать, что при внекорневом внесении боратного комплекса аминный азот лиганда некоторым образом усваивается надземной частью растений и, не попадая в состав полипептидов клубней, включается в процессы синтеза иных азотсодержащих метаболитов растения.

По результатам поставленного эксперимента можно сделать заключение о значительно более высокой биологической активности боратного комплекса ЭДДЯК по сравнению с некоординированным боратом и предположить возможность практического использования этого соединения как новой формы борного микроудобрения, увеличивающего содержание инулина в клубнях топинамбура.

Работа выполнена при поддержке гранта ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013гг. (Соглашение №14.В37.21.0653).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кочетков Н.К., Бочков А.Ф. и др. Химия углеводов. Фруктаны. М.1967. С.535.
2. Перковец М.В. // Пищевая промышленность. 2007.Т.6, №5. С.22.
3. Pool-Zobel В.L. // British Journ. of Nutrition. 2005., № 1. P.73.
4. Халяпина Я.М., Бугавин Н.Ю., Смирнова Т.И. // Физико-химия полимеров: Тверь, 2010. Вып. 16. С.192.
5. Смирнова Т.И., Ромась П.В., Барановский И.Н., Соколов М.А. // Физико-химия полимеров: Тверь, 2012. Вып. 18. С.209.
6. Смирнова Т.И., Никольский В.М., Кудряшова Л.В. и др. // Энергосбережение и водоподготовка. 2009. №1(57). С.61.
7. Коренман И.М. Фотометрический анализ: Методы определения органических соединений. М, 1975. С.205.

УДК 615.07; 543.42; 574.2

Ю.Г. Оленева¹, Н.В. Ильяшенко², Н.А. Соловьева¹, С.Д. Хижняк¹,
П.М. Пахомов¹

¹Тверской государственной университет

²Тверская государственная медицинская академия

ВОЗДЕЙСТВИЕ НЕКОТОРЫХ СОЛЕЙ НА ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ РЯСКИ МАЛОЙ

Методами Фурье-ИК спектроскопии, растровой электронной микроскопии (РЭМ) и рентгеновского микроанализа (РМА) изучено воздействие различных солей на химический состав Ряска малой. Модельный эксперимент показал, что Ряска малая обладает аккумулятивной способностью и это делает ее достаточно хорошим тестовым объектом для определения антропогенных химических нагрузок на водоем.

Химический состав и морфологические характеристики гидрофитов могут служить показателями, характеризующими состояние экосистемы. Наличие в водоеме органических поллютантов и тяжелых металлов определяется биомониторинговыми организмами, чувствительными к данным загрязнителям. Поскольку под действием антропогенного загрязнения в растениях-биоиндикаторах могут происходить изменения на химическом и анатомическом уровнях, то эффективными методами изучения этих изменений являются Фурье-ИК спектроскопия, растровая электронная микроскопия (РЭМ) и рентгеновский микроанализ (РМА) [1; 2]. Цель работы – изучение защитных свойств растений-биоиндикаторов в измененной среде (*L. minor*) с помощью этих методов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объект исследования – *Lemna minor* L. (Ряска малая). Исследуемый вид (гидрофит) встречается в Тверском регионе в стоячих, медленно текущих водах, прудах, речных заводях, старицах и способен произрастать как в чистых, так и загрязненных местах обитания [3]. В модельном эксперименте было исследовано влияние солей тяжелых металлов (Hg_2SO_4 , NiSO_4) и солей аммония ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4NO_3) на природную популяцию растений-гидрофитов из фоновой зоны – Ряска малая. Для модельного эксперимента была выбрана природная популяция растений-гидрофитов из фоновой зоны.

В лабораторных условиях при комнатной температуре растения были помещены в емкости с раствором солей тяжелых металлов (Hg_2SO_4 , NiSO_4) и солей аммония ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4NO_3) с концентрацией 0,5% для ряска по следующей схеме (табл. 1). Предварительно осуществлялся подбор концентрации солей, при которой исследуемые растения проявляли качества тест-организмов.

Таблица 1. Схема проведения модельного эксперимента

Загрязнитель	Ряска, № образца
NiSO₄	
1 неделя	3
3 неделя	4
Hg₂SO₄	
1 неделя	7
3 неделя	8
NH₄NO₃	
1 неделя	11
3 неделя	12
(NH₄)₂SO₄	
1 неделя	15
3 неделя	16

Для анализа образцы растений отбирались еженедельно в течение трех недель, промывались и просушивались при $T=30-40$ °С. Запись ИК спектров осуществлялась на спектрометре «Equinox 55» («Bruker»).

Исследование элементного состава образцов методом рентгеновского микроанализа (РМА) проводилось на приставке «INCA Energy350 X-Max 20» фирмы «OXFORD INSTRUMENTS» (Великобритания) – система энергодисперсионного микроанализа для электронной микроскопии и микрорентгеноспектрального анализа. Система микроанализа INCA Energy SEM обеспечивает качественный и количественный элементный анализ образцов. Образцы высушенных растений (30–40 С°) для РМА фиксировали на углеродном скотче. В работе была использована также установка для напыления образцов JEOL JFC-1600 (Япония). Элементный анализ проводился при увеличении в 500 раз на поверхности площадью около 1 мкм³ [4; 5].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

ИК спектральный анализ

На рис. 1 представлены ИК спектры образцов ряски для модельного эксперимента при воздействии различных солей (Hg₂SO₄, NiSO₄, (NH₄)₂SO₄, NH₄NO₃). Было установлено, что основные изменения в спектрах образцов, связанных с воздействием тяжелых металлов, проявляются в области низкочастотных колебаний: 655, 619, 601 и 576 см⁻¹ (под действием Hg₂SO₄) и 619 см⁻¹ (под действием NiSO₄) (рис.1).

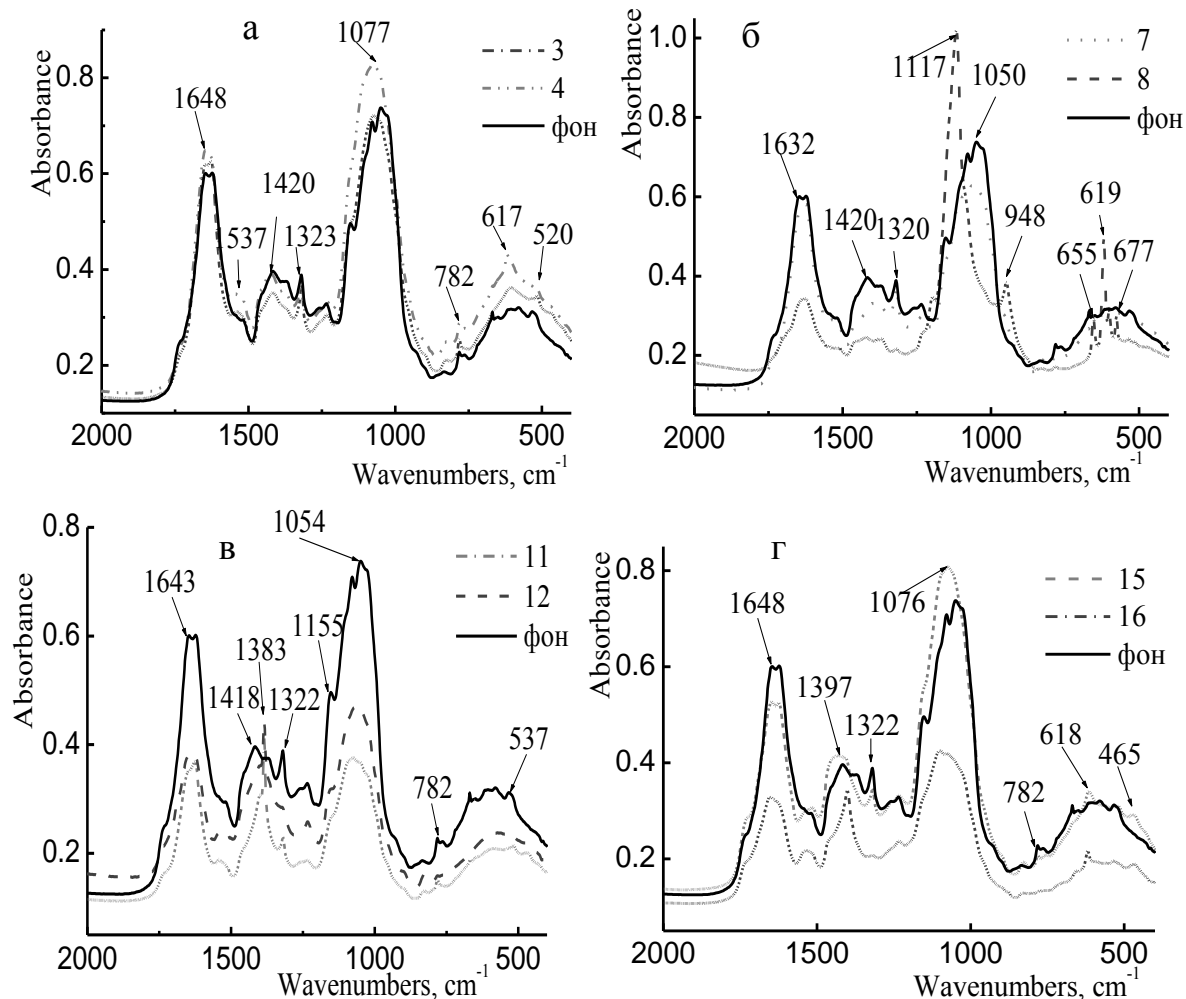


Рис. 1. ИК спектры образцов *ряски*, испытавших воздействие различных солей: NiSO_4 (а), Hg_2SO_4 (б), NH_4NO_3 (в), $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (г)

Таблица 2. Полосы поглощения в ИК-спектрах образцов растений [2; 6; 7]

Частота, cm^{-1}	Интерпретация полос поглощения
~1653-1619	Колебания Амид I ($\nu_{\text{C=O}}$)
~1540-1533	Колебания Амид II ($\nu_{\text{O-C-N}}$)
~1450-1440	Деформационные колебания групп CH_2 и N-H ($\delta_{\text{CH}_2}, \delta_{\text{N-H}}$)
~1423	Деформационные колебания групп CH_2 и OH , ($\delta_{\text{CH}_2}, \delta_{\text{OH}}$)
~1385	Симметричные валентные колебания группы алкилнитратов ($\nu_{\text{s-O-NO}_2}$)
~1370-1360	Деформационные колебания групп $\delta(\text{OH})$, (ν_{COO})
~1318	Ассиметричные валентные колебания группы сульфонов, (ν_{ASO_2})
~1153	Ассиметричные валентные C-O-C , ($\nu_{\text{C-O-C}}$)
~1100-1060	Валентные колебания групп ($\nu_{\text{C-O}}$), (ν_{ASCOC})
~1025	Валентные колебания группы OH , (ν_{OH})

~871	Колебания группы сульфатов (RO) ₂ SO ₂
~781-768	Деформационные колебания сульфогруппы, R-SO ₂ -R (δ_{SO_2}), сульфоны
~712	Валентные колебания группы (v _{C-S-C})
~669	Деформационные колебания сульфогруппы, R-SO ₂ -R (δ_{SO_2}), сульфоны
~528-518	Деформационные колебания сульфогруппы, R-SO ₂ -R (δ_{SO_2}), сульфоны

В модельном эксперименте были использованы сульфатсодержащие соли, влияние которых на растения также было обнаружено в ИК спектрах образцов *L. minor* для характеристических полос с частотой $\sim 1321 \text{ см}^{-1}$ (ν_{aSO_2}), $\sim 948 \text{ см}^{-1}$. Кроме того, обнаружены изменения и в интенсивности полосы на частоте 778 см^{-1} (сульфогруппы, δ_{SO_2}) (табл. 2). Такие изменения свидетельствует об интенсивном поглощении растением серосодержащих соединений. Интенсивность полосы поглощения с частотой 1384 см^{-1} (ν_{s-O-NO_2}) для образцов, испытавших воздействие NH_4NO_3 , увеличивается с временем экспозиции (рис. 1). Данная особенность может быть связана с тем, что азот является необходимым биогенным элементом и поступает в клетки растения посредством диффузии в большом количестве.

Методы РЭМ и РМА. Образцы ряски модельного эксперимента, испытавшие воздействие различных солей (Hg_2SO_4 , $NiSO_4$, $(NH_4)_2SO_4$, NH_4NO_3), были изучены методами РЭМ и РМА.

С помощью РЭМ и РМА на поверхности листочков ряски обнаружены конкреции солей тяжелых металлов Hg_2SO_4 , $NiSO_4$. В спектрах образцов (4,8), обработанных солями тяжелых металлов Hg_2SO_4 и $NiSO_4$ имеются пики соответствующих металлов, их концентрация увеличивается с временем экспозиции. Это объясняется тем, что важнейшим селективным барьером, препятствующим проникновению металлов в клетку, служат плазмалемма и клеточная стенка. Однако при поступлении металлов внутрь клетки запускаются механизмы внутриклеточной детоксикации. Поскольку воздействие на растения оказывали с помощью солей сульфатов, согласно рентгеновским спектрам произошло увеличение содержания серы в растениях.

На рис.2 изображены микрофотографии и рентгеновские спектры образцов листьев ряски при различных увеличениях: 4 – (3 недели – 0,5% $NiSO_4$), 8 (3 недели 0,5% Hg_2SO_4).

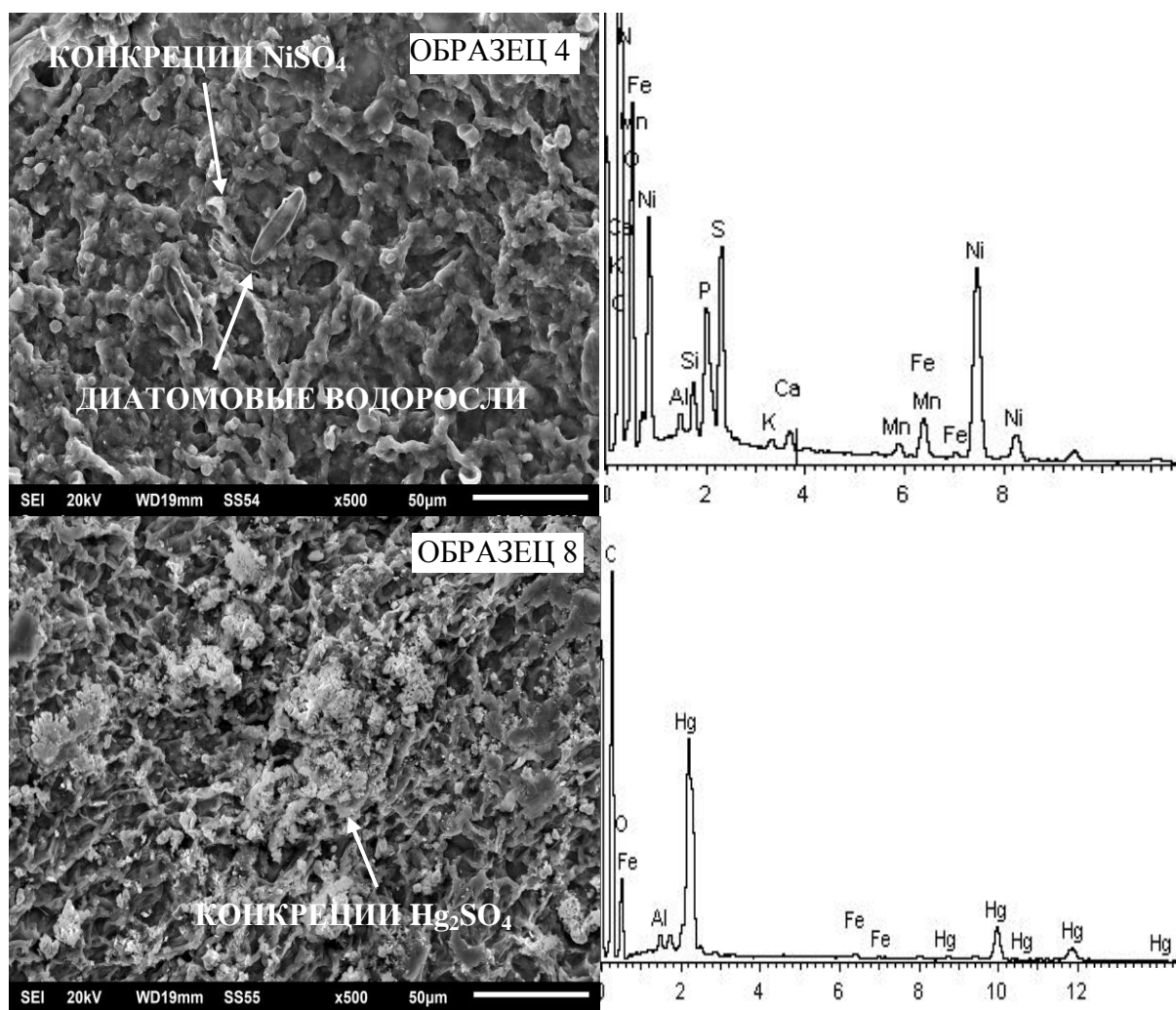


Рис. 2. Электронные микрофотографии, рентгеновские спектры образцов листьев ряски модельного эксперимента: 4 (3 недели – 0,5% NiSO_4) ($\times 500$), 8^о (3^о недели^о – 0,5% Hg_2SO_4) ($\times 500$)

С помощью РЭМ и РМА на поверхности листочков ряски обнаружены конкреции солей тяжелых металлов Hg_2SO_4 , NiSO_4 . В спектрах образцов (4, 8) обработанными солями тяжелых металлов Hg_2SO_4 и NiSO_4 имеются пики соответствующих металлов, их концентрация увеличивается со временем экспозиции (табл. 3.). Это объясняется тем, что важнейшим селективным барьером, препятствующим проникновению металлов в клетку, служат плазмалемма и клеточная стенка. Однако при поступлении металлов внутрь клетки запускаются механизмы внутриклеточной детоксикации. Поскольку воздействие на растения оказывали с помощью солей сульфатов, согласно рентгеновским спектрам произошло увеличение содержания серы в растениях.

При воздействии солей аммония на поверхности эпителия также образуются кристаллы и конкреции, что, видимо, связано с барьерной функцией клеточной стенки, а также с необходимостью для гидрофитов соединений азота, являющегося макроэлементом растений.

Таблица 3. Элементный химический состав образцов *L. Minor*

Образец	Соль	Химический элемент	C	N	O	Al	P	S	K	Hg	Ni	Cu	Ca	Si	Fe	Итого
4	NISO ₄	Вес, %	54.80	4.43	22.68	0.19	1.06	1.92	0.11	-	12.51	-	0.30	0.47	1.53	100
8	HG ₂ SO ₄		57.22	-	18.23	0.46	-	-	-	23.62	-	-	-	-	0.48	100

Все вышеперечисленные реакции в условиях загрязнения тяжелыми металлами следует рассматривать как защитно-приспособительные механизмы клетки к избыточному количеству металлов и солей аммония. Данные эксперимента показали, что ряска обладает аккумулятивными способностями к ионам тяжелых металлов, азот- и серосодержащим поллютантам.

Таким образом, с помощью методов Фурье-ИК спектроскопии, РЭМ и РМА удалось доказать способность высших водных растений активно реагировать на изменение химического состава воды с ростом интенсивности полос поглощения, связанных с загрязняющими веществами. Материалы исследования позволяют рекомендовать данные методы к эффективному использованию в целях биомониторинга загрязненных водных объектов.

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.»), государственный контракт № _____ / _____.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Биохимия фенольных соединений под редакцией Харборна. М., 1968.
2. Socrates G. Infrared characteristic group frequencies. Tables and Charts. London, 1994.
3. Садчиков А.П., Кудряшов М.А. Гидробиотика: Прибрежно-водная растительность: учеб. пособие для студ. высш. учеб. заведений. М., 2005.
4. Sample preparation for SEM of plants surfaces // Materials today, Electron microscopy special issue. 2009. V. 12. P. 43.
5. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ: в 2 кн. М., 1984. Кн.1.
6. Duraees N., Bobos I., Ferreira Da Silva E. // Portugal Mineralogical Magazine. 2008. V. 72(1). P. 405–409.
7. Ilyashenko N.V., Khizhnyak S.D., Pakhomov P.M. // International Conference «Renewable Wood and Plant Resources: Chemistry, Technology, Pharmacology, Medicine» Book of abstracts, June 21–24, 2011. Saint-Petersburg, 2011. P. 265–266.

УДК 541.8

М.А. Феофанова, Е.В. Журавлев, В.В. Новикова, М.И. Скобин,
Т.В. Крюков

Тверской государственный университет

ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКИХ РАВНОВЕСИЙ В РАСТВОРЕ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ГЕПАРИНА-АМПИЦИЛЛИНА- Ca^{2+}

Методами pH-метрии и математического моделирования исследовано взаимодействие высокомолекулярного гепарина с ампициллином и ионами Ca^{2+} в водном растворе при 37°C на фоне 0.15 M NaCl . Обнаружено образование комплексных форм различного состава и устойчивости. Определены константы устойчивости комплексов.

Гепарин – биологический полимер, антикоагулянт прямого действия, который вырабатывается в организме человека и животного. Сегодня его успешно применяют не только в комплексной терапии, связанной с сердечно-сосудистыми заболеваниями, но и при лечении гнойно-воспалительных процессов, требующих применения антибиотиков [1–5]. В результате совместного применения, с одной стороны, возможно усиление действия обоих компонентов, вплоть до появления токсического эффекта, а с другой – ослабление эффекта комбинации вплоть до полного терапевтического обесценивания.

Оценка антикоагулянтной активности гепарина – это оценка снижения равновесной концентрации иона Ca^{2+} , участника реакций коагулянта крови из-за образования комплекса Ca^{2+} с гепарином. Цель работы – исследование кислотно-основных равновесий в системе с участием иона Ca^{2+} , гепарина и ампициллина-антибиотика β -лактаминового класса, выявление образующихся комплексных форм.

В работе использовался высокомолекулярный гепарин, трижды сульфатированное мономерное звено которого представляет собой дисахарид, имеющий обозначение уроновая кислота (2S) –(1 → 4)- D – глюкозамин – GlcNS(6S) и составляющее 68% всех дисахаридов. Усредненная молекулярная масса дисахаридов составляет 610.8 атомных единиц (1 ЕД гепарина = 0.0077 мг гепарина). За базисный термодинамический компонент раствора принималась концентрация аниона трижды сульфатированного мономерного звена гепарина Hep^{4-} :

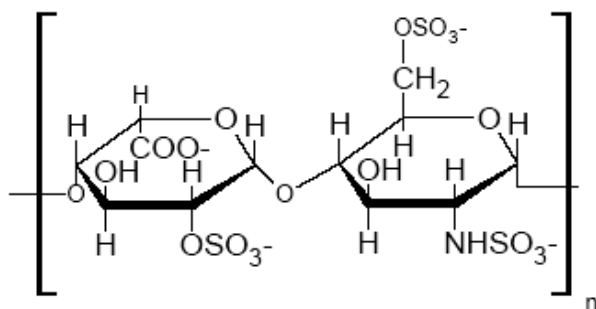


Рис. 1. Структурная формула мономерного дисахаридного звена гепарина состава 4-L-IdoA2S- α -4-D-GlcNS,6S- α -1

Ампициллин – антибиотик группы полусинтетических пенициллинов широкого спектра действия. Пеницилинами называют группу природных и полусинтетических антибиотиков, молекулы которых соответствуют общей структурной формуле.

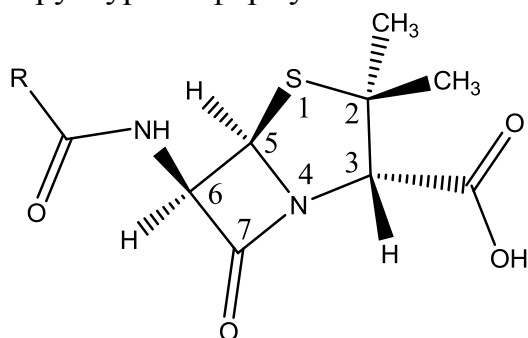


Рис.2. Структурная формула молекул пенициллинов

Молекулы всех пенициллинов содержат четырехчленный бета-лактамыный цикл, вследствие чего эти соединения относят к классу бета-лактамыных антибиотиков. К этому классу относят также монобактамы, клавамамы, пенемы, оксапенемы, карбапенемы, цефамицины, оксацефемы и карцефемы, однако они не нашли пока такого широкого применения в медицинской практике, как пенициллины.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследование проводили с использованием в качестве источника гепарина раствор его тетранатриевой соли, упакованной во флаконы по 5 мл с концентрацией 5000 ЕД в одном мл (1 ЕД соответствует 0.0077 мг гепарина). Производитель – «Московский эндокринный завод». Квалификация препарата натриевой соли ампициллина соответствовала «ч.д.а.» (производство ОАО «Биохимик»). Раствор хлорида кальция готовили растворением навески соли в бидистилляте с последующей стандартизацией при помощи комплексонометрического титрования. Квалификация исходных препаратов соли кальция – «ч.д.а.». Раствор соляной кислоты готовили из фиксанала и стандартизировали по тетраборнокислому натрию.

При исследовании взаимодействий кальция, гепарина и ампициллина аликвоты растворов исходных компонентов помещали в мерную колбу на 100 мл, добавляли 1.50 М раствора хлорида натрия для поддержания постоянной ионной силы и доводили водой до метки. Содержимое колбы термостатировалось 30 мин в ультратермостате UTU-2/77 при 37°C. Заданная температура поддерживалась с точностью до 0.1 °С.

Измерения рН при рН-потенциометрическом титровании проводили с помощью цифрового иономера марки «Аквилон рН410» с точностью измерения величин рН 0.01, а также комбинированного электрода марки «Аквилон ЭСЛК-01.7». Калибровку иономера в режиме измерения величин рН проводили по стандартным буферным растворам со значениями рН, равными 1.65 и 9.18, делая поправку на температуру 37 °С. Содержимое колбы переносили в термостатированную ячейку и титровали из микробюретки стандартным раствором соляной кислоты.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Проведение экспериментов в среде разбавленного физиологического раствора с постоянной ионной силой 0.15 М NaCl и концентрациях компонентов в концентрационной шкале 10^{-m} ($m \geq 3$) позволяет

элиминировать как гидратацию комплексов, не вносящую значимого вклада в структуру воды, так и электростатические взаимодействия ионов исследуемых электролитов, перекрываемые потенциалом сильного фонового электролита 0.15 М NaCl в соответствии с принципом Бренстеда о постоянстве ионной среды.

Исследованию системы $\text{CaCl}_2 - \text{Na}_4\text{Hep} - \text{NaAmp} - \text{H}_2\text{O} - \text{NaCl}$ предшествовало изучение химических равновесий во всех составляющих подсистемах по независимым данным рН-метрии этих подсистем. Кислотно-основные свойства гепарина и его взаимодействие с ионами кальция в среде физиологического раствора изучены в [6]. Данные по кислотно-основным свойствам ампициллина представлены в работе [7].

Исследованы химические свойства равновесия в подсистемах: NaAmp-NaCl-H₂O, Na₄Hep – NaAmp – NaCl – H₂O. На рис. 3 представлены кривые рН-метрического титрования водных растворов NaAmp-NaCl-H₂O и Na₄Hep – NaAmp – NaCl – H₂O.

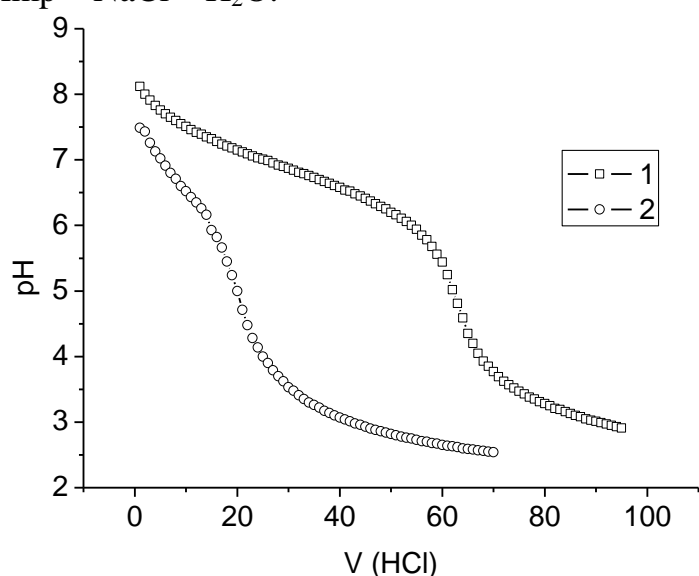


Рис.3. Кривые рН-метрического титрования водных растворов NaAmp и NaAmp-Na₄Hep:
 1) NaAmp раствором 0.102 М HCl в присутствии 0.15 М NaCl и температуре 37 °С;
 2) NaAmp – Na₄Hep раствором 0.102 М HCl в присутствии 0.15 М NaCl и при температуре 37°С

Все расчеты моделей равновесий производились по разработанным алгоритмам, реализованным в универсальной компьютерной программе «New DALSFЕК» (КСМ Soft, 2000 г.). После обработки кривой титрования водного раствора NaAmp – NaCl – H₂O получена модель, включающая три протонированные формы: HAmp, H₂Amp⁺, H₃Amp²⁺. Рассчитанные оценки соответствующих констант протонирования совпадают с литературными данными[7]. Концентрационная диаграмма распределения протонированных форм ампициллина представлена на рис. 4, из которого следует доминирование HAmp формы во всем интервале рН.

Взаимодействие гепарина с ампициллином исследовано по данным рН-метрического титрования растворов Na₄Hep – NaAmp – H₂O – NaCl в интервале $2.3 \leq \text{pH} \leq 8.0$ при соотношении компонентов 1:1. Распределение молекулярных форм в растворе Na₂Hep-NaAmp-H₂O-NaCl представлено концентрационной диаграммой на рис. 5.

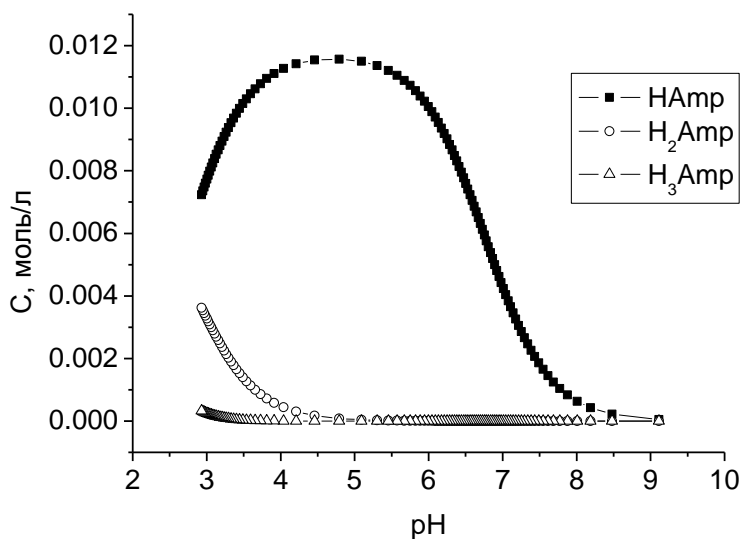


Рис. 4. Концентрационная диаграмма распределения комплексных форм в системе NaAmp – NaCl – H₂O в зависимости от pH в присутствии 0.15 М NaCl и при температуре 37°C

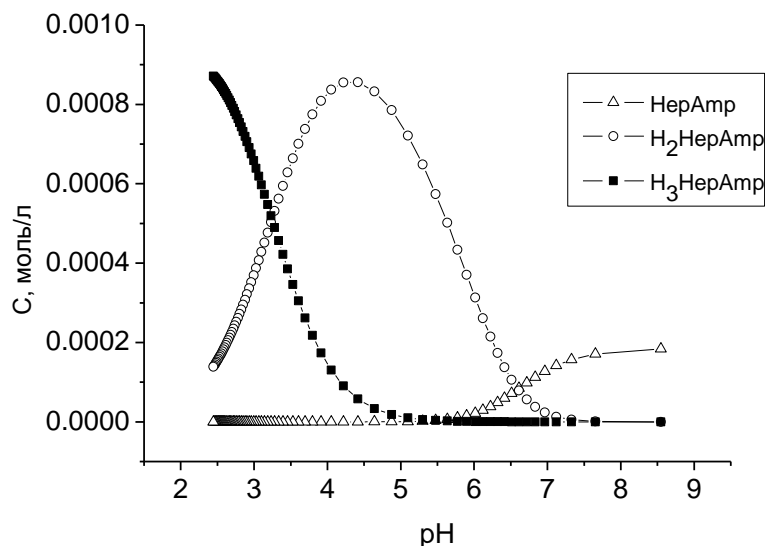


Рис. 5. Концентрационная диаграмма распределения комплексных форм в системе NaAmp – Na₄HA в зависимости от pH в присутствии 0.15 М NaCl и при температуре 37°C

В системе обнаружены протонированные комплексы состава H₂HAmp³⁻, H₃HAmp²⁻ и средний комплекс состава AmpHAmp⁵⁻, определены логарифмы констант образования комплексов. Как следует из диаграммы распределения, в широком интервале pH доминирует комплексная форма состава H₂HAmp³⁻.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Diane R. Romac, Timothy E. Albertson // Clinics in Chest Medicine. 1999. V. 20, № 5. P. 385–399.
2. Matthew E. Falagasa, Konstantinos Z. Vardakasa, Stavros Athanasioud // European Journal of Pharmacology. 2007. V. 557, № 2-3, P. 93–98.
3. Vercaigne L.M., Sitar D.S., Penner S.B., Bernstein K., Wang G.Q., Burczynski F.J. // Journal of Pharmacotherapy. 2000. V. 20, № 4. P. 394–399.
4. Panhotra B.R., Ali M Al-Arabi Al-Ghandi, Anil K. Saxena // Saudi Journal of Kidney Diseases and Transplantation. 2004. V. 15, № 1. P. 67–69.
5. Генюк В.Я., Пархисенко Ю.А. // Журнал Эндоскопическая хирургия. 2007, № 6, С. 36–38.
6. Карпунин Л.Е., Николаева Л.С., Мамонтов М.Н., Добрынина Н.А., Феофанова М.А. // Журнал неорганической химии. 2006. Т. 51, № 6. С. 979–985.
7. Алексеев В.Г. // Бионеорганическая химия пенициллинов и цефалоспоринов: монография. Тверь, 2009.

3. СИНТЕЗ И ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

УДК 541.124

С.В. Осадченко, Я.О. Межуев, Ю.В. Коршак, М.И. Штильман, И.В. Соловьева, И.С. Страхов

Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева

НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ ПРИМЕНЕНИЯ ПОЛИАНИЛИНА И КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ЕГО ОСНОВЕ

Рассмотрены некоторые наиболее интенсивно развивающиеся области применения полианилина и композиционных материалов на его основе.

Полианилин (ПАНи), будучи электропроводящим по природе, может быть использован для изготовления электропроводящих адгезивов, проводящих чернил, красок, антистатического текстиля и антистатических покрытий для материалов [1]. Так, сообщается о синтезе полианилина для изготовления электропроводящих адгезивов [2] с использованием различных допантов с их последующим диспергированием в эпоксидной смоле. Максимальная электрическая проводимость (10^{-1} См/см) была достигнута путем добавления 10 % допированного ПАНи в эпоксидную смолу. Особый интерес представляет промышленная электропроводящая краска, которая была получена на основе системы полианилин/додецилбензосульфокислота диспергированием в полиметилметакрилате, растворенном в органической среде [3]. Суспензия электропроводящего полимера загружается в струйный картридж и может осаждаться на различные субстраты, причем эта технология изготовления микроструктур для применения в микроэлектронике [4; 5] выгодно отличается быстротой и дешевизной. Также возможно получение волокон высокой электрической проводимости путем «мокрого» формования высокомолекулярного ПАНи [6]. В целом электропроводящие покрытия и композиционные электропроводящие материалы на основе полианилина обладают повышенными антистатическими свойствами [7; 8].

Известно, что вязкость дисперсий полианилина под действием электрического поля значительно возрастает. Это свойство позволяет получать электрореологические жидкости [9; 10], которые нашли применение, в электромеханических устройствах, включая шокотитатели и муфты благодаря их обратимому переходу между жидкостью и твердым веществом под действием электрического поля. Электрореологические жидкости главным образом изготавливаются, диспергированием электропроводящих частиц в силиконовом масле [9; 10]. Характеристики электрореологических жидкостей, изготовленных из полианилина и полиметилметакрилата, могут быть улучшены путем увеличения ядра получаемых частиц. Сообщается о синтезе гибридных электропроводящих частиц ПАНи-диоксид титана, которые также с успехом применяются для изготовления электрореологических жидкостей [11].

Способность ПАНи изменять электропроводность и цвет под действием кислот, щелочей и некоторых нейтральных газов или жидкостей находит свое применение для изготовления сенсоров, детекторов и индикаторов [12–14]. Так, Баи и сотр. изготовили простейшее сенсорное устройство на основе композиционной пленки из сополимера полианилина и полипиррола, которое показало низкий концентрационный предел обнаружения [12]. Композиционная пленка из эмеральдинового основания и ПВС, отлитого из раствора в N-метилпирролидоне, на зажатом электроде была использована для изготовления сенсора для обнаружения углекислого газа [15]. Также возможно определение уровня содержания витамина С по изменению поглощения полианилина в области 700 нм [16].

Морфология ПАНи изменяется в процессе протонирования-депротонирования и процессов окисления-восстановления. Благодаря этому свойству полианилин используется в области газоразделения, а также для изготовления мембран, пригодных для разделения незаряженных растворенных веществ [17–22]. Скорость проникания и селективность по газовым смесям на мембранах из ПАНи, как было показано, зависят от степени его допирования. Коэффициенты проникания газов уменьшаются с увеличением уровня допирования, в то время как селективности возрастают [18].

ПАНи успешно используется при изготовлении ионно-обменных мембран ввиду его способности транспортировать ионы [23; 24]. Полианилин обладает высокой диэлектрической проницаемостью, что позволяет изготавливать конденсаторы и устройства для хранения энергии [25] на его основе. ПАНи имеет высокую емкость по поглощению рассеянного электромагнитного излучения микроволнового и миллиметрового диапазона благодаря изменению его диэлектрической постоянной. Это делает полианилин потенциальным материалом для экранирования электромагнитного излучения [26–28], однако его применение в этой области сдерживается низкими механическими характеристиками пленок чистого ПАНи. Вместе с тем использование композиционных материалов на основе полианилина позволяет устранить этот недостаток [26]. Благодаря отклику на электромагнитное поле в оптическом режиме ПАНи может выступать и как среда для стирания оптической информации в нелинейной оптике [29–32].

Полианилин способен индуцированно изменять молекулярный размер. Цепи ПАНи деконтрактируют в присутствии допантов и обратимо контрактируют после дедопирования, что может находить применение в изготовлении приводов. Полианилин – электропроводный полимер; он деформируется под действием пульсационных токов, что обозначило перспективы его использования для создания электрохимических приводов, в том числе и искусственных мускулов [33; 34].

ПАНи обладает способностью аккумулировать и трансформировать энергию, следовательно, может запоминать (стирать) информацию. Последнее свойство позволяет использовать полианилин в качестве электрода в

перезаряжаемых батареях, в электрохромных дисплеях и транзисторах [35; 36]. Хотя ПАНИ может выступать как катод (лейкоэмеральдин, эмеральдин), так и анод (пернигранилин), в настоящее время он более исследован как катод. Перезаряжаемая батарея на основе эмеральдиновым основания в роли катода была изготовлена МакДиармитом. Эта батарея показала емкость 148 А*ч/кг, плотность энергии около 340 Вт*ч/кг, кулоновское восстановление > 98 %, хорошую способность работы в рециклах и продолжительную работу [35].

Окислительно-восстановительная активность полианилина позволяет получать покрытия на его основе, которые защищают поверхности стали, меди и железа от коррозии. Антикоррозионная активность полианилина связана с пассивацией им поверхности ряда металлов [37; 38] благодаря протеканию процессов переноса электрона от поверхности металла. Также сообщается о каталитической активности полианилина [39; 40], что неудивительно, если учитывать его полупроводниковую природу.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Roth S., Graupner W. // *Synth Met*. 1993. V. 57. P. 3623–3631.
2. Hino T., Taniguchi S., Kuramoto N. // *J Polym Sci Part A: Polym Chem*. 2006-V. 44. P. 718–726.
3. Hosoda M., Hino T., Kuramoto N. // *Polym Int*. 2007. V. 56. P. 1448–1455.
4. Barros R.A., Martins C.R., // *Synth Met* 2005. V. 155. P. 35–38.
5. Yoshioka Y., Jabbour G.E. // *Synth Met* 2006. V.156. P.779–783.
6. Bowman D., Mattes B.R. // *Synth Met* 2005. V.154. P. 29–32.
7. Bunten M.J. // Kroschwitz J.I. Executive editor. *Encyclopedia of polymer science and engineering*. New York; V.17. P. 329–76.
8. Tauer K. // Texter J. (editor). *Reactions and synthesis in surfactant systems*. New York, 2001. P. 429–453.
9. Cho M.S., Cho Y.H., Choi H.J., Jhon M.S., *Synthesis*. Electrorheological characteristics of polyaniline-coated poly (methyl methacrylate) microsphere: size effect // *Langmuir*. 2003. V.19. P.5875–5881.
10. Lee I.S., Cho M.S., Choi H.J.. // *Polymer* 2005. V. 46. P. 1317–1321.
11. Lee I.S., Lee J.Y., Sung J.H., Choi H.J. // *Synth Met* 2005. V. 152. P. 173–176.
12. Bai H., Chen Q., Li C., Lu C., Shi G. // *Polymer* 2007. V. 48. P. 4015–4020.
13. Yan X.B., Han Z.J., Yang Y., Tay B.K. // *Sensor Actuator B* 2007. V. 123. P. 107–113.
14. Hosseini S.H., Entezami A. A. // *Polym Advan Technol* 2001.V. 12.P. 482–493.
15. Irimia-Vladu M., Fergus J.W. // *Synth Met* 2006.V. 156. P. 1401–1407.
16. Andreu Y., Marcos S., Castillo J.R., Galban J. // *Talanta* 2005. V. 65. P. 1045–1051.
17. Anderson M.R., Mattes B.R., Reiss H., Kaner R.B. // *Science* 1991. V. 252. P.1412–1415.
18. Kuwabata S, Martin C.R. // *J. Membrane Sci* 1994. V. 91. P. 1–12.
19. Pile D.L., Hillier A.C. // *J. Membrane Sci* 2002. V. 208. P. 119–131.
20. Schmidt V.M., Tegtmeier D., Heitbaum J. // *Adv. Mater*1992. V. 4. P. 428–431.
21. Spinks G.M., Shin S.R., Wallace G.G., Whitten P.G., Kim I.Y., Kim S.I., et al. // *Sensor Actuator B* 2007. V. 121. P. 616–621.
22. Smela E., Lu W., Mattes B.R. // *Synth. Met.* 2005.V. 151.P. 25–42.
23. Bidan G., Ehui B. // *J. Chem. Soc. Chem. Commun*. 1989. P. 1568–1570.
24. Doblhofer K., Armstrong R.D. // *Electrochim Acta* 1988. V. 33. P.453–460.
25. Lu J., Moon K.S., Kim B.K., Wong C.P. // *Polymer* 2007. V. 48. P. 1510–1516.
26. Bhadra S., Singha N.K., Khastgir D. // *Polym. Eng. Sci.* 2008. V. 48.P. 995–1006.

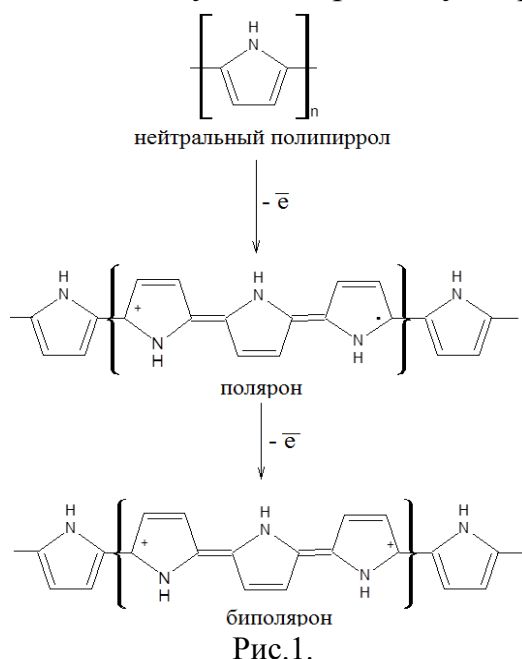
27. Epstein A.J., Joo J., Kohlman R.S., Du G., MacDiarmid A.G., Oh E.J., et al. // *Synth. Met.* 1994. V. 65. P. 149–157.
28. Joo J., Oh E.J., Min G., MacDiarmid A.G., Epstein A.J. // *Synth. Met.* 1995. V. 69. P. 251–254.
29. McCall R.P., Ginder J.M., Leng J.M., Coplin K.A., Ye H.J., Epstein A.J., et al. // *Synth. Met.* 1991. V. 41. P. 1329–1332.
30. Coplin K.A., Leng J.M., McCall R.P., Epstein A.J., Manohar S.K., Sun Y., et al. // *Synth. Met.* 1993. V. 55. P. 7–14.
31. Osaheni J.A., Jenekhe S.A., Vanherzeele H., Meth J.S., Sun Y., MacDiarmid A.G. // *J. Phys. Chem.* 1992. V. 96. P. 2830–2836.
32. Petrov D.V., Gomes A.S., Araujo C.B., Souza J.M., Azevedo W.M., Melo J.V., et al. // *Optics Lett.* 1995. V. 20. P. 554–556.
33. Herod T. E., Schlenoff J. B. *Chem. Mater.* 1993. V. 5. P. 951–955.
34. Kaneto K., Kaneko M., Min Y., MacDiarmid A.G. “Artificial muscle”: electromechanical actuators using polyaniline films. *Synth Met* 1995. V. 71. P. 2211–2212.
35. MacDiarmid A.G., Yang L.S., Huang W.S., Humphrey B.D. // *Synth. Met.* 1987. V. 18. P. 393–398.
36. Somasiri N.L.D., MacDiarmid A.G. // *J Appl Electrochem* 1988. V. 18. P. 92–95.
37. Troch-Nagels G., Winand R., Weymeersch A., Benard L. // *J Appl Electrochem* 1992. V. 22. P. 756–764.
38. Wessling B. // *Adv. Mater* 1994. V. 6. P. 225–228.
39. Hirao T., Higuchi M., Ikeda I., Ohshiro Y. // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1993. V. 1. P. 194–195.
40. Huang W.S., Angelopoulos M., White J.R., Park J.M. // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 1990. V. 189. P. 227–235.

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИПИРРОЛА

Рассмотрены некоторые химические превращения полипиррола, такие, как окисление цепи, окислительная деструкция и реакции обмена противоионами.

Полимераналогичные превращения полипиррола весьма мало исследованы, так как для получения соответствующих производных полипиррола предпочтительно не проведение протекающих гетерогенно реакций с участием самого полипиррола, а полимеризация соответствующих производных пиррола. Некоторые классы химических процессов с участием полипиррола рассмотрены ниже.

1. *Окислительно-восстановительные процессы, приводящие к допированию – дедопированию полипиррола, ответственному за его повышенную электрическую проводимость наиболее изучены [1].*



Окисление полипиррольной цепи протекает обыкновенно как в условиях его электрохимического, так и химического синтеза. Результатом переокисления цепи нейтрального полипиррола – появление в составе его цепи поляронов и биполяронов (рис. 1) [2–11].

2. *Окислительно-восстановительные процессы, приводящие к введению кислорода в цепь полипиррола.* Цепь допированного полипиррола неизменно содержит в своем составе кислород, что подтверждается данными рентгеновской фотоэмиссионной спектроскопии и элементного анализа [1]. В частности, в

работе [12] сообщается, что 17,9% атомов углерода несут гидроксильную группу, а 4,1% атомов углерода участвуют в образовании карбонильной группы. Согласно данным других авторов [13], окисленные звенья полипиррола содержат одновременно одну гидроксильную и одну карбонильную группу. В противоположность указанным сообщениям в работе предполагается, что кислород в полипиррольной цепи находится преимущественно в составе карбонильной функции [1]. Основные предполагаемые пути окисления полипиррола с введением кислородсодержащих функциональных групп иллюстрирует рис. 2.

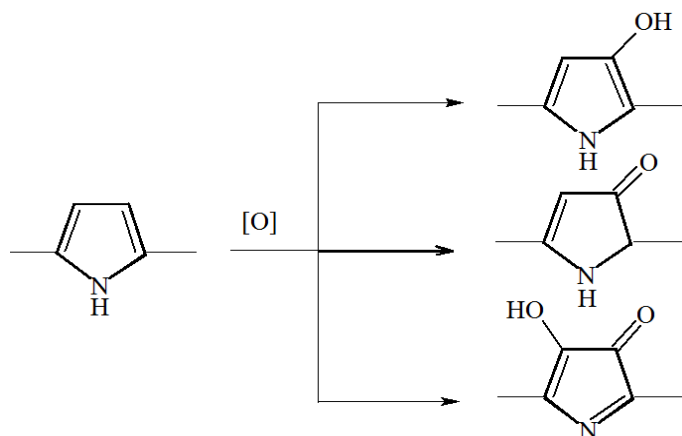


Рис.2.

Несмотря на то что механизм включения кислорода в полипиррольную цепь надежно не установлен и не вполне ясна форма его пребывания, возможно предположить существенную зависимость исхода переокисления полипиррольной цепи от условий, в которых проводилась окислительная полимеризация. Отмечается,

что переокисление цепи полипиррола с введением значительного количества кислорода способствует росту его электрической проводимости, достигая максимума при окислении четверти звеньев [14].

3. *Окислительная деструкция цепи полипиррола.* Если переокисление цепи полипиррола в условиях его синтеза приводит к введению в цепь карбонильных и гидроксильных групп, то длительное окисление полипиррола под действием сильных окислителей заканчивается образованием малеимида, что соответствует окислительной деструкции (рис. 3) [15].

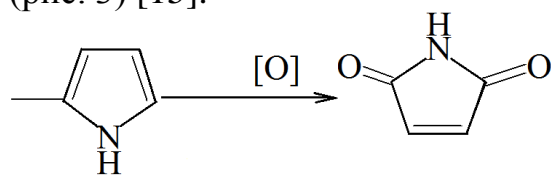


Рис. 3.

4. *Реакции обмена противоионов допированным полипирролом.* Допированный полипиррол способен вступать в реакции обмена противоионами [16–18] в соответствии с

рис. 4.

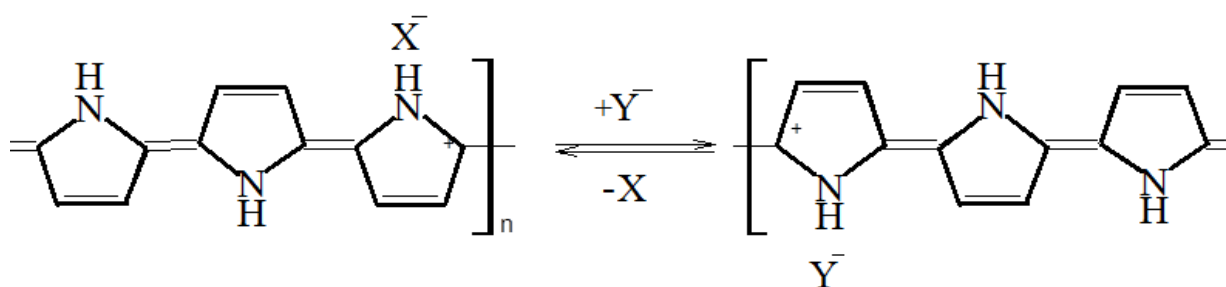


Рис. 4.

Положение равновесия ионного обмена существенно зависит от природы обменивающихся ионов и метода синтеза полипиррола [19; 20]. В табл. 1 приведены данные по селективности анионного обмена для хлорида и перхлората полипиррола (ППир), а также последовательность ионного обмена большинством обычных смол. Видно, что допированный полипиррол имеет отличные от обычных ионообменных смол ряды селективности [2].

Расстояние между плоскостями нейтрального (недопированного) полипиррола составляет 2.41 Å. Как было отмечено выше, анионы располагаются между плоскостями, в которых лежат цепи полипиррола. Тогда очевидно, что расстояние между плоскостями должно соответствовать геометрическому размеру противоиона допанта, с которым проводили синтез.

Таблица 1

Состав полимера	Последовательность обмена ионами
ППир/Cl ⁻	Br ⁻ > SCN ⁻ > SO ₄ ²⁻ > Γ > CrO ₄ ²⁻
ППир/ClO ₄ ⁻	SCN ⁻ > Br ⁻ > Γ > SO ₄ ²⁻ > CrO ₄ ²⁻
Обычные смолы	SO ₄ ²⁻ > Γ > CrO ₄ ²⁻ > Br ⁻ = SCN ⁻ > Cl ⁻

Например, хлорид-ион имеет малый радиус, что означает малое расстояние между соответствующими плоскостями в структуре полипиррола, полученного окислительной полимеризацией хлоридом железа (III). Такое небольшое межплоскостное расстояние затрудняет замещение аниона, находящегося внутри полимера, на гораздо больший анион из раствора. Это сказывается на процессе ионного обмена. Как видно, ряды селективности ионного обмена для допированного полипиррола находятся в соответствии с их ионными радиусами, приведенными в табл. 2 [2].

Таблица 2

Ионы	Cl ⁻	Br ⁻	Γ	SO ₄ ²⁻	ClO ₄ ⁻	CrO ₄ ²⁻
R (Å)	1.81	1.95	2.16	2.30	2.36	2.40

Наличие анионов допанта в составе полипиррола, а также возможность проведения ионного обмена позволяют получать ряд полипирролов с высокофункционализированными анионами [21–24]. Существует ряд работ, посвященных введению антител [25–28] и ферментов [29–33] в допированный полипиррол. Сообщается о возможности внедрения в полипиррол посредством ионного обмена комплексообразователей [34; 35], полинуклеотидов [36] и даже ДНК [37] с целью придания ему особых свойств.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Верницкая Т.В., О.Н. Ефимов // Успехи химии. 1997. Т.66, № 5. С. 489.
2. Brezoi D., J. Sci. Arts. 2010. №. 1 (12). P. 53.
3. Wallace G.G., Spinks G.M., Kane-Maguire L.A.P., Teasdale P.R.. Conductive electroactive polymers. CRC Press. 2003.
4. Bredas J.L. and Street G.B. // Acc. Chem. Res. 1985.V. 18. P. 309.
5. Furukawa Y., Tazawa S., Fuji, Y. Harada I. // Synth. Met. 1988. V. 24: P.329.
6. Huang Z., Wang P.C., Feng J., MacDiarmid A.G., Xia Y. and Whitesides G.M. // Synth. Met. 1997. V. 85. P. 1375.
7. Lee, J.Y., Kim, D.Y. and Kim, C.Y. // Synth. Met. 1995. V. 74. P.103.

8. Turco R., Giurgiu L.V., Ordean R., Grecu R. and Brie M. // *Synth. Met.* 2001. V. 119. P. 287.
9. Oh E.J., Jang K.S., Suh J.S., Kim H., Kim K.H., Yo C.H. and Joo J. // *Synth. Met.* 1997. V. 84: P. 147.
10. Jang K.S., Han S.S., Suh J.S. and Oh E.J. // *Synth. Met.* 2001. V. 119. P. 107.
11. Turco R., Graupner W., Filip C., Bot A., Brie M. and Grecu R. // *Adv. Mater.Opt. Electron.* 1999. V. 9. P. 157.
12. . Mansouri J., Burford R.P. // *Polymer* 1997. V.38. №24. P.6055.
13. Garfias-Garcia E., Romero-Romo M., Ramirez-Silva M.T., Morales J., Palomar-Pardave M. // *Int. J. Electrochem. Sci.* 2010. V. 5. P. 763.
14. *Handbook of conducting polymers.* Edited by H.S.Nalwa. New York. 1997.
15. Thieblemont J.C., Gabelle J.L., Planche M.F. // *Synth. Met.* 1994. V.66. №3. P.243.
16. John R. and Wallace G.G. // *J. Electroanal. Chem.* 1993. V. 354. P. 154.
17. Ge H. and Wallace G.G. // *React. Polym.* 1992. V. 18. P. 113.
18. Qian R. // *Makromol. Chem. Macromol. Symp.* 1990. V. 33. P. 327.
19. Reynolds J.R., Sundaresan N.S., Pomerantz M., Basaks S. and Baker C.K. // *J. Electroanal. Chem.* 1988. V. 256. P. 355.
20. Forsyth M., Smith M.E. // *Synth. Met.*, 1993. V. 55. P. 714.
21. Rhee H.W., Jean E.J., Kim J.S. and Kim C.Y. // *Synth. Met.* 1989. V. 28. P. 605.
22. Shimidzu T. In *Lower Dimensional Systems and Molecular Electronics.* / R.M. Metzger, , New York, 1991. P. 653.
23. Lewis T.W., Smyth M.R. and Wallace G.G. // *Analyst.* 1999. V. 99. P. 121.
24. Wallace G.G. and Kane-Maguire L.A.P. // *Adv. Materials.* 2002. V. 14. P. 953.
25. Wallace G.G., Maxwell K., Lewis T.W., Hodgson A.T. and Spencer M.J. // *J. Liq. Chrom.* 1990., V. 13(15). P. 3091.
26. Barnett D., Sadik O.A., John M.J. and Wallace G.G. // *Analyst.* 1994. V. 119. P. 1997.
27. Sadik O.A. and Van Emon J.M. // *Biosens. Bioelectronics.* 1996. V. 11. P. 1.
28. Bender S. and Sadik O.A. // *Env. Sci. Tech.* 1998.V. 32. P. 788.
29. . Foulds N.C. and Lowe C.R. // *Anal. Chem.* 1988.V. 60. P. 2473.
30. Couves L.D. and Porter S.J. // *Synth. Met.* 1989. V. 28. P. 761.
31. Adeljou S.B., Shaw S.J. and Wallace G.G. // *Anal. Chim.Acta.* 1997. V. 341. P. 155.
32. Compagnone D., Feclerici G. and Banister J.V. // *Electroanal.* 1995. V. 7. P. 1151.
33. Lu W., Zhou D. and Wallace G.G. // *Anal. Comm.* 1998. V. 35. P. 245.
34. Riley P.J. and Wallace G.G. // *J. Electroanal. Chem.* 1991. V. 3. P. 191.
35. Lin Y. and Wallace G.G. // *Anal. Chim.Acta.* 1992.V. 263. P. 71.
36. Saunders B.R., Fleming R.J. and Murray K.S. // *Chem. Matr.* 1995. V. 7. P. 1082.
37. Wang J. and Jiang M. // *Langmuir* 2000. V. 16. P. 2269.
38. Misoska V., Price W., Ralph S., Ogata N. and Wallace G.G. // *Synth. Met.* 2001. V. 123. P.:279.

УДК 541.124

Я.О. Межуев, Ю.В. Коршак, М.И. Штильман, С.В. Осадченко,
И.С. Страхов

Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева

О ВЛИЯНИИ СООТНОШЕНИЯ ОКИСЛИТЕЛЬ/МОНОМЕР В РЕАКЦИОННОЙ СИСТЕМЕ НА СООТНОШЕНИЕ ХИНОДИИМИННЫХ И АМИНОБЕНЗОЙНЫХ ФРАГМЕНТОВ В ЦЕПИ ПОИАНИЛИНА, ПОЛИ-(2-МЕТОКСИАНИЛИНА) И ПОЛИАНТРАНИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

Исследованы зависимости соотношения оптических плотностей полос поглощения хинондииминных и аминобензойных фрагментов полианилина, поли-(2-метоксианилина) и полиантраниловой кислоты в УФ-спектрах в зависимости от мольного соотношения мономера и окислителя в исходной реакционной смеси, показан рост восстановительной активности в ряду полиантраниловая кислота < полианилин < поли(2-метоксианилин).

Анилин и некоторые его производные способны вступать в окислительную полимеризацию под действием ряда окислителей, таких, как пероксидисульфат аммония, хлорид железа (III), перекись водорода и др. [1]. Вместе с тем образующиеся полимеры неизменно содержат в своей цепи аминобензойные и хинондииминные фрагменты [1].

Соотношение аминобензойных и хинондииминных фрагментов решающим образом зависит от соотношения мономера и окислителя в реакционной смеси, а также от температуры синтеза и длительности постполимеризационного периода. В соответствии с данными по кинетике окислительной полимеризации анилина увеличение температуры и длительности постполимеризационного периода приводит к накоплению хинондииминных фрагментов в полимерной цепи [2], что согласуется с экспериментально обнаруженным уменьшением выхода и молекулярной массы полимерных продуктов благодаря их окислительной деструкции.

Зависимость соотношения аминобензойных и хинондииминных фрагментов полимерной цепи от соотношения мономер/окислитель в реакционной смеси была получена методом УФ-спектроскопии. Аминобензойные фрагменты имеют максимум поглощения в области 250 нм, а хинондииминные фрагменты – около 450 нм, что позволяет по соотношению интенсивностей максимумов поглощения определять соотношение этих фрагментов в полимерной цепи. Зависимости соотношения оптических плотностей поглощения аминобензойных и хинондииминных фрагментов полимерной цепи от соотношения окислитель/мономер в исходной реакционной смеси представлены на рис.1. Соотношение аминобензойных и хинондииминных фрагментов измерялось по соотношению оптических плотностей максимумов поглощения, соответствующих аминобензойным и хинондииминным

фрагментам, поэтому сравнение относительных способностей полимеров к окислению только на основании абсолютных значений отношений оптических плотностей поглощения фрагментов не корректно ввиду их различных молярных коэффициентов поглощения для каждого из полимеров. Вместе с тем при сравнении относительной способности полимеров к окислению необходимо учитывать также и характер изменения соотношения оптических плотностей поглощения аминокбензойных и хинодииминных фрагментов с ростом мольного избытка окислителя в реакционной системе. Высокие значения отношений оптических плотностей хинодииминных и аминокбензойных фрагментов, а так же их относительно малое изменение при переходе от эквимолярного количества окислителя к его двукратному избытку свидетельствует о высокой склонности поли-(2-метоксианилина) к окислению так, что поли-(2-метоксианилин), полученный даже в присутствии эквимолярного количества окислителя по отношению к мономеру содержит значительное количество хинодииминных фрагментов, что препятствует его дальнейшему окислению с увеличением мольного избытка окислителя.

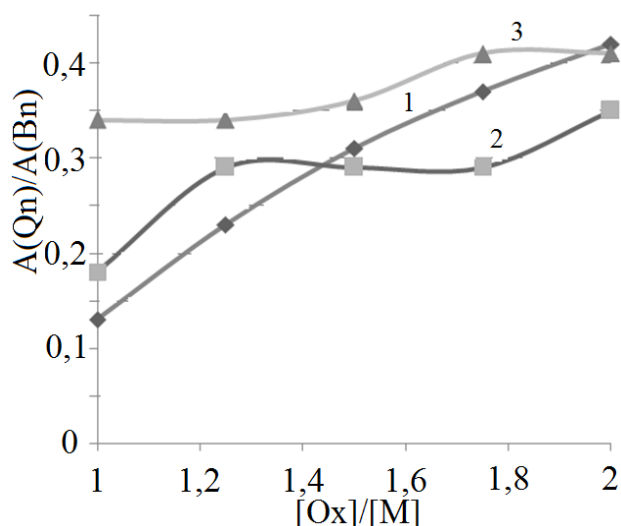


Рис. 1. Зависимость отношения оптических плотностей поглощения хинодииминных $A(Qn)$ и аминокбензойных $A(Bn)$ фрагментов полимерной цепи от соотношения окислителя и мономера в исходной реакционной системе: 1 – полианилин, 2 – полиантраниловая кислота, 3 – поли-(2-метоксианилин)

значительного количества не окисленных аминокбензойных фрагментов в составе ее цепи. Наличие плато на зависимостях соотношений оптических плотностей поглощения хинодииминных и аминокбензойных фрагментов от мольного отношения окислитель/мономер для поли-(2-метоксианилина) и полиантраниловой кислоты свидетельствует о снижении тенденции к

Полиантраниловая кислота также окисляется в избытке окислителя, однако малое содержание хинодииминных фрагментов в составе ее цепи при эквимолярном соотношении реагентов, способствует ее дальнейшему окислению с ростом относительной концентрации окислителя в реакционной среде. Малая склонность полиантраниловой кислоты к окислению благодаря присутствию электроноакцепторной карбоксильной группы проявляется в фактически постоянном содержании хинодииминных фрагментов полимерной цепи при увеличении мольного избытка окислителя от 1,25 до 1,75 с учетом наличия

окислению полимерной цепи с ростом содержания хинодииминных фрагментов в ее составе.

Содержание хинодииминных фрагментов в полимерной цепи полианилина растет практически линейно с увеличением мольного избытка окислителя по отношению к мономеру. Таким образом, поли-(2-метоксианилин) даже при эквимольном количестве окислителя в значительной степени окислен, что препятствует его дальнейшему окислению. Полиантралиловая кислота, напротив, в условиях эквимольного соотношения мономера и окислителя содержит малое количество хинодииминных фрагментов, что свидетельствует о потенциальной возможности ее окисления в избытке окислителя. Полианилин представляет «компромиссный» вариант между поведением поли-(2-метоксианилина), содержащим электронодонорную метоксигруппу, способствующую окислению и полиантралиловой кислотой, содержащей электроноакцепторную карбоксильную группу, препятствующую окислению полимерной цепи.

Таким образом, по способности претерпевать окисление аминокбензойных фрагментов до хинодииминных фрагментов ароматические полиамины располагаются в ряд: полиантралиловая кислота < полианилин < поли(2-метоксианилин), что согласуется с катион – радикальным механизмом окисления [3]. В этом же ряду уменьшается склонность полимеров к окислительной деструкции.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gospodinova N., Terlemezyan L. // Prog. Polymers. Sci. 1998. V.23. P.1443.
2. Межуев Я.О., Коршак Ю.В., Штильман М.И., Коледенков А.А., Устинова М.С. // Извест. высш. уч. зав. «Хим. и хим. технол.». 2011. Т. 54. № 2. С. 83.
3. Kobovashi N., Tamura H. // J. Electroanal. Chem. 1984. V. 161. P. 419.

СОРБЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ЛИМОННОГО ПЕКТИНА

Выделен пектин из лимона сорта «Ялонгоч» и на его основе получены полимерметаллокомплексы пектина с ионами металлов. Структурная организация и характеристики полученных полимерметаллокомплексов исследованы сорбционными методами.

Одним из важнейших физико-химических свойств, обуславливающих широкое применение пектиновых веществ, является сорбционная активность [1]. К наиболее характерным свойствам молекул пектинов относится их способность образовывать комплексы с ионами металлов [2].

Молекулы пектина наиболее эффективно образуют комплексы с катионами двухвалентных металлов. Среди них большой интерес представляют биогенные металлы – микроэлементы Cu^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , которые выполняют жизненноважные функции в организме человека, животных, растений и почвы.

Опыты показали, что в результате образования металлокомплексов изменяется взаимодействие пектина с водой, которое заметным образом проявляется в сорбционных свойствах. Из проведенных исследований видно, что сорбционная способность металлокомплексов пектина низкая и обусловлена увеличением плотности в результате образования данной структуры (табл. 1).

Таблица 1. Изменение сорбционной способности металлокомплексов пектина с различными катионами двухвалентных металлов

Образец	ПК + Mn^{2+}	ПК+ Cu^{2+}	ПК + Ni^{2+}	ПК+ Co^{2+}
Относительная влажность, %	Сорбция паров воды, %			
10	0,75	0,80	0,85	0,90
30	1,80	2,00	2,12	2,50
50	2,60	3,00	3,45	4,00
65	3,50	3,80	4,20	5,00
80	4,80	5,40	6,50	7,00
90	6,20	7,10	8,80	9,00
100	10,10	11,30	11,50	16,30

В зависимости от типа катиона металла возможно регулирование сорбционных свойств получаемых металлокомплексов пектина. Это очень важно для определения области практического применения, где необходимо проявление специальных функциональных свойств по сорбции с учетом их сорбционных характеристик, которые представлены в табл. 2. Здесь же видно повышенное значение сорбционных параметров,

особенно сорбционной емкости (X_m) и удельной поверхности ($S_{уд}$) для металлокомплексов пектина в следующем порядке: $Mn^{2+} < Cu^{2+} < Ni^{2+} < Co^{2+}$.

Таблица 2. Сорбционные характеристики металлокомплексов пектина ($a_{эТ}=37,5\%$) с катионами двухвалентных биогенных металлов

Параметры	ПК + Mn^{2+}	ПК+ Cu^{2+}	ПК + Ni^{2+}	ПК+ Co^{2+}
X_m , г/г	0,0165	0,0209	0,0259	0,0295
$S_{уд}$, м ² /г	52,343	73,508	90,512	103,692
w_o , см ³ /г	0,101	0,113	0,135	0,163
r_k , Å	30,2	30,7	31,1	31,4

Можно предположить, что снижение сорбционной способности и значений сорбционных параметров в зависимости от типа катионов обусловлено более эффективным сшиванием молекул пектина посредством данных ионов и в результате увеличением плотности полимерметаллокомплекса.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Голубев В.Н., Шелухина Н.П. Пектин: химия, технология, применение. М., 1995.
2. Максудова Ш.Д., Милушева Р.Ю., Холмуминов А.А., Рашидова С.Ш. // Химия природных соединений. 2010. № 5. С.576 – 579.

Я.О. Межуев, Ю.В. Коршак, М.И. Штильман, С.В. Осадченко, И.С. Страхов

Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ УСЛОВИЙ ПРОВЕДЕНИЯ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ НА ВЫХОД И МОЛЕКУЛЯРНУЮ МАССУ ПОИАНИЛИНА, ПОЛИ-(2-МЕТОКСИАНИЛИНА) И ПОЛИАНТРАНИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

Исследованы зависимости выхода полианилина, поли-(2-метоксианилина) и полиантраниловой кислоты и относительной вязкости их растворов в N-метилпирролидоне от соотношения мономера и окислителя в исходной реакционной смеси, длительности синтеза и температуры проведения синтеза.

В целях оптимизации синтеза полианилина, поли-(2-метоксианилина) и полиантраниловой кислоты были исследованы зависимости выхода соответствующих полимерных продуктов от соотношения мономера и окислителя в реакционной системе, длительности реакции, а также температуры. Для выявления влияния электронной природы заместителей на закономерности полимеризации ароматических аминов в качестве мономеров были выбраны антраниловая кислота и 2-метоксианилин, содержащие электроноакцепторный и электронодонорный заместители, а также анилин.

Выход полимерных продуктов при различных соотношениях мономера и окислителя в реакционной системе определялся по истечении 24 часов после начала реакции. Зависимости выхода полианилина, поли-(2-метоксианилина) и полиантраниловой кислоты от соотношения окислителя и мономера приведены на рис. 1.

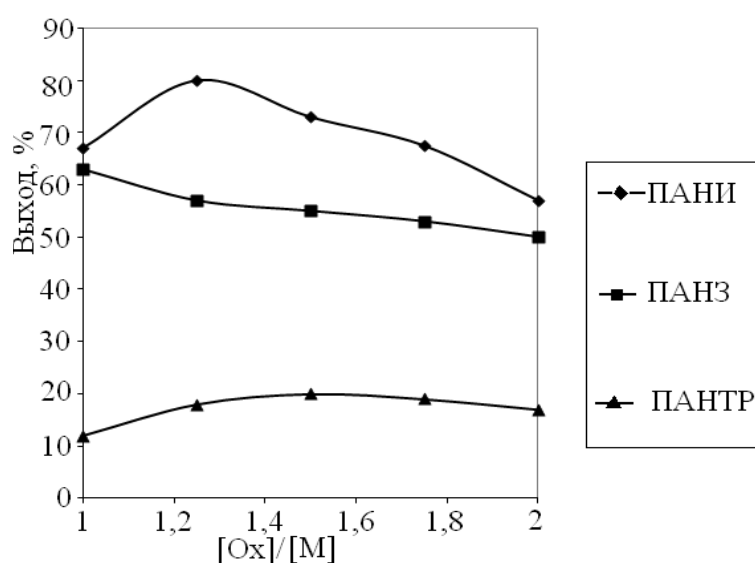
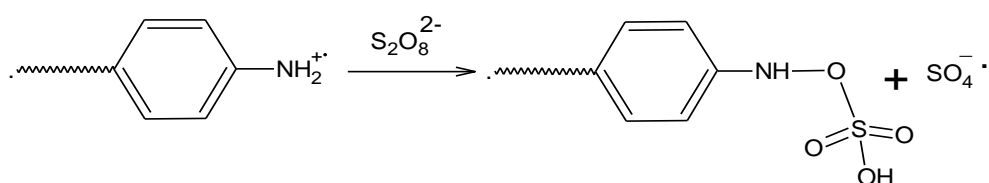


Рис.1. Зависимости выхода полианилина, поли-(2-метоксианилина) и полиантраниловой кислоты от соотношения окислителя и мономера через 24 часа после начала реакции (ПАН — полианилин, ПАНТ — полиантраниловая кислота, ПАНЗ — поли-(2-метоксианилин), $t = 25^{\circ}\text{C}$)

В случае окислительной полимеризации анилина максимальный выход достигается при мольном соотношении окислитель/мономер,

равном 1,25. Низкий выход полианилина в присутствии эквимольного количества окислителя связан с его расходом на окисление аминобензойных фрагментов до хинондииминных фрагментов. Снижение выхода полимерного продукта связано также с серией побочных реакций, в которые вступает пероксидисульфат аммония, что приводит к уменьшению его концентрации в реакционной системе и, как следствие, к эффективному избытку анилина, что, очевидно, способствует понижению выхода полимерного продукта. Наиболее значимой побочной реакцией пероксидисульфата аммония является его постепенное разложение с выделением кислорода: $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8 = (\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_7 + 1/2\text{O}_2$

Также не исключено взаимодействие катион-радикалов анилина и его олигомеров с пероксидисульфат-ионом (передача цепи на окислитель) по схеме



В избытке окислителя, напротив, наблюдается окислительная деструкция полимера, обуславливающая снижение выхода полимеров. Механизм окислительной деструкции полианилина включает образование катионных интермедиатов [1]. Так как карбокатионы стабилизируются электронодонорными заместителями и дестабилизируются электроноакцепторными, то следует ожидать увеличение склонности к окислительной деструкции при переходе от полиантралиновой кислоты к поли-(2-метоксианилину). Выход поли-(2-метоксианилина) меньше выхода полианилина для любых исследованных соотношений реагентов. Это обусловлено легкостью окислительной деструкции, сопровождающей процесс полимеризации поли-(2-метоксианилина), поэтому с ростом отношения окислитель/мономер выход поли-(2-метоксианилина) значительно уменьшается.

При полимеризации антралиновой кислоты выходы полимерного продукта малы, что связано с низкой активностью антралиновой кислоты в процессе полимеризации. Полиантралиновая кислота подвержена окислительной деструкции в наименьшей степени, что согласуется с электроноакцепторной природой карбоксильной группы.

Широко известно, что в постполимеризационный период выход продуктов окислительной полимеризации ароматических аминов снижается [2]. Выход полианилина при выдерживании реакционной смеси более 24 часов снижается. Выход поли-(2-метоксианилина) в постполимеризационном периоде снижается еще в большей степени, чем в случае полианилина, что также свидетельствует о его повышенной склонности к окислительной деструкции. Полиантралиновая кислота, напротив, обнаруживает медленное увеличение выхода во времени, причем по достижении его максимальной величины он незначительно

уменьшается при дальнейшем стоянии, что выявляет наименьшую склонность полиантрахилоновой кислоты к окислительной деструкции. Зависимости выхода полимеров от длительности выдерживания реакционной смеси представлены на рис. 2.

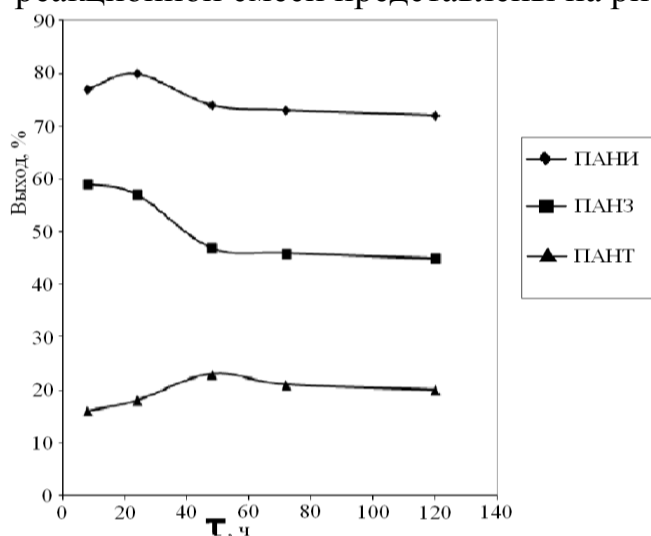


Рис.2. Зависимость выхода полианилина, поли-(2-метоксианилина) и полиантрахилоновой кислоты от длительности процесса ($[Ox]/[M] = 1,25, t = 25^{\circ}C$)

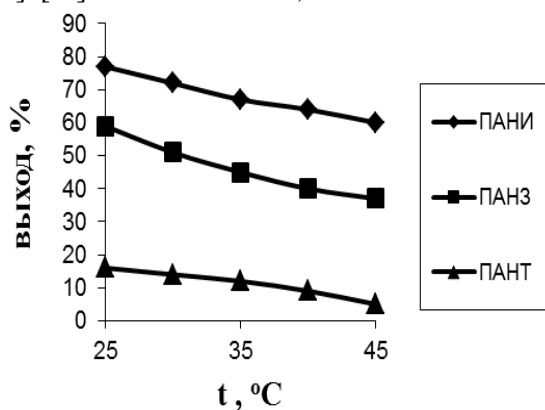


Рис.3. Зависимость выхода полианилина, поли-(2-метоксианилина) и полиантрахилоновой кислоты от температуры синтеза через 8 ч после начала реакции, $[Ox]/[M] = 1,25$

молекулярной массы полианилина и его производных методом ГПХ или светорассеянием затруднено.

Другой путь исследования зависимости молекулярной массы полианилина и его производных от различных факторов связан с применением вискозиметрии — относительного метода не позволяющего определять абсолютные значения молекулярных масс полимеров, но качественно отражающего изменение молекулярной массы в зависимости от условий синтеза. В настоящей работе исследовались вязкости растворов, полученных растворением 0.1 г полимера в 25 мл N-метилпирролидона. Использование

Увеличение температуры способствует увеличению скорости полимеризации, уменьшению молекулярной массы, образующихся полимерных продуктов, а также увеличению скорости окислительной деструкции полимеров, что обуславливает уменьшение выхода полимерных продуктов. Так, с ростом температуры реакционной системы выход всех исследованных полимеров уменьшался рис. 3.

Определение абсолютной молекулярной массы полианилина и его производных затруднено ввиду их обыкновенно низкой растворяемости и высокой степени ассоциации в растворах. Введение в раствор полианилина в N-метилпирролидоне хлорида лития [3] и триэтиламина способствует дезагрегации полимерных цепей, однако их полная дезагрегация даже в разбавленных растворах в присутствии избытка хлорида лития остается под сомнением. Поэтому определение

более концентрированных растворов полимеров ограничено низкой растворимостью полианилина и его производных.

Показано, что с ростом отношения окислитель/мономер в случае полимеризации анилина наблюдается почти линейная убыль относительной вязкости растворов, что свидетельствует об убыли молекулярной массы полианилина с ростом концентрации пероксидисульфата аммония. Молекулярная масса поли-(2-метоксианилина) снижается еще в большей степени с ростом концентрации окислителя в реакционной смеси. При его двукратном избытке продуктами реакции являются низкомолекулярные соединения. Вязкость растворов полиантралиновой кислоты зависит от соотношения окислителя и мономера лишь в малой степени, как показано на рис. 4.

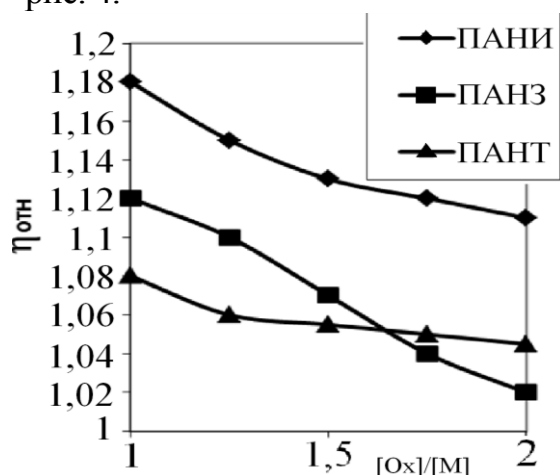


Рис 4. Зависимость относительной вязкости растворов полианилина, поли-(2-метоксианилина) и полиантралиновой кислоты в N-метилпирролидоне от соотношения концентраций мономера и окислителя через 24 ч после начала реакции, $t = 25^{\circ}\text{C}$

Снижение вязкости растворов полимеров с ростом соотношения окислитель/мономер связано с уменьшением молекулярной массы полимеров ввиду их окислительной деструкции. Так как способность к окислительной деструкции снижается при введении в полимерную цепь электроноакцепторных заместителей, то скорость окислительной деструкции убывает в ряду поли-(2-метоксианилин) > полианилин > полиантралиновая кислота, что находится в полном соответствии с зависимостями вязкости растворов полимеров в N-метилпирролидоне от соотношения мономер/окислитель в исходной реакционной смеси. Вязкость растворов полимеров в N-метилпирролидоне также убывает в течение постполимеризационного периода благодаря окислительной деструкции. Началу постполимеризационного периода соответствует время достижения максимальной молекулярной массы полимерного продукта, по достижении которого процесс окислительной деполимеризации (окислительной деструкции) преобладает над процессом окислительной полимеризации. Скорость убывания вязкости во времени наибольшая для поли-(2-метоксианилина), что обусловлено его повышенной склонностью к окислительной деструкции. Вязкость полиантралиновой кислоты, напротив, медленно убывает в постполимеризационном периоде, что также свидетельствует об его низкой склонности к окислительной деструкции (рис 5).

Наличие максимума на зависимости вязкости полианилина и полиантралиновой кислоты от времени обусловлено медленным увеличением молекулярной массы во времени по завершении основной фазы реакции, что

связано с относительно низкой активностью анилина и особенно антраниловой кислоты в окислительной полимеризации. Таким образом, время начала постполимеризационного периода определяется электронной природой мономера. Для электроноизбыточных ароматических аминов постполимеризационный период начинается раньше, чем для электронодефицитных, что связано с большей активностью первых в окислительной полимеризации.

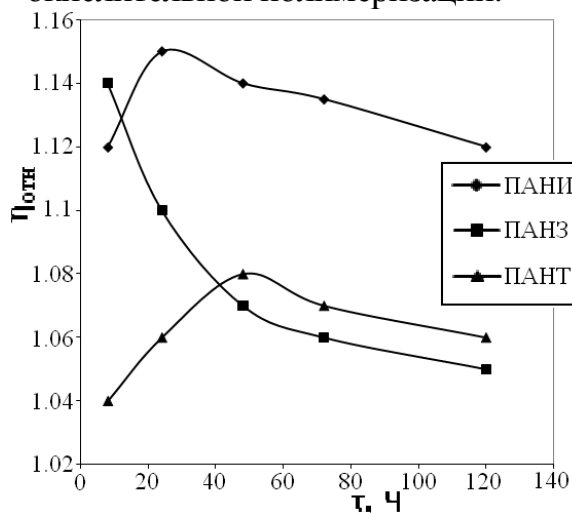


Рис. 5. Зависимость относительной вязкости растворов полианилина, поли(2-метоксианилина) и полиантраниловой кислоты в *N*-метилпирро-лидоне от длительности реакции ($[Ox]/[M] = 1,25$, $t = 25^{\circ}C$)

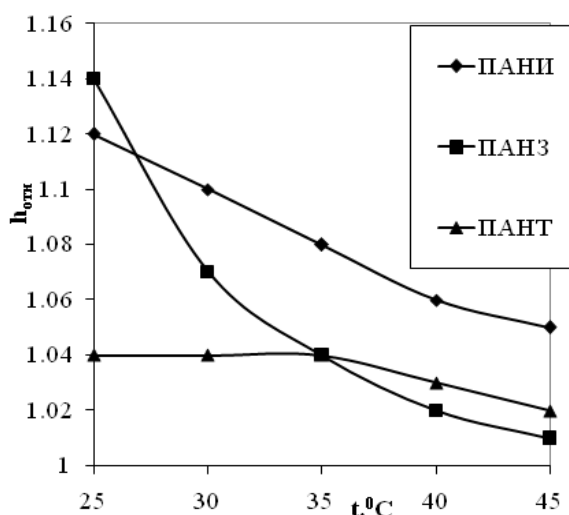


Рис. 6. Зависимость относительной вязкости растворов полианилина, поли(2-метоксианилина) и полиантраниловой кислоты в *N*-метилпирролидоне от температуры синтеза, $[Ox]/[M] = 1,25$

С ростом температуры синтеза относительная вязкость растворов всех трех исследованных полимеров также убывает ввиду уменьшения их молекулярной массы, благодаря увеличению скорости окислительной деструкции при повышении температуры (рис. 6).

Таким образом, зависимости выхода и относительной вязкости растворов полученных полимеров от длительности процесса, соотношения окислитель/мономер в исходной реакционной системе и температуры синтеза удовлетворительно объясняются соотношением активности мономеров в окислительной полимеризации и склонности соответствующих полимеров к окислительной деструкции. Чем активнее ароматический амин в окислительной полимеризации, тем больше склонность соответствующего полимера к окислительной деструкции.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kobovashi N., Tamura H. // J. Electroanal. Chem. 1984. V. 161. P. 419.
2. Gospodinova N., Terlemezyan L. // Prog. Polymers. Sci. 1998. V. 23. P. 1443.
3. Vilcnik M., Zigon M., Zupan M., Sebenik A. // Acta Chim. Slov. 1998. V. 45(2). P. 173 – 183.

А.П. Филиппов, Е.В. Беляева, А.В. Игнатъева, А.С. Красова, М.А. Симонова, Е.Б.Тарабукина, Д.М. Ильгач, Т.К. Мелешко, Н.Н. Богорад, А.В. Якиманский

ФГБУ Институт высокомолекулярных соединений РАН, г. Санкт-Петербург

СВОЙСТВА ПОЛИИМИДНОГО МАКРОИНИЦИАТОРА В РАСТВОРАХ В ХЛОРОФОРМЕ

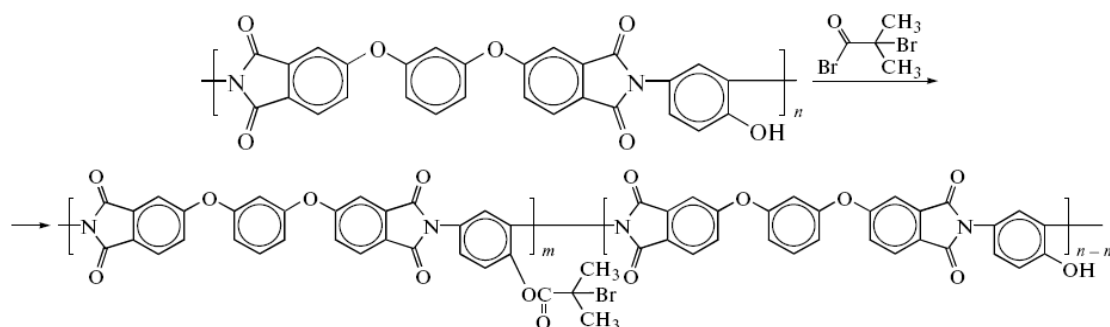
Методами статического и динамического рассеяния света и капиллярной визкозиметрии исследовано поведение в разбавленных растворах в хлороформе мультицентровых полиимидных макроинициаторов. Изученные образцы имеют высокую (близкую к единице) степень функционализации и различаются по молекулярной массе. Установлено, что вследствие взаимодействия гидроксильных групп макромолекул макроинициаторов в хлороформе формируются надмолекулярные структуры. Показано, что доля ассоциатов в растворе невелика, а их форма близка к сферической.

В работах [1; 2] исследованы конформационные и гидродинамические свойства молекулярных полимерных щеток, построенных из блоков, сильно различающихся по природе: полиимидный (ПИ) хребет и боковые полиметилметакрилатные (ПММА) цепи. Показано, что их поведение в растворах сильно зависит от длины ПММА цепей и густоты их прививки. В частности, привитые сополимеры с низкой степенью замещения ($z < 0.4$) и относительно низкомолекулярными ПММА формируют в хлороформе и этилацетате надмолекулярные структуры [2], что обусловлено взаимодействием основных цепей. Поэтому актуальным становится изучение свойств ПИ макроинициаторов, на основе которых синтезированы привитые ПИ-графт-ПММА сополимеры. Конформационные и гидродинамические свойства ПИ макроинициаторов исследованы в растворах в диметилформамиде (ДМФА) [3], который является для них термодинамически хорошим растворителем. Показано, что рассматриваемые полимеры являются типичными гибкоцепными полимерами с длиной сегмента Куна $A = (2 - 3)$ нм. В хлороформе ПИ макроинициаторы формируют надмолекулярные структуры, гидродинамические характеристики которых зависят от степени функционализации f [4]. При фиксированной молекулярной массе (ММ) полимера уменьшение f от 1 до 0.8 сопровождается увеличением размеров ассоциатов.

Цель настоящей работы – проследить влияние ММ на поведение в растворах ПИ макроинициатора с высокой, близкой к единице, степени функционализации.

Синтезированные образцы имели высокую степень функционализации $f = m/n > 0.95$ и различались по ММ [3]. Величину f определяли методом ^1H ЯМР-спектроскопии по соотношению интегральных интенсивностей сигналов ароматических протонов и сигналов метильных протонов 2-бром-изобутиратных групп [3; 5]. Точность измерения степени функционализации составляет около 5 %.

Макроинициаторы получали путем полимераналогичного превращения гидроксилсодержащих полиимидов под действием 2-бром-изобутироил-бромида в среде N-метилпирролидона в присутствии триэтиламина [5]



Свойства ПИ макроинициаторов в хлороформе (плотность $\rho_0 = 1.489 \text{ г/см}^3$, динамическая вязкость $\eta_0 = 0.57 \text{ сПз}$, показатель преломления $n_0 = 1.443$) изучались методами статического и динамического светорассеяния и капиллярной вискозиметрии при температуре 21°C . Светорассеяние исследовали на установке «Photocor» (длина волны света 632.8 нм). Измерения проводили при углах рассеяния в интервале от 45 до 135° . Корреляционную функцию интенсивности рассеянного света получали с помощью коррелятора «Photocor-FC» с числом каналов 288. Анализ автокорреляционной функции проводился методом кумулянтов и регуляризации. Средневесовые молекулярные массы M_w , радиусы инерции R_g и вторые вириальные коэффициенты A_2 определяли по методу двойной экстраполяции Зимма.

Молекулярно-массовые и гидродинамические характеристики ПИ макроинициаторов в растворах в хлороформе и ДМФА*

№	f	P	Растворитель	$[\eta]$, $\text{см}^3/\text{г}$	M_w $\times 10^{-3}$	R_g , нм	$R_{h-б}$, нм	$R_{h-м}$, нм
1	0.96	38	хлороформ	20	45	-	6.7 **	-
			ДМФА	20	24	-	4.4 **	-
2	0.97	90	хлороформ	38	340	35	7.1	55
			ДМФА	36	58	-	6.6 **	-
3	0.99	110	хлороформ	38	300	28	7.3	44
			ДМФА	44	69	-	7.6 **	-
4	0.94	120	хлороформ	37	400	38	8.1	51
			ДМФА	41	74	-	8.5 **	-

* Значения характеристик макроинициаторов, определенные в ДМФА, приводятся по данным работы [3].

** Значение R_h .

Отметим, что значения A_2 для растворов исследованных образцов в хлороформе лежат в интервале от 0.2×10^{-4} до $1.0 \times 10^{-4} \text{ см}^3 \text{ моль/г}^2$, что на порядок ниже чем в ДМФА [3]. Это отражает худшее термодинамическое качество хлороформа по сравнению с ДМФА. Характеристическую вязкость $[\eta]$ измеряли в капиллярном вискозиметре Оствальда, время стечения хлороформа составляло 116.1 с. При переходе от ДМФА к хлороформу значение константы Хаггинса k' для

каждого исследованного образца увеличивается в 1.3 – 2 раза, что также свидетельствует об изменении термодинамического качества растворов. Все растворы и растворители фильтровали через мембранные фильтры («Millipore», США–Франция) с диаметром пор 0.45 мкм.

Характеристики исследованных образцов в обоих растворителях приведены в таблице.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для образцов №2–4 методом динамического рассеяния света зафиксированы две моды (рисунок). Гидродинамические радиусы быстрой $R_{h-б}$ и медленной $R_{h-м}$ мод различаются в 4–5 раз. Количество «медленных» рассеивающих частиц в растворе невелико. Очень грубая оценка с использованием модели гауссова клубка показывает, что их доля не превышает 2 % (применение модели сферических частиц дает близкую величину). Тем не менее, именно эти «медленные» частицы определяют высокие значения ММ и радиусов инерции R_g , зафиксированные в растворах в хлороформе. Действительно, интенсивность рассеяния быстро увеличивается с ростом размеров частиц и большие рассеивающие объекты вносят основной вклад при усреднении в методе светорассеяния [6; 7].

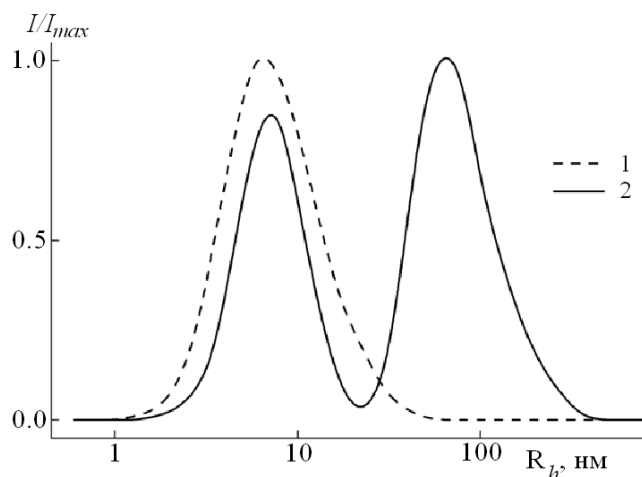


Рис.1. Зависимость относительной интенсивности I/I_{\max} рассеянного света от размера рассеивающих частиц R_h для растворов в хлороформе образцов № 1 при концентрации $c = 0.0057 \text{ г/см}^3$ (1) и № 4 при $c = 0.0036 \text{ г/см}^3$ (2). I - интенсивность рассеянного света и I_{\max} - максимальная интенсивность рассеянного света при данной концентрации

Как видно из таблицы, размеры $R_{h-б}$ быстрой моды в хлороформе практически совпадают с гидродинамическими радиусами R_h макромолекул макроинициаторов в ДМФА. Следовательно, можно заключить, что частицы, ответственные за быструю моду, являются изолированными макромолекулами ПИ макроинициатора. Большие частицы – это надмолекулярные структуры, формирующиеся в результате образования водородных связей между незамещенными протонодонорными гидроксильными группами и протоно-акцепторными карбонильными группами имидных циклов макроинициатора.

Наличие надмолекулярных структур в растворах образцов № 2–4 в хлороформе не сказывается на величине характеристичной вязкости. Значение $[\eta]$ при переходе от ДМФА к хлороформу изменяется незначительно. Это подтверждает заключение о том, что доля ассоциатов в растворе невелика, и позволяет предположить, что их форма близка к сферической.

Что касается образца № 1, то для него в хлороформе зафиксирована одна мода (рисунок). ММ, определенная в хлороформе, в 2 раза превосходит ММ этого

образца, измеренную в хорошем растворителе – ДМФА (таблица). Значения гидродинамического радиуса в рассматриваемых растворителях также различаются: в ДМФА R_h в 1.5 раза меньше чем в хлороформе (таблица). Эти факты указывают на то, что и в случае образца № 1 в растворах в хлороформе формируются надмолекулярные структуры. Методом динамического рассеяния света их зафиксировать не удалось. Вероятные причины этого – либо очень небольшая доля надмолекулярных структур, либо их не очень большие размеры, близкие к размерам макромолекул.

Использованные методы не зафиксировали существенного различия в количестве и размерах надмолекулярных структур в растворах образцов № 2 – 4. Для них не наблюдается систематического изменения измеряемых величин ММ, радиуса инерции R_g и гидродинамического радиуса медленной моды $R_{h-м}$, а также характеристической вязкости. Не изменяется при переходе от образца к образцу и отношение S_M/S_G площадей под пиками медленной (S_M) и быстрой (S_G) мод на зависимости относительной интенсивности рассеянного света от гидродинамического размера рассеивающих частиц. (Отметим, однако, что разброс в значениях S_M/S_G большой при переходе от концентрации к концентрации как для одного образца, так и для разных образцов. Например, если полагать, что S_M/S_G не зависит от концентрации, то для образцов № 2 – 4 величина S_M/S_G определяется с точностью 30 %.) Объяснить такое поведение можно близкими степенями функционализации f и полимеризации P (таблица). Действительно, учитывая погрешность при измерении f (5 %), можно полагать, что макромолекулы образцов № 2 – 4 содержат примерно одинаковое число гидроксильных групп.

При переходе к образцу № 1 степень полимеризации P резко уменьшается, в данном случае на одну макромолекулу в среднем приходится менее одной гидроксильной группы. Это может привести к снижению как относительного числа надмолекулярных структур в растворе, так и их размеров. Изменение размеров ассоциатов может быть связано с уменьшением количества макромолекул, образующих надмолекулярные структуры, и со снижением ММ макроинициатора.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 11-03-00353-а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мелешко Т.К., Ильгач Д.М., Богорад Н.Н., Кукаркина Н.В., Власова Е.Н., Добродумов А.В., Малахова И.И., Горшков Н.И., Красиков В.Д., Якиманский А.В. // Высокомолек. соед. Б. 2010. Т. 52, № 10. С. 1840.
2. Филиппов А.П., Беляева Е.В., Красова А.С., Симонова М.А., Тарабукина Е.Б., Мелешко Т.К., Ильгач Д.М., Богорад Н.Н., Якиманский А.В. // Высокомолек. соед. А. 2013. Т. 55 (в печати).
3. Tarabukina E.V., Amirova A.I., Belyaeva E.V., Krasova A.S., Simonova M.A., Filippov A.P., Meleshko T.K., Igach D.M., Bogorad N.N., Yakimansky A.V. // J. Macromolec. Sci. 2013 (в печати).
4. Ильгач Д.М., Филиппов А.П., Беляева Е.В., Игнатъева А.В., Мелешко Т.К., Богорад Н.Н., Якиманский А.В. // Вестник ННГУ. Серия «Химия». 2013 (в печати).
5. Мелешко Т.К., Ильгач Д.М., Богорад Н.Н., Кукаркина Н.В., Власова Е.Н., Добродумов А.В., Малахова И.И., Горшков Н.И., Красиков В.Д., Якиманский А.В. // Высокомолек. соед. Б. 2010. Т. 52, № 10. С. 1840.
6. Цветков В.Н., Эскин В.Е., Френкель С.Я. Структура макромолекул в растворах. М., 1964.
7. Эскин В.Е. Рассеяние света растворами полимеров. Л.: Наука, 1986.

УДК 541.64:547+615.273.53

О.Б. Кличева, Р.Ю. Милушева, С.Ш. Рашидова

Институт химии и физики полимеров АН РУз, г. Ташкент, Узбекистан

РАСЧЕТ СКОРОСТЕЙ РЕАКЦИИ КАРБОКСИМЕТИЛИРОВАНИЯ ХИТОЗАНА *BOMBYX MORI*

Исследована реакция карбоксиметилирования хитозана путем подбора оптимальных условий процесса карбоксиметилирования. Проведен расчёт энергии активации и скоростей реакции карбоксиметилирования хитозана. Показано, что при варьировании условиями процесса можно получать образцы карбоксиметилхитозана с различным содержанием карбоксиметильных групп и азота с растворимостью в воде и т.д.

Получение водорастворимых производных хитозана (ХЗ), в частности карбоксиметилхитозана (КМХЗ), не только с сохранением, но и с улучшением его физико-химических свойств составляет одну из важных задач развития химии высокомолекулярных соединений. Водорастворимые производные хитозана – карбоксиметилхитозаны по строению и свойствам отличаются от нативного полисахарида. Углубленное изучение синтеза, исследование свойств и определение областей практического применения карбоксиметилированных производных хитозана представляют весомый вклад в решение важной проблемы рационального использования сырьевых ресурсов (отходы куколок тутового шелкопряда *Bombyx mori*), а также позволяют расширить арсенал водорастворимых, биоразрушаемых, биосовместимых полимерных соединений природного происхождения [1].

В рамках этой работы проведен ряд исследований и показаны принципиальные возможности осуществления химического превращения хитозана и получения его водорастворимых производных, в частности, карбоксиметилхитозана [2]. При осуществлении реакции карбоксиметилирования хитозана необходимо учитывать факт образования как О-замещенных, так и N-замещенных производных. В зависимости от условий процесса также может происходить целенаправленный синтез О, N-замещенного КМХЗ.

Проведена также реакция карбоксиметилирования хитозана путем подбора условий процесса. Это особенно важно, поскольку при варьировании условий процесса можно получать образцы КМХЗ с различным содержанием карбоксиметильных групп, азота, растворимости и т.д. [3]. Проведены также расчеты скорости реакции карбоксиметилирования, исходя из концентрации карбоксиметильных групп в образце, образующихся за единицу времени.

Средняя скорость реакции карбоксиметилирования снижается с увеличением времени синтеза, что может быть вызвано уменьшением концентрации монохлоруксусной кислоты (МХУК) с течением времени (рис.1). Кроме того, следует отметить, что при проведении синтеза КМХЗ с

увеличением длительности реакции карбоксиметилирования уменьшается молекулярная масса конечного продукта – КМХЗ – в результате химической деструкции макромолекулярных цепей. Поэтому дальнейшие исследования были проведены при времени синтеза 3 ч, что является оптимальным временем реакции.

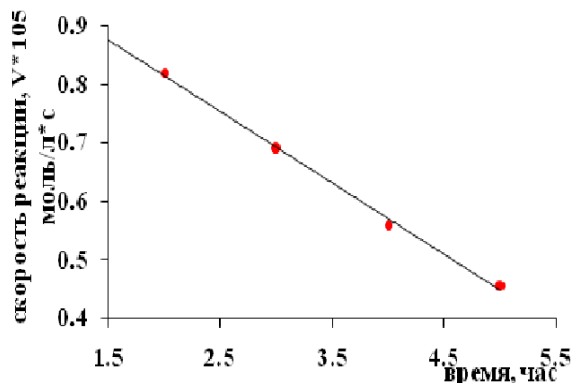


Рис.1. Зависимость скорости реакции от времени карбоксиметилирования ХЗ: МХУК (1:1), конц. [МХУК]=0,183 моль/л, T=60⁰С

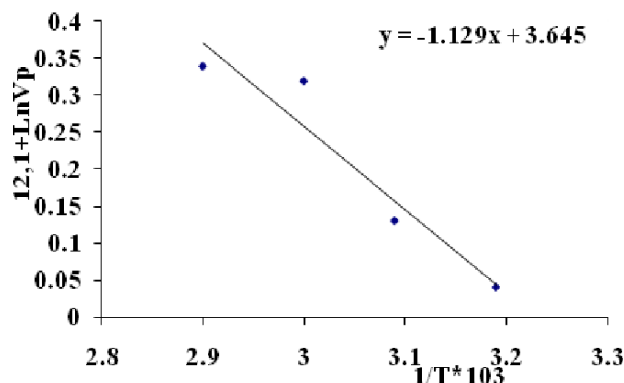


Рис.2. Зависимость логарифма скорости карбоксиметилирования от температуры ХЗ:МХУК (1:1), конц. [МХУК]=0,183 моль/л, $\tau=3$ ч

Возможность получения образцов КМХЗ обусловлена и изменением температуры, в связи с этим проведено исследование влияния температуры (40–70⁰С) на реакцию карбоксиметилирования хитозана *Bombyx mori*. Проведен расчет энергии активации для карбоксиметилирования хитозана (рис. 2.)

Данные рис. 2. показывают тем, что при повышении температуры увеличивается скорость реакции, приводящая к образованию КМХЗ. Величина энергии активации, рассчитанная по уравнению Аррениуса, составила 9.4 КДж/моль. Низкие значения энергии активации в целом характерны для случая протекания реакций замещения с участием низкомолекулярных агентов. При этом происходит интенсивное разрушение надмолекулярной структуры исходного хитозана, что способствует эффективному замещению карбоксиметильных групп в образцах. Однако длительность реакции приводит к уменьшению молекулярной массы КМХЗ в результате неизбежной термохимической деструкции макромолекулярных цепей. Протекание последней обнаружено при исследовании молекулярно-массовых характеристик растворов образцов с помощью гидродинамических методов.

Реакция карбоксиметилирования протекает за счёт взаимодействия молекул хитозана и алкилирующего агента (монохлоруксусной кислоты), увеличение которой приводит к возрастанию степени замещения в полученных образцах КМХЗ. Проведены расчёты скорости реакции для образцов КМХЗ, полученных при различном соотношении ХЗ:МХУК (рис.3).

Исходя из представленных данных на рис. 3. скорость замещения увеличивается с ростом концентрации МХУК в системе. Причем зависимость нелинейна. Следует отметить, что увеличение концентрации МХУК в ≈ 8 раз приводит к увеличению скорости реакции в 2 раза.

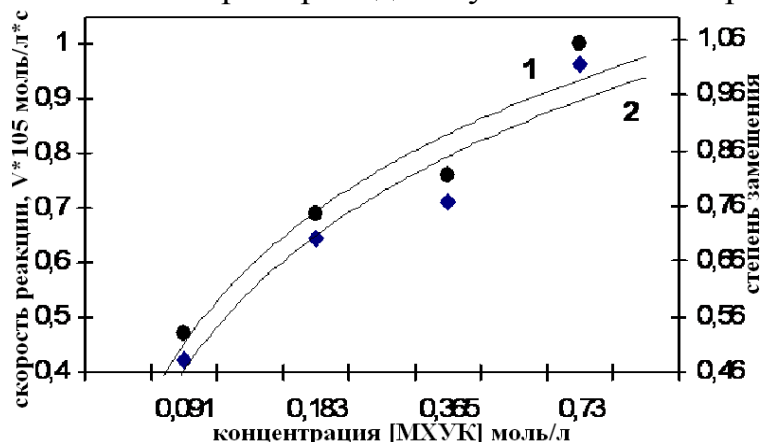
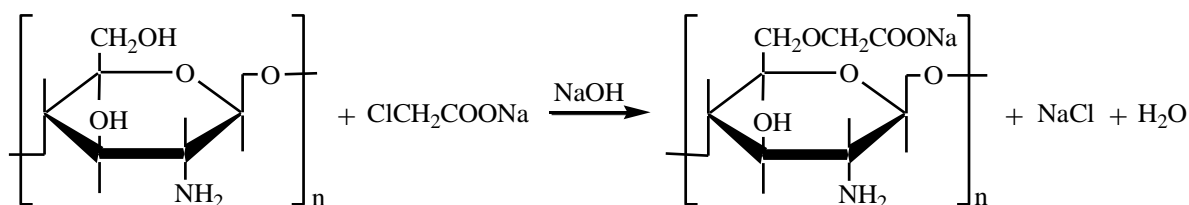


Рис.3. Зависимость скорости реакции и степени замещения КМХЗ от концентрации [МХУК]

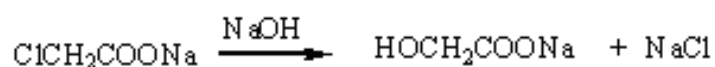
сопровождается сольватацией уходящего аниона. Все реакции нуклеофильного замещения идут через ионные пары. В реакции нуклеофильного замещения аксиальные заместители более реакционноспособны, чем экваториальные.

Согласно экспериментальным данным по карбоксиметилированию хитозана предложена следующая схема реакции:



Реакция взаимодействия хитозана с МХУК является экзотермичной и приводит к образованию продукта в О -положении (О-КМХЗ), замещенного по гидроксильной группе (у C_6) элементарных звеньев макромолекул, поскольку гидроксильная группа у (C_6) является наименее пространственно затрудненной для атаки, а гидроксильная группа у (C_3) и NH_2 группа имеют большие пространственные затруднения.

Однако следует также отметить, что при осуществлении данного процесса возможно наблюдение образования низкомолекулярной соли, в случае несоблюдения оптимальных условий реакции



Косвенно факт образования низкомолекулярной соли подтверждается нелинейной зависимостью скорости карбоксиметилирования от концентрации МХУК. Такая нелинейная зависимость может свидетельствовать о том, что МХУК участвует не только в реакции карбоксиметилирования, но и может принимать участие в побочных реакциях, одной из которых может быть образование низкомолекулярной соли. В связи с тем, что протекание побочной реакции имеет место, скорость реакции уменьшается на порядок.

Таким образом, на основании проведенных экспериментальных исследований были выявлены оптимальные условия реакции карбоксиметилирования хитозана. Комплекс исследований позволил рассчитать энергию активации, установить факт образования КМХЗ и изучить влияние условий проведения синтеза (соотношение ХЗ:МХУК, время и температура) на скорость карбоксиметилирования и содержание карбоксиметильных групп в карбоксиметилхитозане. Показано, что наряду с основной реакцией карбоксиметилирования наблюдается протекание побочной реакции, в связи с этим скорость реакции уменьшается на порядок.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кличева О.Б., Рашидова С.Ш. Общие представления о реакциях получения карбоксиметилированных производных хитозана //Труды ИХФП АН РУз. Ташкент. 2011, С.110–128.
2. Кличева О.Б., Рашидова С.Ш. Модификация хитозана *Bombyx mori* //Узб. хим. журнал. Ташкент, 2011. Спец. выпуск. С. 107–111.
3. Скрябин К.Г., Вихорева Г.А., Варламов В.П. Хитин и хитозан. Получение, свойства и применение. М., 2002. С. 115-116.

УДК 678.686 + 678.643

М.С. Федосеев, Л.Ф. Державинская, Т.Г. Тиунова

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт технической химии Уральского отделения Российской академии наук, г. Пермь

НОВЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ ТЕРМОУСТОЙЧИВЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ПОЛУЧЕННЫЕ АНИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ ЭПОКСИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ В ПРИСУТВИИ ИМИДАЗОЛОВ

По механизму анионной полимеризации в присутствии имидазолов синтезированы новые эпоксидные полимеры различной химической природы. Определены их физико-механические характеристики при сжатии, термические свойства и водостойкость. Показана термоустойчивость новых полимеров в условиях длительного старения (3 месяца) при температуре 150⁰С.

Одним из важнейших технических требований при создании изделий из полимерных композиционных материалов (ПКМ) является обеспечение стабильности их длительной работы при повышенных температурах. Не все применяемые в настоящее время эпоксидные полимерные материалы в составе ПКМ удовлетворяют предъявляемым требованиям по теплостойкости и термостойкости.

Как известно, эпоксидные олигомеры отверждаются как по поликонденсационному (раскрытие цикла), так и по полимеризационному (ионному) механизмам [1]. Отвержденные по ионному механизму смолы делают полимерные материалы с большей теплостойкостью, чем отвержденные аминными и ангидридными отвердителями. Полимеры, полученные при отверждении эпоксидных смол имидазолами, обладают повышенной термической стабильностью и хорошими диэлектрическими свойствами [2; 3]. При этом сведения о физико-механических, термических, адгезионных и эксплуатационных свойствах таких полимеров в литературе крайне ограничены. В настоящей работе представлены результаты изучения анионной полимеризации эпоксидных олигомеров разной функциональности в присутствии различных по структуре имидазолов и оценка свойств (физико-механических, термических) полученных полимеров.

Для экспериментов использовали олигомеры разной функциональности: диглицидиловый эфир дифенилолпропана (двухфункциональная смола ЭД-20) с содержанием эпоксидных групп 22,4%, полиглицидиловый эфир новолачной фенолформальдегидной смолы (трехфункциональная смола УП-643) с содержанием эпоксидных групп 24,7%, тетраглицидиловый эфир 3,3'-дихлор-4,4'-диаминодифенилметана (четырефункциональная смола ЭХД) с содержанием эпоксидных групп 27,9%, латентный самоотверждающийся олигомер ЭСОД 4,4'-бис(глицидиламино)-3,3'-дихлордифенилметан (разработка ИТХ УрО РАН). В качестве катализаторов анионной полимеризации использовали имидазол и его производные: 1-винилимидазол с чистотой продукта 99,9%, 2-этил-4-метилимидазол с чистотой продукта 98,9%, 1-метилимидазол с чистотой продукта 98,3%, имидазол с чистотой 99,9% (все производства фирмы «Alfa Aesar», Великобритания).

Методом ДСК было установлено, что все олигомеры независимо от функциональности и строения полимеризуются под действием имидазолов при одинаковых температурах с высокой скоростью (табл. 1). Механизм анионной

полимеризации эпоксидных олигомеров не укладывается в кинетическую модель Флори и до конца не изучен. С учетом литературных данных и полученных результатов механизм анионной полимеризации можно представить следующей схемой [4]:

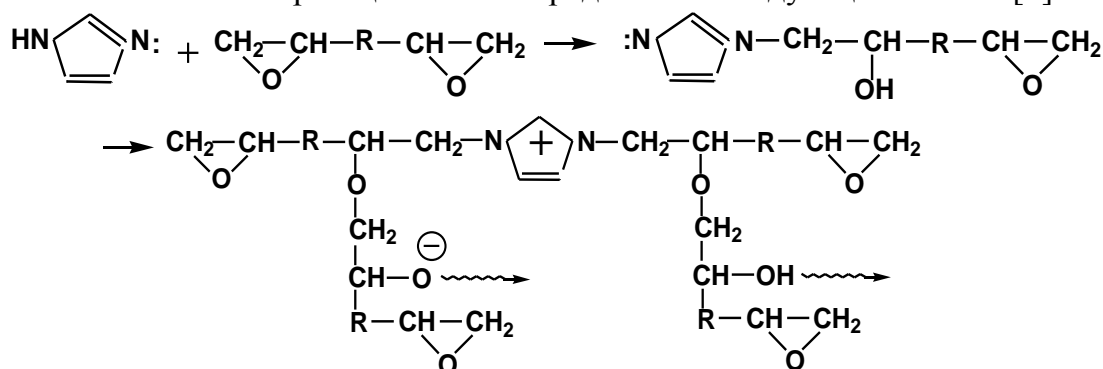


Таблица 1. Кинетика анионной полимеризации эпоксидных олигомеров присутствии 1-метилимидазола

Эпоксидный олигомер	Температура, °С		Тепловой эффект Q , Дж·г ⁻¹	Энергия активации E , кДж·моль ⁻¹
	$T_{\text{нач}}$	$T_{\text{пик}}$		
ЭД-20	80	118	395	60
УП-643	80	120	467	70
ЭХД	80	120	558	66

Исследуемые эпоксидные композиции можно отнести к одноупаковочным композициям с латентными системами отверждения. Они состоят из олигомера или смеси олигомеров и небольшого количества катализатора (1–3мас%). Композиции обладают достаточно большим запасом жизнеспособности ≈ 50 часов (рис.1) при температуре 25°С и быстро полимеризуются при высоких температурах (ДСК). Эффективными инициаторами анионной полимеризации проявили себя все исследованные имидазолы. Наибольшее предпочтение следует отдать жидким при комнатной температуре 2-этил-4-метилимидазолу, 1-метилимидазолу, 1-винилимидазолу, имеющим хорошую термодинамическую совместимость со всеми олигомерами.

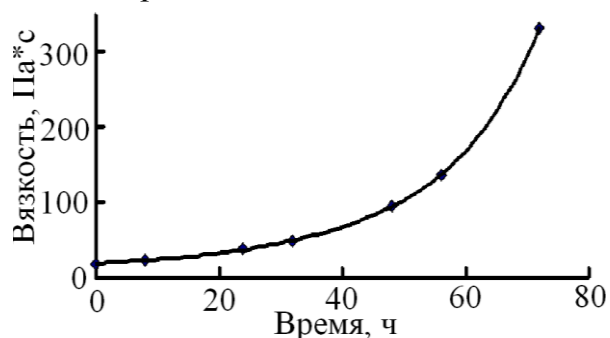


Рис. 1. Нарастание динамической вязкости в системе ЭД-20 - 2-этил-4-метилимидазол (2мас%) при температуре 25°С

Полимерные композиции готовили смешением эпоксидных олигомеров и катализаторов (2 мас%) при температуре 40°С под вакуумом. Полимеризацию проводили при температурах, определенных при изучении кинетики полимеризации методом ДСК.

Температуру стеклования эпоксидных полимеров определяли методом ДСК при скорости нагрева 5° в минуту.

Физико-механические характеристики отвержденных полимеров (прочность σ , относительную критическую

деформацию ϵ и модуль упругости при 2% удлинении E) определяли на сжатие при температуре 25±2°С и 150±2°С при скорости 1мм/мин. Результаты испытаний

синтезированных полимеров на сжатие и температуру стеклования приведены в табл. 1. Показано, что полимеры анионной полимеризации обладают высокой прочностью (до 180 МПа при 25⁰С и до 160 МПа при 150⁰С) и хорошей деформативностью.

Для оценки работоспособности изделий из таких материалов в условиях высоких температур существенный интерес представляло подвергнуть их термостарению. Образцы полимеров на основе олигомера ЭД-20 и катализатора 2-этил-4-метилимидазола (2%) помещали на термостатирование в воздушный термостат при температуре 150⁰С и выдерживали в течение 3 месяцев. Результаты испытаний на сжатие до и после термостарения приведены в табл. 2. Можно сделать вывод об устойчивости таких полимеров к действию высокой температуры в течение длительного времени.

Таблица 2. Физико-механические свойства эпоксидных полимеров анионной полимеризации и их теплостойкость

Олигомер	Катализатор	Температура стеклования, °С	Физико-механические характеристики при сжатии			
			Температура испытания 25 ⁰ С		Температура испытания 150 ⁰ С	
			σ, МПа	ε, %	σ, МПа	ε, %
ЭД-20	Имидазол	161	140	24	90	35
	1 метилимидазол	162	130	25	90	35
	2-этил-4-метил имидазол	160	145	24	88	30
	1 винилимидазол	159	130	25	85	32
УП-643	2-этил-4-метил имидазол	181	160	24	92	28
ЭХД	2-этил-4-метил имидазол	172	180	25	162	44
ЭСОД	2-этил-4-метил имидазол	250	200	22	134	44

Таблица 3. Физико-механические характеристики полимеров в процессе старения

Температура испытаний, °С	Исходные образцы			После термостатирования 3 месяца, 150 С		
	σ, МПа	Е, МПа	ε, %	σ, МПа	Е, МПа	ε, %
25	145	1568	24	156	1470	26
100	130	1353	28	133	1390	28
150	88	310	30	122	385	34

В табл. 3 приведены результаты изучения термоокислительной стабильности полимеров при 350⁰С. Исследования проведены на дериватографе Q-1500D фирмы «МОМ» системы Паулик–Паулик–Эрдей. Образцы выдерживали при температуре 350⁰С в воздушной среде в течение заданного времени. В качестве эталона использовали прокаленный оксид алюминия с удельной поверхностью 3.4 м²/г. Показано, что они являются термоустойчивыми материалами. Потеря массы за время воздействия температуры в течение 30 мин составляет в зависимости от состава полимера 9–30%. Это связано с тем, что при анионной полимеризации олигомеров образуется продукт с

простой эфирной связью С-О-С, которая более стабильна, чем сложные эфирные связи, образующиеся при отверждении, например, ангидридами кислот.

Таблица 4. Термическая стойкость полимеров при температуре 350⁰С

Олигомер	Катализатор (2%)	Потеря массы (%) за время, мин			
		10	15	20	30
ЭД-20	1-метилимидазол	8	8,5	9,5	11
	2-этил-4-метил имидазол	7	8	9	10
УП-643	1-винилимидазол	6	7	8	9
	2-этил-4-метил имидазол	7	8,5	9	12
ЭХД	1-винилимидазол	26	28	29	30
ЭСОД	2-этил-4-метил имидазол	18	21	26	28

Результаты определения водопоглощения эпоксидных полимеров анионной полимеризации в присутствии 2-этил-4-метилимидазола гравиметрическим методом в холодной и горячей воде в течение 10 суток свидетельствуют об их водостойкости (табл. 5).

Таблица 5. Водостойкость эпоксидных полимеров анионной полимеризации, синтезированных в присутствии 2-этил-4-метилимидазола

Олигомер	Водопоглощение за 10 суток, %	
	В холодной воде	В горячей воде
ЭД-20	0,34	1,48
УП-643	0,43	1,74
ЭХД	0,50	3,22
ЭСОД	0,33	1,50

Таким образом, полимеры, синтезированные по механизму анионной полимеризации в присутствии имидазолов, имеют высокие упруго-деформационные характеристики и температуру стеклования. Они являются водостойкими и термоустойчивыми материалами, что делает их перспективными для использования в составе ПКМ, предназначенных для высоких температур эксплуатации.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Администрации Пермского края (проект 11-03-96006 p_урал_a), УрО РАН (проект 12И-3-2005).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ли Х., Невилл К. Справочное руководство по эпоксидным смолам. М., 1973.
2. Евтушенко Ю.М. // Химическая технология. 2003. № 1. С. 16–20.
3. Федосеев М.С., Державинская Л.Ф., Стрельников В.Н. //ЖПХ. 2010.Т.83, вып. 8. С. 1303–1307.
4. Ghaemy M., Sadjady S. // J.Appl. Polym. Sci. 2006. V. 100. P.2634–2641.

В.В. Терешатов, М.А. Макарова, В.Н. Стрельников, Е.Р. Волкова,
Ж.А. Внутских, С.А. Астафьева, А.И. Слободинюк

ФГБУ Институт технической химии УрО РАН, г. Пермь

ВЛИЯНИЕ МИКРОДИСПЕРСНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИУРЕТАНОВЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ СМЕСЕЙ ОЛИГОМЕРОВ

Исследовано влияние различных микродисперсных наполнителей на физико-механические свойства полиуретана на основе смесей олигомеров. Выявлено значительное упрочнение наполнителями полимерной матрицы с большим содержанием растворенных в ней полярных жестких блоков.

Важной особенностью полиуретановых материалов является возможность регулирования их свойств в широких пределах путем использования для их синтеза различных олигомеров, диизоцианатов, низкомолекулярных удлинителей цепи, сшивающих агентов [1; 2]. В последнее время полиуретановые эластомеры рассматриваются в качестве перспективной полимерной основы наполненных функциональных композитов [3; 4].

В настоящей работе представлены результаты оценки эффективности ряда наполнителей в составе полиуретана СПУ на основе смеси олигомеров со смешанными уретановыми и уретанмочевинными жесткими блоками. Исследовали влияние на физико-механические свойства СПУ следующих наполнителей: оксид магния (удельная поверхность $S=22 \text{ м}^2/\text{г}$), карбонат кальция ($S=29 \text{ м}^2/\text{г}$), оксид титана с размером частиц 1 – 3 мкм.

Для синтеза СПУ использовали форполимер СКУ–1400 на основе олиготетраметиленоксиддиола ($M=1380$) и 2,4-толуилендиизоцианата и отверждающую смесь, содержащую метилен-бис-*o*-хлоранилин (МОСА), 1,4-бутандиол (БД) и олиготриол Лапрол 373 – сополимер окиси пропилена и триметилпропана ($M=370$). Мольное соотношение компонентов в реакционной смеси: 1.2СКУ-1400:0.35МОСА:0.35БД:0.3 Лапрол 373.

Ароматический диамин предварительно растворяли в смеси Лапрола373 с 1,4-бутандиолом. Образцы отверждали в течение 3 суток при температуре 90°C . Физико-механические характеристики исходного эластомера и наполненных композитов определяли на универсальной испытательной машине «INSTRON 3365». В таблицах 1–3 представлены значения условной σ_k и истинной f_p прочности композитов с различными наполнителями, относительной критической деформации ϵ_k и условного модуля E_{100} при скорости растяжения $\nu=0.28 \text{ с}^{-1}$, а также значения относительного изменения прочности полиуретанового связующего с введением неорганического наполнителя.

Испытания физико-механических характеристик исследуемых материалов показали, что зависимость прочностных и деформационных свойств от содержания наполнителя для всех композитов имеет экстремальный характер. Максимальная степень упрочнения композитов с TiO_2 1.64 (табл. 1), 1.7 материалов с MgO (табл. 2) и 2.8 с CaCO_3 (табл. 3) свидетельствует о существенном упрочнении многими

наполнителями. Условный модуль E_{100} закономерно возрастает с ростом в полиуретане концентрации наполнителя. Наибольшее упрочнение композитов наблюдается при содержании в них 10% CaCO_3 , 20% TiO_2 , 25% MgO . При этом обеспечивается довольно высокий уровень условной (σ_k) и истинной (f_p) прочности композитов: σ_k от 21 до 36 МПа и f_p от 149 до 253 МПа в зависимости от используемого наполнителя.

Таблица 1. Зависимость физико-механических свойств композитов от содержания TiO_2

$C, \%$	$\sigma_k, \text{МПа}$	$\varepsilon_k, \%$	$E_{100}, \text{МПа}$	$f_p, \text{МПа}$	f_p/f_{p0}	$T_g^s, ^\circ\text{C}$
0	14.5	526	2.9	91	1.0	-56
5	15.9	554	3.0	104	1.14	-56
7	16.6	575	3.2	112	1.23	-56
10	17.5	608	3.3	123	1.35	-56
20	21.2	601	3.5	149	1.64	-56
30	19.7	520	3.9	122	1.34	-55

Таблица 2. Физико-механические характеристики полиуретановых композиций с MgO

$C, \%$	$\sigma_k, \text{МПа}$	$E_{100}, \text{МПа}$	$\varepsilon_k, \%$	$f_p, \text{МПа}$	f_p/f_{p0}	$T_g^s, ^\circ\text{C}$
0	14.5	2.9	526	91	1.0	-56
5	15.9	2.9	539	102	1.12	-56
10	17.3	3.0	552	113	1.24	-56
15	19.0	3.1	560	125	1.37	-55
20	22.3	3.2	594	155	1.70	-55
25	20.7	3.3	563	137	1.51	-55

Таблица 3. Зависимость физико-механических характеристик полиуретана от концентрации CaCO_3

$C, \%$	$\sigma_k, \text{МПа}$	$\varepsilon_k, \%$	$E_{100}, \text{МПа}$	$f_p, \text{МПа}$	f_p/f_{p0}	$T_g^s, ^\circ\text{C}$
0	14.5	526	2.9	91	1.00	-56
5	23.1	547	2.9	147	1.62	-56
10	35.9	605	3.1	253	2.78	-56
15	32.9	592	3.2	228	2.42	-56
20	28.0	566	3.4	186	2.04	-55
30	21.3	530	3.9	134	1.47	-55

Эффект существенного упрочнения полимерной матрицы наблюдается при довольно высоком содержании в ней концентрации жестких блоков $C_{ж} \approx 20\%$.

В предыдущей работе было выявлено конкурирующее влияние жесткой фазы – нанодисперсных доменов уретанмочевинных блоков и неорганического наполнителя – на прочность полиуретановых материалов. Показано, что микрофазовое разделение гибких и жестких блоков приводит к ослаблению эффекта упрочнения полиуретана микродисперсным наполнителем. При микрофазовом разделении гибких сегментов и жестких уретанмочевинных блоков наибольший эффект упрочнения СПУ имеет место при небольшой концентрации жестких блоков $\sim 9\%$ [5].

С учетом этого разумно предложить, что существенное упрочнение полимерной матрицы должно проявляться и при высокой концентрации жестких

блоков, если большая часть этих блоков будет растворяться в гибкой фазе СПУ. При таком построении связующего будет существенно усиливаться гибкая фаза за счет растворения в ней большого количества жестких блоков – доноров протонов. Дополнительное усиление этой фазы неорганическим наполнителем может привести к упрочнению композита, что чрезвычайно важно для функциональных материалов.

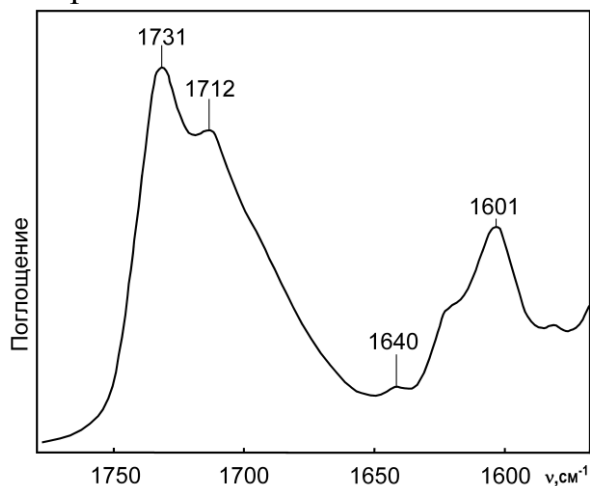


Рис.1. ИК спектр СПУ, содержащего только уретановые жесткие блоки

связанных Н-связями уретановых групп, отсутствует. Следовательно, практически все уретановые блоки, образующиеся при реакции диизоцианата с 1,4-бутандиолом, расположены в гибкой фазе полимера. Полученные данные подтверждают наше предположение. Большая часть полярных жестких блоков растворена в гибкой фазе СПУ, что и приводит к упрочнению связующего различными наполнителями с обеспечением высокой прочности композитов.

Таким образом, предложено полиуретановое связующее, способное упрочняться при введении разнообразных неорганических наполнителей, что создает предпосылки для компоновки различных функциональных композитов. При этом улучшаются деформационные свойства материалов, и сохраняется невысокая (отрицательная) температура стеклования гибкой фазы (табл.1–3).

Работа выполнена при финансовой поддержке программы ОХНМ РАН «Создание и изучение макромолекул и макромолекулярных структур нового поколения» (проект 12-Т-3-1005) и Российского фонда фундаментальных исследований, Администрации Пермского края (проект 13-03-96000р_урал_a).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Thomson T. Polyurethanes as specialty chemicals: principles and applications; CRC Press: Boca Raton, 2005.
2. Junrong Zheng, Rahmi Ozisik, Richard W. Siegel // Polymer. 2006. V. 47 P. 7786.
3. Huibo Zhang, W. Li., Xujie Yang, Yongchun Zhang, Yadong Chen. // Journal of Materials Processing Technology. 2007. V. 190. P. 96.
4. M. Bilal Kham. // Metallurgical and Materials Transation. 2010. V.41A, APRIL. P.876.
5. Терешатов В.В., Макарова М.А., Стрельников В.Н., Слободинюк А.И., Федосеев М.С. //Физико-химия полимеров: Синтез, свойства и применение. Тверь, 2012. Вып.18. С.275.

УДК 541.64:532.73

В.В. Терешатов¹, В.П. Бегишев², А.И. Слободинюк¹, М.А. Макарова¹,
В.Н. Стрельников¹, В.Ю. Сеничев¹, М.С. Федосеев¹, В.И. Карманов¹,
Е.Н. Решетова¹

¹ФГБУ Институт технической химии УрО РАН, г. Пермь

²ФГБОУ ВПО Пермский государственный национальный исследовательский университет,
г. Пермь

ВЛИЯНИЕ СКОРОСТИ ДЕФОРМИРОВАНИЯ НА КОНЕЧНЫЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛИУРЕТАНМОЧЕВИН НА ОСНОВЕ РАЗНЫХ ОЛИГОЭФИРДИИЗОЦИАНАТОВ

Исследованы конечные физико-механические свойства полиэфируретанмочевин с разной степенью микрофазового разделения и структурной организацией жесткой фазы. Выявлены закономерности и степень изменения прочностных свойств гетерогенных эластомеров в широком интервале скоростей деформирования.

Конечные (предельные) физико-механические характеристики относятся к числу важнейших характеристик полимеров, определяющих возможности их применения. Анализ работ по физико-механическим свойствам уретансодержащих блоксополимеров показывает, что эти свойства определены при одной скорости [1; 2]. Имеющиеся литературные данные по влиянию условий механического нагружения на деформационные и прочностные свойства полиуретанов относятся к однофазным эластомерам. Показано, что при уменьшении скорости растяжения прочность сшитых однофазных полиуретанов может многократно снижаться [3].

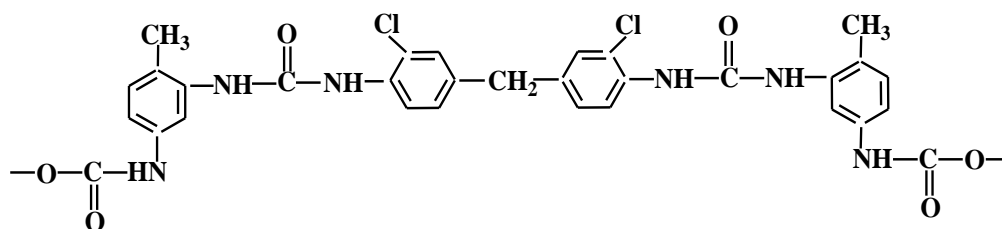
В настоящей работе представлены данные по физико-механическим характеристикам ряда гетерогенных полиуретанмочевин блочного строения (сегментированных полиуретанмочевин СПУМ) при различных скоростях растяжения и проведен анализ закономерностей изменения прочностных свойств этих материалов в широком интервале скоростей деформирования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

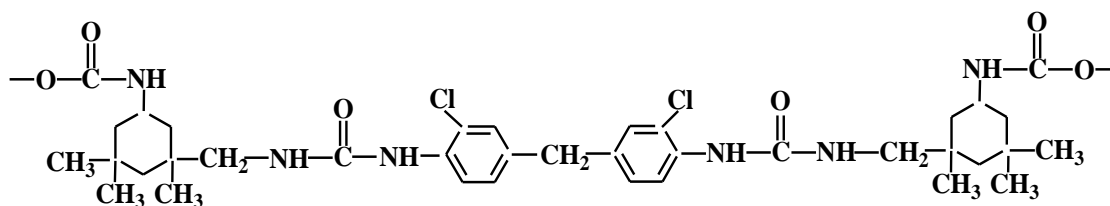
В опытах исследовали две полиэфируретанмочевины: СПУМ-1 с политетраметиленоксидными гибкими сегментами молекулярной массы $M=1000$, СПУМ-2 с полипропиленоксидными гибкими сегментами ($M=1000$). Образцы синтезировали с использованием форполимеров, полученных взаимодействием соответствующего олигодиола с 2,4-толуилنديизоцианатом. Кроме того, в качестве объекта исследований была взята полиуретанмочевина СПУМ-3 с политетраметиленоксидными гибкими блоками ($M=1000$), для получения форполимера при синтезе которой использован разветвленный алифатический диизоцианат – изофорондиизоцианат. Все образцы были получены отверждением в

течение трех суток при 80 °С соответствующего форполимера метилен-бис-*o*-хлоранилином (МОСА).

Структурная формула жестких уретанмочевинных блоков **Ж-1** СПУМ-1 и СПУМ-2:



Структурная формула жестких блоков **Ж-2** СПУМ-3:



Плотность физической сетки СПУМ, обусловленной жесткими доменами, определяли по методике, описанной в работе [4]. Физико-механические характеристики образцов определяли в широком интервале скоростей растяжения на универсальной испытательной машине «INSTRIN 3365»: истинную прочность f_p (максимальное напряжение, рассчитанное на действительное сечение образца) и относительную критическую деформацию ε_k .

Температуру стеклования гибкой фазы определяли методом ДСК на приборе DSC 822^e фирмы «METTLER-TOLEDO» при скорости сканирования 0,02 град·с⁻¹. Установлены значения температуры стеклования гибкой фазы T_g^s : -51 °С для СПУМ-1, -10 °С для СПУМ-2 и -53 °С для СПУМ-3. Гибкие сегменты всех исследуемых образцов при $M=1000$ не кристаллизуются.

Физико-механические характеристики образцов определяли в области их высокоэластического состояния при температуре 25 ± 1 °С.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как показали результаты исследований, плотности физической сетки N_d СПУМ-1 и СПУМ-2 до и после растяжения до разрыва существенно различаются, значения параметра N_d снижаются (табл.). Следовательно, в процессе деформирования происходит не только дробление доменов жестких блоков на более мелкие домены, как отмечается в работах [5; 6], но и уменьшается содержание жесткой фазы в полимере.

Значение плотности физической сетки СПУМ-3 не удалось определить с использованием растворителя, в присутствии которого разрушается лабильная физическая сетка. Набухание в таком растворителе, как, пример, толуол, не затрагивает жесткие домены СПУМ-1 и СПУМ-2,

Табл. Характеристики СПУМ при различных скоростях растяжения

$\nu \cdot 10^2, \text{с}^{-1}$	$\varepsilon_K, \%$			$N_d, \text{кмоль/м}^3$	
	СПУМ-1	СПУМ-2	СПУМ-3	СПУМ-1	СПУМ-2
0	0	0	0	1.77	1.30
55.6	486	527	415	1.23	1.12
27.8	494	529	419	1.23	1.10
16.7	476	519	420	1.24	1.12
5.6	472	516	416	1.28	1.11
2.8	479	-	-	1.2	-
0.6	-	510	405	-	1.10
0.3	492	511	410	1.28	1.12
0.2	483	517	-	1.24	1.13

полученные с использованием 2,4-толуилеидиизоцианата. Оказалось, что СПУМ-3 сильно набухает в малополярных растворителях (толуоле, п-ксилоле). Из этого, однако, не следует, что жесткая фаза в СПУМ-3 отсутствует.

В работе [8] показано, что степень микрофазового разделения жестких и гибких блоков в СПУМ-1 и СПУМ-3 примерно одинакова. Однако невысокая температура размягчения жестких блоков $T_h=135^\circ\text{C}$ и установленной нами факт разрушения доменов жестких блоков в малополярных растворителях свидетельствуют о «рыхлой» структуре жесткой фазы СПУМ-3, полученной с использованием изофорондиизоцианата.

Наличие жесткой фазы, доменов жестких блоков, приводит к механическому поведению полиуретанмочевин, противоположному традиционным представлениям об изменении прочности сшитых эластомеров при снижении скорости их деформирования. Зависимость прочности от скорости деформирования для всех СПУМ имеет обратный характер. С уменьшением скорости растяжения истинная прочность f_p исследуемых эластомеров не снижается, а повышается (рис.1). Причем наиболее интенсивно возрастает прочность СПУМ-1 с политетраметиленоксидными гибкими сегментами и уретанмочевинными жесткими блоками **Ж-1**. Наибольшее отношение f_p к f_{p0} (при скорости $\nu=1000$) равно 1.71 (рис.2). Прочность СПУМ-2 изменяется в меньшей степени ($f_p/f_{p0}=1.56$).

Согласно имеющимся представлениям о механизме упрочнения таких материалов повышение их прочности при большей деформации обусловлено ориентацией не только гибких сегментов, но и жестких блоков в доменах в направлении растяжения. Поскольку процессы ориентации имеют релаксационный характер, можно предположить, что при некоторых больших скоростях растяжения жесткие блоки не успевают ориентироваться, что и приводит к меньшей прочности полимера. Степень микрофазового разделения в СПУМ-1 больше, чем в СПУМ-2, что видно

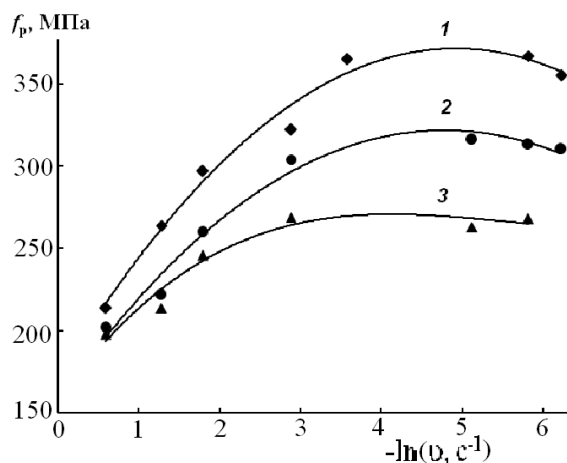


Рис. 1. Зависимость истинной прочности от скорости деформирования: СПУМ-1 (1), СПУМ-2 (2) и СПУМ-3 (3)

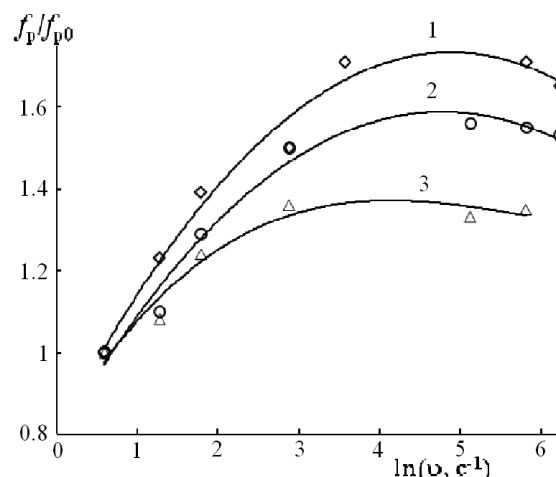


Рис. 2. Зависимость относительного изменения истинной прочности f_p/f_{p0} от скорости деформирования

из значения параметра N_d (таблица) и данных, полученных ранее методом ИК спектроскопии [7]. Поэтому степень изменения прочности f_p/f_{p0} для СПУМ-1 больше, чем для СПУМ-2.

Как оказалось, прочность СПУМ-3 с «рыхлой» структурой жесткой фазы существенно меньше изменяется в широком интервале скоростей деформирования ($f_p/f_{p0} = 1.36$, рис.2), чем прочность СПУМ-1 и СПУМ-2. Относительная критическая деформация всех исследуемых материалов практически не изменяется (таблица). Полученные данные впервые демонстрируют влияние степени микрофазового разделения и структурной организации жесткой фазы на изменение прочности в различных условиях механического воздействия гетерогенных блоксополимеров с жесткими блоками разного химического строения.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы ОХНМ РАН «Создание и изучение макромолекул и макромолекулярных структур нового поколения» (проект 12-Т-3-1005), а также Российского фонда фундаментальных исследований и Администрации Пермского края (проект 13-03-96000р_урал_a).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Любартович С.А., Морозов Ю.Л., Третьяков О.Б. Реакционное формование полиуретанов. М., 1990.
2. Prisacariu C. Polyurethane Elastomers. From Morphology to Mechanical Aspects. NewYork, 2011.
3. Petrovic Z.S., Ferguson J. // J. Polym. Sci. 1991. V.16. P.695.
4. Терешатов В.В., Терешатова Э.Н., Волкова Е.Р. // Высокомолек. соед. 1995. Т. 37А, № 11. С. 1881.
5. Yeh F., Hsiao B.S., Sauer B.B., Michel S., Siesler H.W. // Macromolecules. 2003. V.36. P. 1940.
6. Christenson E.M., Anderson J.M., Hiltner A., Baer E. // Polymer. 2005. V.46. P. 1744.
7. Терешатов В.В., Макарова М.А., Терешатова Э.Н. // Высокомолек. соед. 2004. Т. 46А, № 12. С. 2019.
8. Терешатов В.В., Слободинюк А.И., Макарова М.А. // Химическая технология. 2012. № 5. С.280.

В.В. Терешатов¹, М.А. Макарова¹, Е.Р. Волкова¹, А.И. Слободинюк¹,
П.А. Ситников², В.Ю. Сеничев¹, В.Н. Стрельников¹, Т.М. Гурьева¹

¹ФГБУ Институт технической химии УрО РАН, г. Пермь

²ФГБУ Институт Институт химии Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар

ПОВЕДЕНИЕ ВО ВЛАЖНОЙ СРЕДЕ ПОЛИБУТАДИЕНУРЕТАНОВЫХ МОРОЗОСТОЙКИХ КОМПОЗИТОВ С ЭНЕРГОДИССИПИРУЮЩИМ МИНЕРАЛЬНЫМ НАПОЛНИТЕЛЕМ

Исследована сорбция влаги полиуретановым связующим с неполярными гибкими сегментами непластифицированных и пластифицированных композитов, наполненных высокодисперсным шунгитом. Проведён анализ изотерм сорбции влаги и выявлены закономерности механического поведения таких материалов во влажной среде.

Как известно, полиуретановые эластомеры рассматривают в качестве перспективных связующих функциональных композитов [1–3]. Однако при этом не учитывается влияние атмосферной влаги на свойства связующих и наполненных материалов на их основе.

В зависимости от химического строения, полярности гибких сегментов, степени микрофазового разделения гибких и жестких блоков упругие и прочностные свойства полиуретанов могут в разной степени изменяться при увлажнении. Причем возможно как небольшое, так и значительное снижение прочности полиуретановых материалов [4]. Поведение наполненных полиуретановых композиций во влажной среде практически не изучено.

В данной работе представлены результаты исследований поведения во влажной атмосфере пластифицированного и непластифицированного полиуретанового материала, содержащего 30% высокодисперсного шунгита – энергодиссипирующего пористого наполнителя (содержание пор 12%).

В качестве связующего наполненных композитов использовали полиуретан с неполярными полибутадиеновыми сегментами, содержащий уретанмочевинные жесткие блоки и уретановые фрагменты, образующиеся при реакции олигобутадиедиола (ОБД) с форполимером этого олигодиола СКУ-ДФ-2. Форполимер получали взаимодействием ОБД ($M=2200$) с 2,4-толуиленизодиоцианатом, взятым в двойном избытке. В связи с высокой скоростью реакции СКУ-ДФ-2 с ароматическим диамином, что затрудняет получение высоконаполненных композитов, в качестве отвердителя использовали не расплав МОСА, а его раствор в ОБД в эквимольном соотношении. В одну из полиуретановых композиций (ПУ-3) добавляли 10% пластификатора ди-(2-этилгексил)себагината (ДЭГС) с целью дополнительного снижения вязкости реакционной массы. Шунгит использовали с удельной поверхностью $19 \text{ м}^2/\text{г}$.

Отвержденные при 90⁰С в течение трех суток образцы выдерживали до равновесия при 25±1⁰С в атмосфере с различной влажностью φ над насыщенными растворами солей.

Температуру стеклования гибкой фазы ненаполненного эластомера без пластификатора (ПУ-1), непластифицированного композита (ПУ-2) и ПУ-3 с 10% ДЭГС определяли методом ДСК на приборе DSC 822^е фирмы «METTLER-TOLEDO». Физико-механические характеристики сухих и увлажненных образцов определяли при скорости растяжения 0.28с⁻¹ и температуре 25±1⁰С на универсальной испытательной машине «INSTRON 3365».

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рисунке приведены изотермы сорбции влаги связующего ПУ-1 и наполненных шунгитом композиций. Из полученных данных видно, что связующее с неполярными гибкими сегментами мало поглощает влаги и изотерма сорбции влаги подчиняется закону Генри. Влагопоглощение наполненной композиции ПУ-2 при высокой влажности воздуха φ (75 – 92%) значительно больше, чем связующего, изотерма сорбции влаги имеет ярко выраженный вогнутый характер.

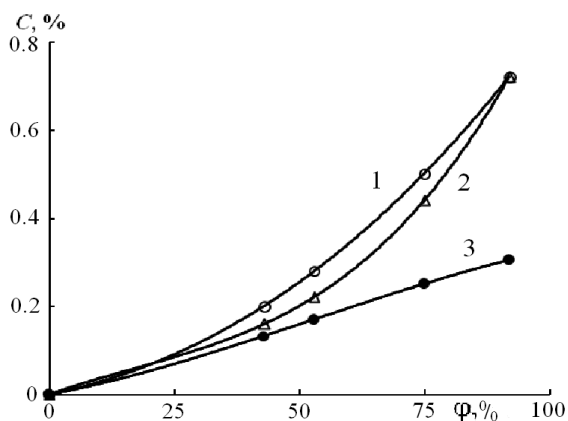


Рис. Изотермы сорбции влаги связующего ПУ-1 (3) и композитов с шунгитом: непластифицированного ПУ-2 (2) и ПУ-3 (1) с 10% ДЭГС

Существенное увеличение влагопоглощения при введении в полиуретан наполнителя может быть связано с наличием в составе шунгита примесей оксидов щелочных металлов K₂O и Na₂O, а также с конденсацией влаги в парах и частичной адсорбцией влаги на границе раздела фаз. Введение 10% ДЭГС в ПУ-3 приводит к некоторому повышению количества сорбируемой влаги при φ < 92%. Характер изотермы сорбции влаги не изменяется.

Оценка методом ДСК температуры стеклования гибкой фазы T_g^s исследуемых материалов показала, что наполнитель практически не влияет на значение температуры стеклования (-76⁰С) материала. Введение 10% пластификатора приводит к дополнительному снижению T_g^s до -79⁰С. Полученные данные свидетельствуют о высокой морозостойкости данных материалов. Как показали результаты опытов, их увлажнение не приводит к изменению T_g^s .

Характерной чертой связующего ПУ-1 с неполярными полибутадиеновыми гибкими сегментами в отличие от полиэфируретанов [4] является высокая устойчивость к действию влаги. В интервале

относительной влажности воздуха ϕ до 92% прочность σ_k эластомера (максимальное напряжение, рассчитанное на начальное сечение образца) снижается менее чем на 12%, условный модуль упругости E_{100} уменьшается не больше, чем на 14%. Относительная критическая деформация ε_k при растяжении ПУ-1 практически не изменяется после увлажнения (таблица).

Результаты испытаний композитов ПУ-2 и ПУ-3 показали, что введение наполнителя не оказывает существенного влияния на степень изменения физико-механических характеристик полиуретана во влажной атмосфере. Прочность и модуль упругости эластомеров при $\phi=92\%$ снижаются не более чем на 14%, в том числе и пластифицированного композита ПУ-3. Относительная критическая деформация практически не изменяется при увлажнении ПУ-2 и ПУ-3.

Физико-механические характеристики сухих и увлажненных образцов

ϕ , %	ПУ-1			ПУ-2			ПУ-3		
	σ_k , МПа	ε_k , %	E_{100} , МПа	σ_k , МПа	ε_k , %	E_{100} , МПа	σ_k , МПа	ε_k , %	E_{100} , МПа
0	8.8	563	3.1	8.5	651	4.6	7.0	680	3.6
43	8.7	562	2.9	8.2	650	4.7	6.7	692	3.5
53	8.6	575	2.8	8.0	648	4.3	6.6	679	3.4
75	8.5	573	2.7	7.7	639	4.1	6.3	688	3.3
92	7.8	560	2.7	7.5	647	4.0	6.1	670	3.1

Таким образом, впервые получены морозостойкие полиуретановые композиты с энергодиссипирующим наполнителем, физико-механические характеристики которых устойчивы к действию влаги. Слабое изменение физико-механических свойств композитов при увлажнении, несмотря на большее влагопоглощение, чем сорбция влаги связующим, на наш взгляд, свидетельствует об отсутствии существенного снижения адгезии наполнителя к полимерной матрице. Интересно отметить, что введение довольно большого количества наполнителя мало влияет на прочность полиуретана.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы Уральского отделения РАН (проект 12-33-004-АРКТИКА) и Российского фонда фундаментальных исследований (проект 12-03-00281_a).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Beriketov A.S., Atova R.A., Ivakin V.F. // J. of Polym. Sci. pat. B. 2005. V.43. P.182.
2. Shahrul Azam Abdullah, Azhar Iqbal, Lars Frommann. // J. of Appl. Polym. Sci. 2008. V. 110. P. 196.
3. Волкова Е.Р., Терешатов В.В., Макарова М.А., Ламзина И.С. // Пласт. массы. 2009. № 8. С. 38.
4. Терешатов В.В., Макарова М.А., Гладкова О.А., Стрельников В.Н., Волкова Е.Р. // Пласт. массы. 2012. №1 . С. 12.

УДК 541.64:539.3

В.Н. Стрельников¹, М.А. Макарова¹, В.В. Терешатов¹, П.А. Ситников²,
Е.Р. Волкова¹, С.А. Астафьева¹, П.В. Кривошапкин², Д.М. Кисельков¹

¹ФГБУ Институт технической химии УрО РАН, г. Пермь

²ФГБУ Институт химии Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар

ВЛИЯНИЕ ПЛАСТИФИКАТОРОВ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА СЕГМЕНТИРОВАННЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ С НЕПОЛЯРНЫМИ ГИБКИМИ СЕГМЕНТАМИ И УРЕТАНМОЧЕВИННЫМИ ЖЕСТКИМИ БЛОКАМИ

Исследовано влияние пластификаторов на структуру и свойства полиуретанмочевины. Показано, что в зависимости от концентрации один и тот же пластификатор может быть как растворителем, так и осадителем жестких блоков в полимере.

Характерной особенностью поведения композиций на основе форполимеров (олигодиизоцианатов) с неполярными гибкими цепями является более интенсивное нарастание вязкости реакционной массы по сравнению с вязкостью реакционных смесей на основе олигоэфирных форполимеров. Это обстоятельство должно способствовать незавершенности процесса микрофазового разделения в сегментированном полимере, несмотря на сильное различие полярности гибких и жестких блоков.

Для регулирования реакционной способности олигодиизоцианатов, термических, термомеханических, физико-механических свойств полиуретановых блоксополимеров может быть использована их физическая модификация – пластификация низкомолекулярными жидкостями.

Механизм и основные закономерности пластификации полиэфируретанмочевин детально рассмотрены в работах [1; 2]. При этом показано, что поведение таких материалов во многом определяется изменением растворимости жестких уретанмочевинных блоков в гибкой фазе полимера в присутствии пластификаторов. Выявлены основные варианты пластификации такого типа блоксополимеров: пластификация только гибкой фазы и пластификация как гибкой, так и жесткой фаз.

В настоящей работе представлены результаты исследования влияния пластификаторов на структуру и свойства гетерогенных эластомеров с полярными уретанмочевинными жесткими блоками и неполярными полибутадиеновыми гибкими сегментами, а также на реологические свойства реакционной массы при синтезе полибутадиенуретанмочевины.

В качестве объекта исследования использовали полибута-диенуретанмочевину (ПБУМ), пластифицированную ди-(2-этилгексил)себа-цинатом (ДЭГС) и трибутилфосфатом (ТБФ). Для синтеза ПБУМ использовали форполимер олигобутадиендиола ($M \approx 2100$), полученный взаимодействием данного олигодиола с 2,4-толуилендиизоцианатом, взятым в избытке 2.06.

Результаты исследования термических свойств ПБУМ показали, что при пластификации материала ДЭГС температура стеклования его гибкой фазы T_g^s

существенно снижается с увеличением содержания пластификатора, температура стеклования которого -106°C [3].

Влияние ТБФ на T_g^s эластомера слабо выражено. Причем в интервале от 20 до 40% (φ_1 от 0.2 до 0.41) пластификатора в полибутадиенуретанмочевине температура стеклования ее гибкой фазы практически не изменяется, несмотря на низкую температуру стеклования пластификатора (-131°C) и его термодинамическую совместимость с полимером (табл.). При исследовании материалов с полиэфирными гибкими сегментами такое явление не наблюдалось [2].

Характеристики исходной и пластифицированной ПБУМ

Пластификатор	C_0 , %	φ_1	T_g^s , $^{\circ}\text{C}$	T_h , $^{\circ}\text{C}$	σ_k , МПа	ε_k , %	f_p , МПа
	0	0	-77	197	22.0	470	125
ДЭГС	10	0.109	-81	197	20.3	550	132
ДЭГС	20	0.217	-85	195	14.0	560	90
ДЭГС	30	0.318	-90	196	9.6	590	66
ДЭГС	40	0.419	-95	195	7.1	700	57
ТБФ	10	0.102	-81	193	20.0	580	136
ТБФ	20	0.204	-80	190	6.0	920	61
ТБФ	30	0.306	-80	183	2.0	1120	24
ТБФ	40	0.408	-81	147	1.2	1410	18

Примечание: φ_1 – объемная доля пластификатора

Пластификация материала приводит к закономерному повышению его относительной критической деформации ε_k , существенному снижению его условной прочности σ_k и истинной прочности f_p при большом содержании пластификаторов, особенно ТБФ. Зависимость разрушающего напряжения f_p при растяжении эластомера от содержания как ДЭГС, так и ТБФ имеет экстремальный характер.

Наблюдаемые изменения свойств материала можно объяснить, исходя из данных ИК спектроскопии и термомеханического анализа. Из ИК спектров в области карбонильного поглощения исходного и пластифицированных образцов ПБУМ видно, что при большой концентрации $C_0=30\%$ влияние ДЭГС и ТБФ на микрофазовое разделение прямо противоположно (рис.1). Наличие в материале ДЭГС приводит к росту количества самоассоциатов мочевиновых групп с упорядоченными Н-связями (полоса при $\nu=1638\text{ см}^{-1}$). Соответственно в гибкой фазе полимера существенно уменьшается количество ассоциатов уретановых и мочевиновых групп, связанных разупорядоченными Н-связями (полоса при $\nu=1670\text{ см}^{-1}$).

Уменьшение количества уретанмочевиновых жестких блоков в гибкой фазе ПБУМ при пластификации должно способствовать снижению величины температуры стеклования T_g^s , что и наблюдается в эксперименте. Существенное ослабление гибкой полимерной матрицы при разбавлении ее большим количеством пластификатора – акцептора протонов – приводит к уменьшению прочностных характеристик материала, несмотря на повышение в нем содержания усиливающего наполнителя – доменов жестких блоков (табл.).

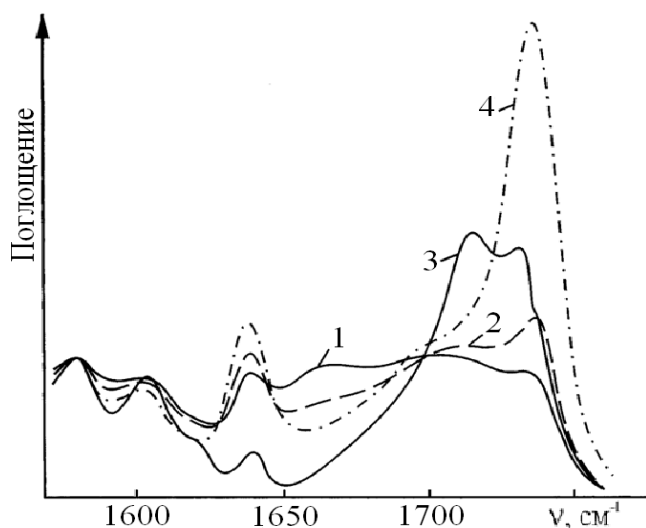


Рис. 1. ИК-спектры карбонильного поглощения исходной (1) и пластифицированной полибутадиенуретанмочевины, содержащей 10% (2), 30% (3) ТБФ и 30% ДЭГС (4)

Из ИК спектров пластифицированной ПБУМ (рис.1) видно, что при большом содержании ТБФ в материале ($C_0=30\%$) интенсивность полосы при $\nu=1638\text{см}^{-1}$ поглощения карбонила само-ассоциатов мочевиновых групп уретанмочевиновых жестких блоков сильно снижается (отнесение полос спектра проведено в соответствии с данными, обобщенными в работе [4]). Следовательно, большая часть жестких блоков с высокой температурой стеклования находится в гибкой фазе полимера, что препятствует снижению температуры ее стеклования с ростом содержания пластификатора.

Уменьшение температуры размягчения доменов жестких блоков T_h при этом свидетельствует о пластификации не только гибкой, но и жесткой фазы полимера.

Существенно изменяется структура гибкой фазы материала. Ослабляется межцепное взаимодействие, что видно по снижению интенсивности поглощения карбонила при $\nu=1665\text{ см}^{-1}$ и увеличению интенсивности полос поглощения при $\nu=1715$ и 1732 см^{-1} , образованных взаимодействием уретановых и мочевиновых групп с протоно-акцепторными группами молекул ТБФ. В результате ослабления межцепного взаимодействия и значительного уменьшения в нем содержания микродисперсной жесткой фазы (усиливающего наполнителя) резко снижаются прочностные характеристики материала и величина его условного модуля при растяжении.

Другая картина наблюдается при небольшом количестве ТБФ (10%) в полиуретанмочевине. В этом случае повышается глубина микрофазового разделения гибких и жестких блоков в материале, что отчетливо видно по повышению интенсивности полосы при $\nu=1638\text{ см}^{-1}$ в ИК спектре СПБУМ-1 (рис.1).

При небольшом снижении межцепного взаимодействия указанная перестройка доменной структуры приводит к повышению истинной прочности пластифицированного материала. То же самое происходит при пластификации ПБУМ ДЭГС. ИК спектры в области $\nu=1600 - 1730\text{ см}^{-1}$ образцов с 10% ДЭГС и 10% ТБФ, как выяснилось, мало различаются.

Таким образом, при низкой концентрации пластификаторы практически одинаково влияют на механическое и термическое поведение полиуретанмочевины с неполярными гибкими блоками. При большой концентрации ТБФ (30 – 40%) вследствие повышения растворимости жестких блоков в гибкой фазе полимера и сильного ослабления полимерной матрицы прочность материала резко снижается, а температура стеклования практически не изменяется. Часть ТБФ пластифицирует

остатки доменов уретанмочевинных блоков, что видно по снижению температуры их размягчения T_h (табл.).

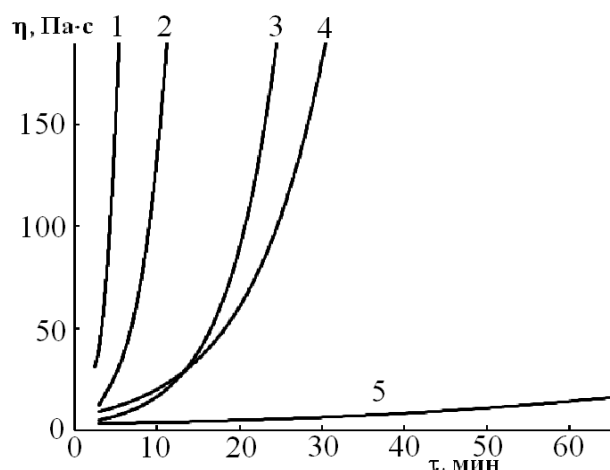


Рис. 2. Кинетические кривые нарастания динамической вязкости при 50°C исходной ПБУМ (1) и пластифицированной 10% (2) и 20% ДЭГС (3), 10% (4) и 20% ТБФ (5).

Интересные данные получены и при исследовании влияния ТБФ и ДЭГС на реологические характеристики ПБУМ. Динамическую вязкость реакционной массы ПБУМ определяли на приборе «Reotest-2» при скорости сдвига 180 с^{-1} . При одной и той же концентрации более сильный акцептор протонов – ТБФ – значительно сильнее тормозит процесс нарастания вязкости композиции, чем ДЭГС (рис.2), что может быть связано с тем, что на начальной стадии полимеризации ТБФ больше препятствует сегрегации жестких блоков (пока их мало). Кроме того, в присутствии ТБФ снижается активность NCO-групп форполимера.

Таким образом, выявлены основные закономерности влияния пластификаторов на микрофазовое разделение в полимере, показано, что один и тот же пластификатор – ТБФ в зависимости от концентрации может способствовать микрофазовому разделению в ПБУМ или играть роль растворителя жестких блоков, частично пластифицируя гибкую фазу полимера. Показано, что более эффективным пластификатором для снижения температуры стеклования гибкой фазы ПБУМ является ДЭГС – осадитель жестких блоков. Обнаружена экстремальная зависимость прочности материала от содержания пластификаторов.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы Уральского отделения РАН (проект 12-33-004-АРКТИКА).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Терешатов В.В., Макарова М.А., Терешатова Э.Н. // Высокомолек. соед. 2004. Т.46А, № 12. С. 2019.
2. Tereshatov V.V., Senichev V.Yu., Tereshatova E.N., Makarova M.A. Handbook of plasticizers / Georg Wypych, editor. 2nd ed. Toronto, 2012. P.359.
3. Senichev V.Yu., Tereshatov V.V. Handbook of plasticizers / Georg Wypych, editor. 2nd ed. Toronto, 2012. P.237.
4. Tereshatov V.V., Makarova M.A., Senichev V.Yu., Slobodinyuk A.I. // Colloid and Polymer Science. 2012. V. 290, Issue 7. P. 641.

УДК 541.64:539.2

А.И. Слободинюк¹, М.А. Макарова¹, Ж.А. Внутских¹, В.Н. Стрельников¹,
Е.Р. Волкова¹, В.В. Терешатов¹, Ю.И. Рябков²

¹ФГБУ Институт технической химии УрО РАН, г. Пермь

²ФГБУ Институт Институт химии Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИБУТАДИЕНУРЕТАНМОЧЕВИНЫ НА ОСНОВЕ ОЛИГОБУТАДИЕНДИОЛА, АРОМАТИЧЕСКОГО ДИАМИНА И РАЗЛИЧНЫХ ДИИЗОЦИАНАТОВ

Исследованы физико-химические и физико-механические свойства полибутадиенуретанмочевины, полученной с использованием разных диизоцианатов. Продемонстрированы преимущества композиции с изофорондиизоцианатом по реологическим и физико-механическим характеристикам.

Среди обширного класса полиуретановых блоксополимеров, состоящих из чередующихся гибких и жестких блоков, наиболее морозостойкими являются сегментированные полибутадиенуретан-мочевины (СПБУМ) с температурой стеклования гибких блоков до -76°C [1], что обеспечивает потенциальную возможность их использования в условиях Крайнего Севера и Арктики.

Традиционно такие полимеры синтезируют с использованием олигобутадиендиолов с $M_n \sim 2000$, 2,4-толуилендиизоцианата и ароматических диаминов. СПБУМ, как и другие полиуретаны, получают двухстадийным способом. На первой стадии получают форполимер взаимодействием олигобутадиендиола (ОБД) с диизоцианатом, взятым в двойном избытке. На второй стадии форполимер (олигодииизоцианат) отверждают низкомолекулярным ароматическим диамином, как правило, метилен-бис-*o*-хлоранилином (МОСА), изготавливаемым во многих странах в промышленных масштабах.

В отличие от олигоэфирдиизоцианатов форполимер СКУ-ДФ-2, полученный на основе ОБД и 2,4-толуилендиизоцианата, обладает высокой реакционной способностью, что крайне затрудняет получение качественных изделий различных размеров и конфигураций.

Задачей настоящей работы является кардинальное улучшение реологических свойств реакционной массы СПБУМ при сохранении высокого уровня физико-механических свойств, морозостойкости и термостойкости материала. С этой целью вместо 2,4-толуилендиизоцианата при синтезе форполимера использовали менее реакционноспособный алифатический диизоцианат циклического строения 3-изоцианатометил-3,5,5-триметилциклогексил изоцианат (изофорондиизоцианат).

Форполимер СКУ-ИДИ, полученный с использованием изофорондиизоцианата отверждали МОСА при температуре 90°C в течение трех суток с контролем полноты конверсии NCO-групп методом

ИК-спектроскопии. Температуру стеклования гибкой фазы T_g^s нового полимера СПБУМ-И и СПБУМ, полученной с использованием 2,4-толуилنديизоцианата, определяли методом ДСК на дифференциальном сканирующем калориметре DSC 822^e фирмы «METLER-TOLEDO» при скорости сканирования 3 град/мин.

Кинетику нарастания динамической вязкости реакционной массы при синтезе СПБУМ и СПБУМ-И изучали на приборе «Reotest-2» с узлом конус-плита при температуре 50⁰С.

Физико-механические характеристики образцов определяли при 25⁰С и скорости растяжения $v=0,28 \text{ с}^{-1}$ на универсальной испытательной машине «INSTRON-3365». Значения условной прочности при растяжении σ_k (максимального напряжения, рассчитанного на начальное сечение образца), относительной критической деформации ε_k (деформации при максимальном напряжении), условного модуля упругости E_{100} (напряжения при относительной деформации образца $\varepsilon=100\%$) и разрушающего напряжения (истинной прочности) $f_p = \sigma_k(\varepsilon_k+100)/100$ приведены в таблице.

Характеристики полибутадиенуретанмочеины, полученной при использовании разных диизоцианатов

Характеристика	СПБУМ	СПБУМ-И
$T_g^s, ^\circ\text{C}$	-75	-73
$\sigma_k, \text{МПа}$	24.2	28.1
$\varepsilon_k, \%$	464	495
$E_{100}, \text{МПа}$	8.6	6.8
$f_p, \text{МПа}$	136	167
$\tau_{ж}, \text{мин}$	6	30
$N_x, \text{кмоль/м}^3$	0.07	0.05
$T_{\text{НИР}}$	270	270

Из представленных в таблице данных видно, что новый материал имеет более высокие прочностные и деформационные характеристики, чем СПБУМ при близкой эффективной плотности химической сетки N_x (плотность химической сетки определяли методом, описанным в работе [2], на образцах, равновесно набухших в трибутилфосфате). Истинная прочность f_p СПБУМ-И на ~ 20% выше прочности СПБУМ при меньшем значении условного модуля, что способствует улучшению работоспособности полибутадиенуретан-мочеины в условиях механического нагружения. Температура стеклования гибкой фазы T_g^s полимеров мало различается и имеет низкое значение (таб.).

Интересно отметить, что истинная прочность СПБУМ-И при растяжении мало изменяется в широком диапазоне скоростей растяжения от 0.56 до 0.003 с^{-1} (рис.1). Наибольшее значение прочности отличается от наименьшей величины f_p всего на 15%, в то время как для полиэфируретанмочеин это различие составляет 30–50% [3]. Стабильность конечных физико-

механических характеристик материала имеет важное значение для его использования при различных скоростях механического нагружения.

Анализ кривых нарастания динамической вязкости показывает, что реакционная смесь для синтеза СПБУМ-И значительно превосходит по технологичности реакционную массу СПБУМ (рис.2). Время жизнеспособности $\tau_{ж}$ реакционной массы для СПБУМ-И (30 мин) в пять раз больше значения $\tau_{ж}$ для СПБУМ ($\tau_{ж}$ – время, при котором сохраняется вязкость реакционной смеси менее 60 Па·с, приемлемая для технологии литья).

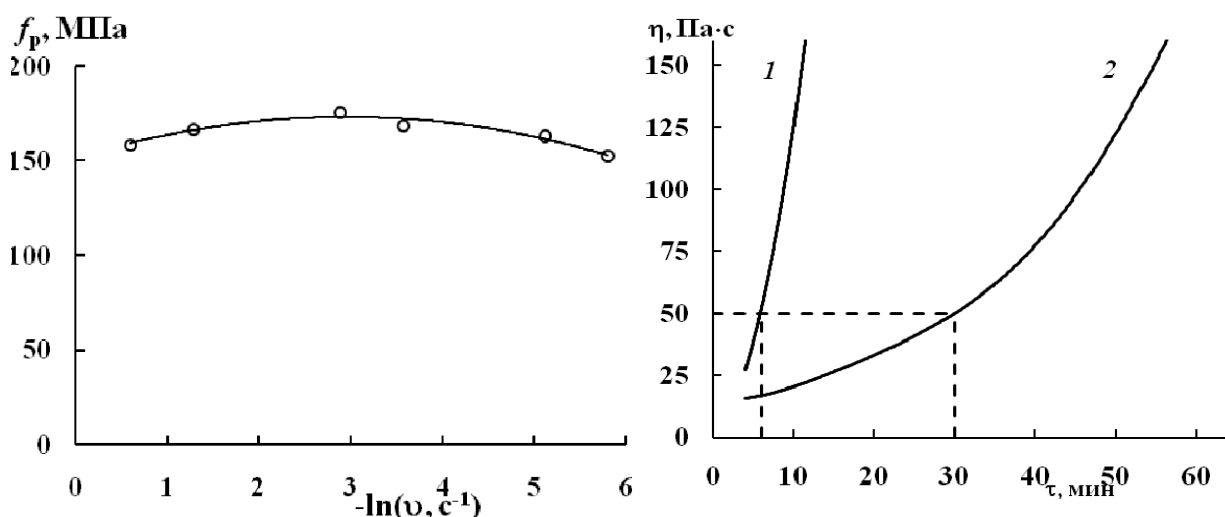


Рис. 1. Зависимость истинной прочности от скорости растяжения

Рис. 2. Кинетика нарастания динамической вязкости η реакционной массы при 50°C СПБУМ (1) и СПБУМ-И (2)

Изучена термическая стойкость образцов СПБУМ-И и СПБУМ методом дифференциально-термического анализа в сочетании с термогравиметрическим методом на дериватографе Q-1500D в алундовых тиглях при скорости нагрева 2.5°C/мин (рис.3).

До температуры 270°C образец СПБУМ-И устойчив. В интервале 270–350°C термическая деструкция материала сопровождается потерей 8% от исходной массы с удельной скоростью 0,003 мг/сек. Дальнейшее повышение температуры приводит к увеличению скорости деструкции в 7 раз и составляет 0.022 мг/сек в интервале 350–450°C. Распад СПБУМ-И практически заканчивается при температуре 570°C, потеря массы при данной температуре составляет 99.9% (рис.3,а). В процессе деструкции происходит окисление продуктов распада образца кислородом воздуха, что подтверждается экзотермическими эффектами на ДТА-кривой.

В образце СПБУМ при повышении температуры наблюдается увеличение массы на 3% в интервале 50–195°C, что обусловлено наличием в ее составе 0.5% стабилизатора химической стойкости Неозона-Д. Как и в случае с СПБУМ-И при температуре 270°C – начало распада СПБУМ ($T_{Нир}$) – потеря массы составляет 2,4%. Дальнейший рост температуры до 370°C приводит к снижению массы образца на 8%. Максимальная скорость распада материала

отмечается при температуре 415⁰С и составляет 0.026 мг/сек. Полное разложение образца заканчивается при T=575⁰С (рис.3,б).

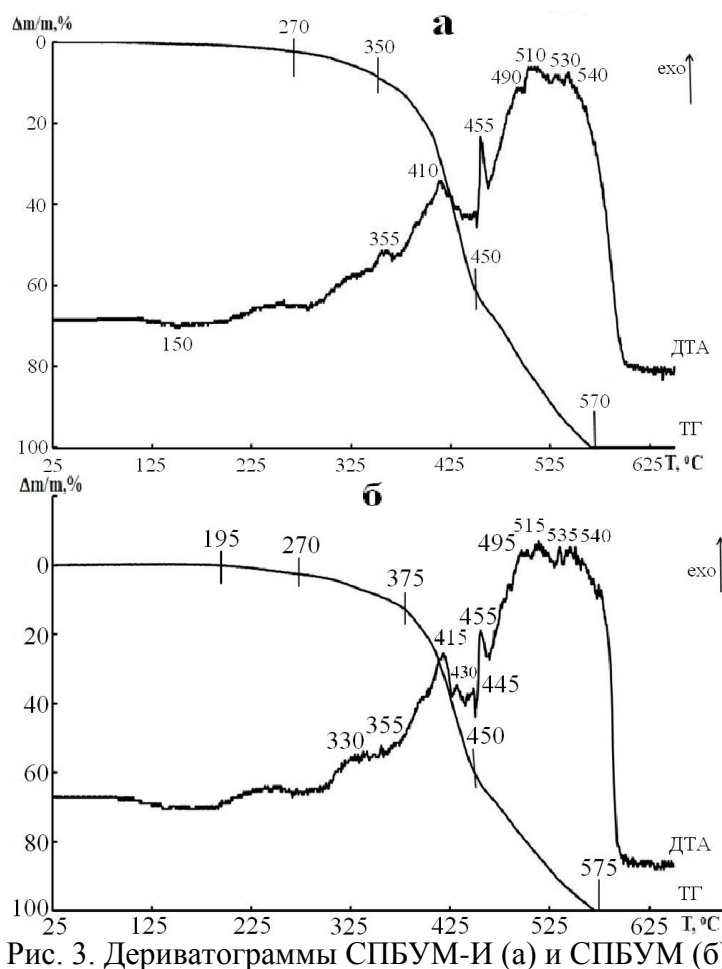


Рис. 3. Дериватограммы СПБУМ-И (а) и СПБУМ (б)

Сравнительный анализ дериватограмм образцов СПБУМ-И и СПБУМ позволяет сделать вывод, что замена диизоцианата практически не влияет на термостойкость полибутадииуретанмочевины.

Таким образом, в результате использования изофорондиизоцианата для синтеза полибутадииуретанмочевины многократно улучшаются реологические свойства реакционной массы, и получен новый морозостойкий эластомер, превосходящий по физико-механическим свойствам традиционный материал.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы Уральского отделения РАН (проекты: 13-3-ИП-1, 12-33-004-АРКТИКА), Российского фонда фундаментальных исследований и Администрации Пермского края (проект 13-03-96000p_урал_a).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Терешатов В.В., Терешатова Э.Н., Бегишев В.П., Карманов В.И., Баранец И.В. // Высокомолек. соед. 1994. Т.36А. № 12. С. 1988.
2. Терешатова Э.Н., Терешатов В.В., Бегишев В.П., Макарова М.А. // Высокомолек. соед. 1992. Т. 34Б. № 8. С. 22.
3. Tereshatov V.V., Makarova M.A., Senichev V.Yu. & Slobodinyuk A.I. // Colloid and Polymer Science. 2012. V. 290, Issue 7. P. 641.

УДК 541.64:539.2

М.А. Макарова¹, В.В. Терешатов¹, Ж.А. Внутских¹, В.В., Федченко²,
Э.Р. Бадамшина³

¹ Институт технической химии Уральского отделения Российской академии наук (ИТХ УрО РАН), г. Пермь

² Всероссийский научно-исследовательский институт по делам гражданской обороны и чрезвычайных ситуаций, г. Москва

³ Институт проблем химической физики РАН (ИПХФ РАН), г. Ченоголовка

ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ ПРОСТЫХ ОЛИГОЭФИРДИОЛОВ НА ИЗМЕНЕНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИЭФИРУРЕТАНМОЧЕИН ВО ВЛАЖНОЙ СРЕДЕ

Исследована сорбция влаги и механическое поведение во влажной атмосфере полиэфируретанмочевин с разными полиэфирными гибкими сегментами. Выявлены условия повышения их устойчивости к действию влаги.

Полиуретаны, полиуретанмочевины благодаря высокой износостойкости, высоким прочностным и деформационным свойствам, масло- и бензостойкости находят широкое применение в различных областях промышленности [1; 2]. Наибольшее применение из них нашли сегментированные эластомеры (СЭ), состоящие из чередующихся гибких и жестких блоков (сегментов).

Строение гибких блоков задано химическим строением используемых для синтеза СЭ олигоэфирдиолов. Жесткие блоки уретанмочевинные или уретановые, образуются в результате взаимодействия диизоцианата с низкомолекулярными диаминами или диолами. Сильное различие в полярности гибких и жестких блоков приводит к их микрофазовому разделению с образованием нанодисперсной жесткой фазы – доменов жестких блоков [3].

В зависимости от назначения СЭ могут эксплуатироваться в атмосфере с различной влажностью (в помещениях, естественных климатических условиях). Целенаправленный выбор полиуретановых материалов для эксплуатации во влажной атмосфере требует соответствующих исследований.

В настоящей работе представлены результаты исследования закономерностей поведения во влажной среде полиэфируретанмочевин с разным строением гибких блоков и разной плотностью химической сетки.

Цель работы – выявление материалов с физико-механическими свойствами, наиболее устойчивыми к действию влаги.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследовали сегментированные полиэфируретанмочевины с политетраметиленоксидными (ПТО) гибкими сегментами с редкой и плотной химической сеткой и полипропиленоксидными (ППО) гибкими блоками. Исходные компоненты для синтеза: политетраметиленоксиддиол – полифурит (M~1000), полипропиленоксиддиол – Лапрол 1052 (M~1000) и

Лапрол 2102 (M~2000), 2,4-толуиленидиизоцианат и ароматический диамин метилен-бис-*o*-хлоранилин (МОСА). Образцы получали двухстадийным способом через стадию получения форполимеров и последующего их отверждения расплавом МОСА.

Эффективную плотность химической сетки СПУМ N_x варьировали путем изменения соотношения NCO:NH₂ в реакционной смеси. Значения N_x определяли методом Клаффа–Глединга на образцах, равновесно набухших в трибутилфосфате, в котором, как показано в работе [4], полностью разрушаются домены жестких блоков. Температуру стеклования гибкой фазы полиуретанмочевины определяли методом ДСК.

Предварительно высушенные до постоянной массы образцы выдерживали до равновесия над насыщенными водными растворами солей. Массу увлажненных образцов определяли на аналитических весах AR-2140 фирмы «ОНАУС», снабженных специальным устройством для взвешивания во влажной среде. Физико-механические характеристики образцов: относительную критическую деформацию ϵ_k , условный модуль E_{100} при деформации 100% и разрушающее напряжение f_p – истинную прочность определяли на универсальной испытательной машине «INSTRON 3365» при 25⁰С и скорости растяжения 0.28 с⁻¹. Физико-химические характеристики СПУМ, включая концентрацию жестких блоков, приведены в табл. 1.

Таблица 1. Физико-химические характеристики СПУМ

СПУМ	Гибкий блок	N_x , кмоль/м ³	T_g^s , °С	$M_{\text{гибких блоков}}$	$C_{ж}$, %
СПУМ-1	ПТО	0.04	-51	1000	38
СПУМ-2	ПТО	0.09	-51	1000	37
СПУМ-3	ПТО	0.17	-49	1000	36
СПУМ-4	ППО	0.04	-10	1000	38
СПУМ-5	ППО	0.03	-49	2000	23

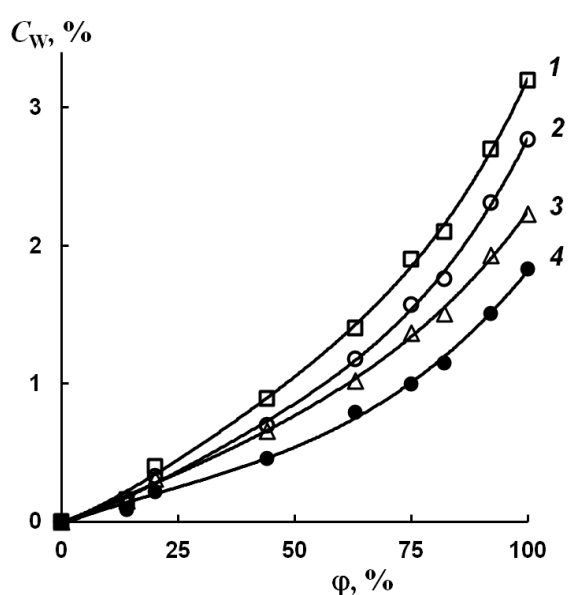


Рис. 1. Изотермы сорбции влаги СПУМ-4 (1), СПУМ-5 (2), СПУМ-1 (3) и СПУМ-3 (4)

Из изотерм сорбции влаги образцов СПУМ-1 и СПУМ-3 видно, что с увеличением плотности N_x сетки влагосодержание материала заметно снижается (рис.1, кривые 3 и 4). Вогнутый вид изотерм сорбции указывает на образование кластеров воды в СПУМ при высокой влажности воздуха (более 75%).

При замене ПТО гибких сегментов (СПУМ-1) на более полярные ППО сегменты (СПУМ-4) одинаковой молекулярной массы влагопоглощение образцов существенно возрастает (кривые 3 и 1, рис.1). Увеличение молекулярной

массы ППО гибких сегментов (табл. 1) приводит к уменьшению влагопоглощения (кривая 2, рис.1). Причина этого явления – повышение степени микрофазового разделения уретанмочевинных блоков и ППО сегментов с увеличением их MM с 1000 до 2000, что отчетливо видно по снижению температуры стеклования гибкой фазы СПУМ-5 T_g^s на $39^{\circ}C$ по сравнению с T_g^s СПУМ-1. То же самое следует и из данных, полученных методом ИК-спектроскопии.

При увлажнении для всех образцов СПУМ-1 – СПУМ-5 наблюдается снижение условного модуля, что свидетельствует о пластифицирующем действии влаги на гибкую полимерную матрицу. Относительная критическая деформация ε_k закономерно снижается с повышением плотности сетки полиуретанмочевины и практически не изменяется при увлажнении (табл. 2).

Таблица 2. Физико-механические характеристики сухих и увлажненных образцов СПУМ

φ , %	СПУМ-1		СПУМ-2		СПУМ-3		СПУМ-4		СПУМ-5	
	ε_k , %	E_{100} , МПа	ε_k , %	E_{100} , МПа	ε_k , %	E_{100} , МПа	ε_k , %	E_{100} , МПа	ε_k , %	E_{100} , МПа
0	460	14.0	422	14.6	363	15.2	528	11.9	668	3.6
22	450	13.9	430	13.7	366	15.2	540	9.9	664	3.3
43	458	12.7	421	12.9	357	15.1	530	7.9	590	3.0
63.5	465	11.8	419	12.0	350	14.6	-	-	-	-
75	460	11.4	430	11.7	348	13.8	523	5.7	545	2.6
92	464	10.4	425	10.6	347	12.6	529	4.6	435	2.2
100	-	-	-	-	-	-	533	4.1	320	1.8

С увеличением количества поперечных сшивок снижается истинная прочность f_p эластомера, что связано с увеличением доли нагрузки на химические связи при растяжении материала. Однако при этом прочностные характеристики СПУМ становятся более устойчивыми к действию влаги в широком интервале относительной влажности воздуха (рис. 2 и 3). Особенно это видно по значениям относительных значений f_p/f_{p0} , где f_{p0} – прочность сухого образца.

Из рис. 3 видно, что степень снижения прочности при высокой влажности воздуха $\varphi=92\%$ для СПУМ-3 составляет 25%, а для СПУМ-1 с редкой химической сеткой достигает 38%. Композиция СПУМ-2 по чувствительности к действию влажной атмосферы занимает промежуточное положение.

Таким образом, впервые установлен факт положительного влияния плотной химической сетки, образованной поперечными биуретовыми связями, на устойчивость физико-механических свойств полиуретанмочевин к действию влаги.

Результаты исследования механического поведения во влажной среде СПУМ-4 и СПУМ-5 с более полярными ППО сегментами показывают, что их модуль упругости значительно снижается при увлажнении до высокой влажности. Существенно снижается и относительная критическая деформация СПУМ-5, особенно в парах воды (Табл.2). Прочностные

характеристики сильно снижаются уже при влажности воздуха 75%. Причем в большей степени падает прочность материала с большой молекулярной массой гибких сегментов.

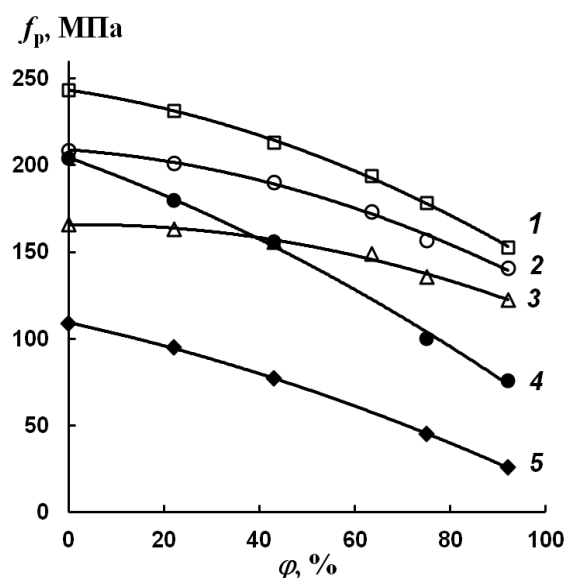


Рис. 2. Зависимость f_p от φ для СПУМ-1 (1),– СПУМ-2 (2), СПУМ-3 (3), СПУМ-4 (4) и СПУМ-5 (5)

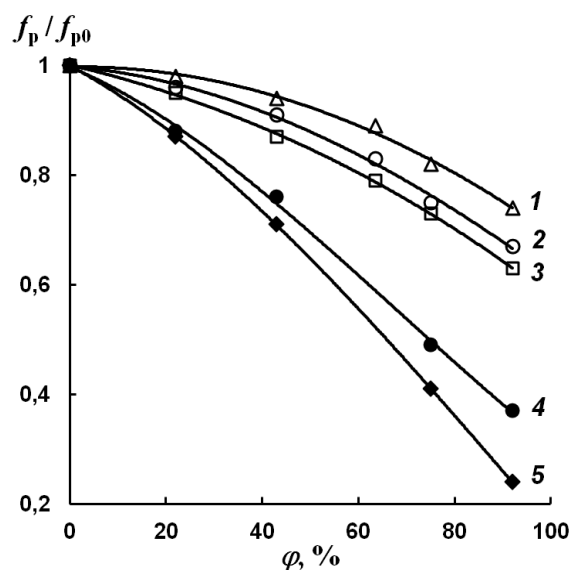


Рис. 3. Зависимость отношения f_p/f_{p0} от φ для СПУМ-3 (1), СПУМ-2 (2), СПУМ-1 (3), СПУМ-4 (4) и СПУМ-5 (5)

В работе [5] методом ИК-спектроскопии установлен факт частичного разрушения доменов уретанмочевинных жестких блоков при увлажнении полипропиленоксидуретанмочевины, что является фактором, отрицательно влияющим на ее устойчивость к действию влаги. Уменьшение концентрации жестких блоков в материале с 38 до 23% (табл. 1), как оказалось, приводит к большей степени снижения прочностных свойств СПУМ-5, чем СПУМ-4.

Таким образом, для эксплуатации во влажной среде более предпочтительны сшитые полиуретанмочевины с политетрамэтиленоксидными гибкими сегментами, чем с полипропиленоксидными гибкими блоками. Выявлено положительное влияние плотной химической сетки на устойчивость физико-механических свойств СПУМ во влажной атмосфере.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 12-03-00281_a).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Randall D., Lee S. The Polyurethanes Book. New York; 2003.
2. Prisacari C. Polyurethane Elastomers. From Morphology to Mechanical Aspects. New-York; 2011.
3. Tereshatov V.V., Makarova M.A., Senichev V.Yu., Slobodinyuk A.I. // Colloid and Polymer Science. 2012. V. 290, Issue 7. P. 641.
4. Терешатов В.В., Терешатова Э.Н., Волкова Е.Р. // Высокомолек. соед. 1995. Т. 37А, № 11. С. 1881.
5. Терешатов А.В., Федченко В.В., Терешатова Э.Н., Макарова М.А., Терешатов В.В. // Журнал прикладной химии. 2005. Т.78, вып.9. С.1547.

Е.Р. Волкова, В.В. Терешатов, Н.Б. Кондрашова, П.А. Ситников*

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт технической химии УрО РАН, г. Пермь

* Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ЭКСПЛУАТАЦИИ НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЖЕСТКИХ ПОЛИУРЕТАНОВ

Исследованы изменение физико-механических свойств полиуретановых материалов на основе смеси гидроксилсодержащих олигомеров и полиизоцианата, эксплуатирующихся во влажных условиях, и устойчивость этих полиуретанов к климатическим воздействиям в интервале температур от -50 до $+50$ °С.

Формирование пространственно-структурированных конструкционных полиуретанов (ПУ) на основе смесей олигомеров и изоцианатов, изучение закономерностей их поведения в условиях резкого перепада температуры и влажности, в том числе при температурах до минус 50°C , составляют важное направление современного материаловедения.

В работе исследованы высокопрочные жесткие полиуретановые композиты на основе смесей гидроксилсодержащих олигомеров различной функциональности и полиизоцианата (ПИЦ) [1]. Характерной особенностью этих систем является возможность получать быстроотверждающиеся конструкционные материалы низкотемпературного отверждения с уникальным комплексом физико-механических свойств [2]. Составы исследуемых ненаполненных и наполненных полиуретанов приведены в табл. 1 и 2.

В качестве полимерной основы наполненных ПУ использовали композиции на основе олигомерной смеси «олигооксиэтилендиол (Лапрол 402) : олигооксипропилентриол (Лапрол 373) : N,N,N',N'-тетраakis-(2-гидроксипропил)-этилендиамин (Лапрамол 294)» и ПИЦ с содержанием NCO-групп 30.8 мас. %. В матрицу полимера наполнитель вводили в виде порошка в количестве 0.5 мас. %. Температура перемешивания реакционной массы и отверждения готовых образцов составляла 25 ± 1 °С.

Физико-механические характеристики полимеров (прочность при растяжении σ_r , относительную критическую деформацию ε и модуль Юнга E – напряжение при растяжении 1–5%) определяли на универсальной машине «INSTRON 3365» (Великобритания) при температуре 25 ± 1 °С и скорости растяжения 0.056 с^{-1} . Равновесную степень набухания вычисляли по уравнению $G = (m - m_0)/m_0$, где m_0 и m – масса полимера до и после набухания соответственно.

Таблица 1. Состав и соотношение компонентов олигомерной основы полиуретанов

№ п/п	Шифр образца	Состав олигомерной основы, моль			
		Лапрамол 294	Лапрол 373	Олигодиол	
				Наименование	Содержание
1	ПУ-1	0.1	0.3	Лапрол 402	0.6
2	ПУ-2	0.2	0.2		0.6
3	ПУ-3	0.4	0.1		0.5
4	ПУ-4	0.2	0.4		0.4
5	ПУ-5	0.3	0.3		0.4
6	ПУ-6	0.3	0.3	Лапрол 602	0.4
7	ПУ-7	0.3	0.3	Лапрол 1052	0.4

Таблица 2. Полиуретаны, модифицированные наноматериалами на основе мезопористого SiO₂ (MCM-48) и другими наполнителями

№ п/п	Шифр образца	Соотношение компонентов олигомерной смеси, моль Лапрол 402 : Лапрол 373 : Лапрамол 294	Наполнитель
1	ПУ-8	0.6 : 0.2 : 0.2	MCM-48
2	ПУ-9		CuO/ MCM-48
3	ПУ-10		NiO/ MCM-48
4	ПУ-11		Fe ₂ O ₃ / MCM-48
5	ПУ-12		TiO ₂ / MCM-48
6	ПУ-13		ZrO ₂ / MCM-48
7	ПУ-14	0.4 : 0.4 : 0.2	Fe ₂ O ₃ /MCM-48
8	ПУ-15		нанотрубки НТ44Б
9	ПУ-16		нанотрубки «Таунит»
10	ПУ-17		шунгит

Полиуретановые эластомеры и изделия на их основе (защитно-герметизирующие материалы и покрытия) зачастую предназначены для эксплуатации в физически агрессивных средах. При определенных условиях агрессивной средой для ПУ может являться вода или влажная среда [3]. Несмотря на гидрофобность и низкую сорбционную способность жестких ПУ по отношению к воде, она может оказывать значительное влияние на упругие и прочностные свойства ПУ материалов. В табл. 3 представлены физико-механические характеристики исследуемых ПУ до и после набухания в воде при температуре 25 °С в течение 1 месяца.

Известно, что поглощение низкомолекулярных жидкостей эластомером порождает напряженно-деформированное состояние полимерной матрицы [4]. Возникновение напряженного состояния приводит к отрыву матрицы от частиц наполнителя с образованием вакуолей (микропустот). Из табл. 3 видно, что после выдержки в воде в течение 1 месяца прочность и модуль Юнга всех материалов падают.

Вода, диффундируя в полимер, вызывает деструкцию полимерной цепи, часть водородных связей разрушается, что ухудшает физико-механические свойства материала.

Таблица 3. Влияние влаги на физико-механические характеристики жестких полиуретанов

№ п/п	Образец	G, %	Физико-механические характеристики $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$			
			До набухания		После набухания	
			σ_p , МПа	E , МПа	σ_p , МПа	E , МПа
1	ПУ-1	5.9	61.6	551	18.9	186
2	ПУ-2	4.25	69.6	661	44.1	581
3	ПУ-3	3.62	75.3	759	54.3	883
4	ПУ-6	4.12	71.8	864	36.8	420
5	ПУ-7	5.28	33.8	294	22.4	325
6	ПУ-8	6.65	40.9	409	11.1	170
7	ПУ-9	5.31	76.2	760	29.7	575
8	ПУ-10	5.99	64.5	800	34.6	833
9	ПУ-11	4.67	82.7	800	27.2	710
10	ПУ-12	3.66	69.3	850	27.0	920
11	ПУ-13	3.11	61.7	700	29.0	1000

Для наполненных материалов, во-первых, происходит разрушение адгезионной связи на границе полимер – наполнитель, а во-вторых, микропустоты при набухании заполняются водой, увеличиваются в размерах, что приводит к большей дефектности материала и резкому снижению прочности. Однако, уровень изменения прочности и модуля Юнга для различных композиционных материалов, контактирующих с водой, неодинаков. Наиболее стабильным по прочностным показателям является материал ПУ-3, содержащий в смесевой олигомерной основе 0.4 моль 4 функционального каталитически активного N,N,N',N'-тетраakis-(2-гидроксипропил)-этилендиамина и отличающийся более прочной сеткой водородных связей, центрами которой являются жесткие блоки, образованные в результате реакции NCO-групп ПИЦ и OH-групп Лапрола 294. Изменение прочности ПУ-3 после выдержки в воде в течение 1 месяца составило 28 %. Для наполненных ПУ падение прочности составляет от 40 (композиция, наполненная NiO/MCM-48) до 73 % (композиция, наполненная немодифицированным MCM-48). Относительная критическая деформация после набухания для ненаполненных композитов варьируется от 9–12 % (ПУ-3) до 13–18 % (ПУ-2); для наполненных от 13–15 % (ПУ-11) до 20–26 % (ПУ-12).

В табл. 4 и 5 представлены результаты изменения прочности и модуля Юнга жестких полиуретанов низкотемпературного отверждения в интервале температур от -50 до $+50\text{ }^{\circ}\text{C}$. Деформация в области пониженных температур составила 10–16 % как наполненных, так и ненаполненных композиций.

Таблица 4. Влияние температуры на прочность полиуретанов

№ п/п	Образец	Прочность при растяжении σ_p , МПа			
		- 50 °С	0 °С	25 °С	50 °С
1	ПУ-4	47.4	55.4	70.2	46.4
2	ПУ-5	28.9	48.7	80.0	49.8
3	ПУ-11	44.0	60.0	82.7	24.2
4	ПУ-14	37.5	44.9	57.8	42.4
5	ПУ-15	40.4	79.5	76.2	46.2
6	ПУ-16	20.0	49.0	63.0	40.5
7	ПУ-17	32.1	63.7	77.8	47.0

Таблица 5. Влияние температуры на модуль Юнга полиуретанов

№ п/п	Образец	Модуль Юнга E , МПа			
		- 50 °С	0 °С	25 °С	50 °С
1	ПУ-4	400	450	827	625
2	ПУ-5	450	600	1096	550
3	ПУ-11	375	375	800	325
4	ПУ-14	350	500	720	587
5	ПУ-15	375	400	667	525
6	ПУ-16	467	560	933	450
7	ПУ-17	566	700	1000	450

Таким образом, на конкретных образцах продемонстрирована работоспособность жестких полиуретанов на основе смесей гидроксилсодержащих олигомеров и ПИЦ в естественных климатических условиях (от -50 до +50 °С). Представленные материалы характеризуются относительной критической деформацией 10–16 % при низких температурах и сохраняют высокий модуль упругости до температуры +50°С.

Работа выполнена при финансовой поддержке ОХНМ РАН (проект 12-Т-3-1002), УрО РАН (проект 12-33-2-004 АРКТИКА), РФФИ и Администрации Пермского края (проект 13-03-96001).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Volkova E.R., Tereshatov V.V., Vnutskikh Zh.A. // Rus. J. of Appl. Chem. 2010. V. 83. №. 8. P. 1372.
2. Волкова Е.Р., Терешатов В.В., Тутубалина И.Л. // Перспективные материалы. 2011. № 2. С. 85.
3. Волкова Е.Р. // Пластические массы. 2010. № 6. С. 18.
4. Денисюк Е.Я., Волкова Е.Р. // Высокомолек. соед. 2003. Т. 45, № 7. С. 1160.

УДК 541.124-16

Ж.А. Внутских

Институт технической химии Уральского отделения Российской академии наук (ИТХ УрО РАН), г. Пермь

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ НА СВЯЗЫВАНИЕ ГАЛОГЕНА ФТОРКАУЧУКА СКФ-26

Изучено взаимодействие продуктов термической деструкции фторкаучука СКФ-26 с гидроксидом кальция. Определены кинетические параметры процесса в изотермических условиях и температурно-временные характеристики полного связывания галогена в экологически безопасные продукты.

Светоозоностойкие резиновые материалы изготавливают на основе насыщенных каучуков – СКФ, СКЭП, ХСПЭ и БК. Резины на основе фторсодержащего каучука СКФ устойчивы к тепловому старению, воздействию масел, топлива, различных растворителей (даже при повышенных температурах), негорючие обладают высоким сопротивлением истиранию, но имеют низкую эластичность и малую стойкость к большинству тормозных жидкостей.

Рост производства рынка фторполимеров специального назначения составляет более 7% в год. В настоящее время количество отходов, отработавших свой срок изделий из полимеров велико, вопросы вторичной переработки полимеров, регенерации мономеров, пиролиза полимерных отходов становятся крайне актуальными.

Значительное место в утилизации вторичного полимерного сырья уделяется термическому разложению как способу преобразования высокомолекулярных соединений в низкомолекулярные. Известны методы разложения галогенсодержащих соединений в присутствии оксидов [1–4] и гидроксидов металлов [5; 6].

В данной работе представлены результаты исследований кинетики взаимодействия продуктов распада фторкаучука СКФ-26 с гидроксидом кальция с целью определения оптимальных температурно-временных режимов полного связывания фтора.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали реактивный препарат $\text{Ca}(\text{OH})_2$ марки "чда" (ГОСТ 9262-77), фторкаучук СКФ-26 $[(-\text{CF}_2\text{CF}_2)_n-(\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{CF}_2)_m]$.

Кинетику процесса взаимодействия продуктов разложения фторкаучука с неорганическим реагентом в изотермических условиях изучали в «условно-закрытом» реакторе, на дно которого помещали навеску образца, отделенную от неорганического реагента слоем кварца (размер частиц 250–500 мкм) при мольном соотношении гидроксид кальция:СКФ-26=2:1. Через определенные промежутки времени твердые продукты извлекали из реактора и проводили анализ содержания в них фторид-ионов. Образовавшийся карбонат удаляли путем прокаливания при температуре 800°C. Содержание фторидов находили весовым методом после растворения остатка в разбавленной уксусной

кислоте (1:2,5об.%), фильтрования, промывания осадка на беззольном фильтре (масса золы равна 0.00047 г). Фторид кальция взвешивали на аналитических весах НТР-220Е фирмы «Vibra» с точностью $1 \cdot 10^{-4}$ г.

Исследования в изотермических условиях проводили в интервале температур 450–500°C (рис.1).

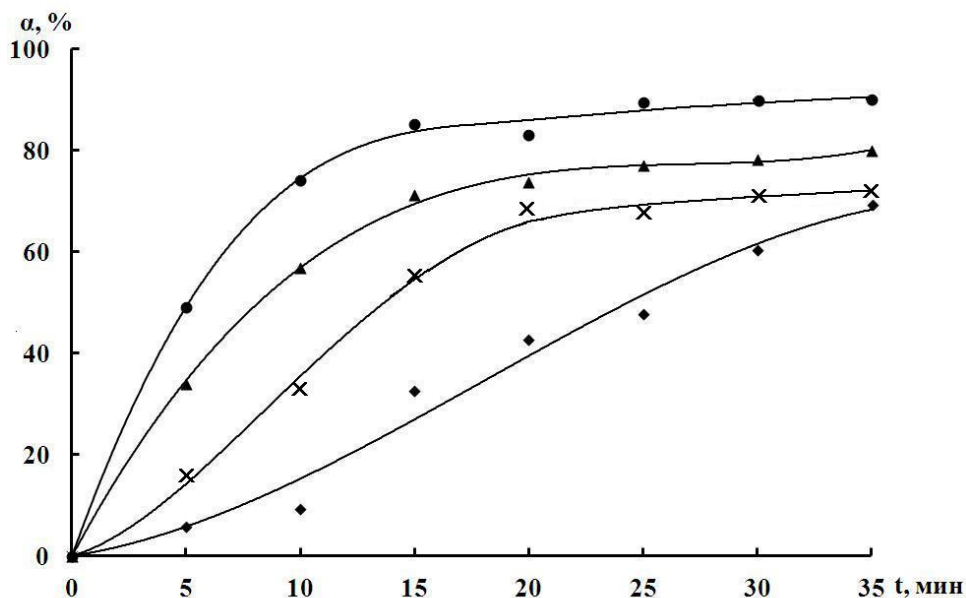


Рис.1. Зависимость степени связывания фтора α (%) СКФ-26 от времени t (мин) с $\text{Ca}(\text{OH})_2$ при температуре (°C): \blacklozenge - 450, \times - 470, \blacktriangle - 480, \bullet - 500

Кинетические параметры процесса взаимодействия газообразных продуктов распада фторкаучука СКФ-26 с $\text{Ca}(\text{OH})_2$ описываются уравнением «сжимающейся сферы», полученным для частного случая одновременного вступления в реакцию всей поверхности твердой фазы [7]

$$k_i \cdot a_0^{-1} \cdot t = 1 - (1 - \alpha)^{1/2},$$

где k_i – скорость реакции на поверхности раздела, a_0 – размер частиц, t – время реакции, α – степень связывания. Кинетика образования фторида кальция при взаимодействии продуктов распада СКФ-26 с гидроксидом кальция соответствует формальному порядку 1/2 до значения степени превращения 0,9 (табл.1).

С целью оптимизации температурно-временных режимов полного связывания фтора при деструкции фторкаучука проведён ряд опытов в трубчатой трёхзонной печи ПТ-1,1-70-3. Результаты представлены в таблице 2. Температуры зон задавали, исходя из ранее проведённого термогравиметрического анализа термического разложения СКФ-26 [8]: I зона $T=450^\circ\text{C}$, II - $T=475^\circ\text{C}$, III - $T=510^\circ\text{C}$.

Из табл. 2 видно, что распределение неорганического реагента по трём зонам вместо одной приводит к повышению степени связывания фтора в 8 раз и позволяет исключить использование кварца для увеличения времени контакта.

Таблица 1. Зависимость кинетических параметров процесса образования фторида кальция при взаимодействии продуктов распада СКФ-26 с $\text{Ca}(\text{OH})_2$
 $a_0[\text{Ca}(\text{OH})_2] = 3,03 \text{ мкм}$, $1-(1-\alpha)^{1/2}$ (при $\alpha = 0,07$) = 0,0356

$T, ^\circ\text{C}$	$k_i \cdot 10^2$, мкм/мин	α_F	$E^{\text{эфф}}_{\text{акт}}$, кДж/моль	$t_{0,07}$, мин	$k_{0,07} \cdot 10^2$ мкм/мин
450	4,39	0,696	93±6	5,71	1,89
470	7,48	0,720		2,98	3,62
480	8,51	0,790		0,98	11,01
500	12,45	0,894		0,58	18,60

Таблица 2. Зависимость степени связывания фтора продуктов распада СКФ-26 во фторид кальция от температуры и распределения $\text{Ca}(\text{OH})_2$ по зонам

№ п/п	$T, ^\circ\text{C}$ по зонам			Распределение $\text{Ca}(\text{OH})_2$ по зонам			$\alpha^{\text{max}}_F, \%$	Время достижения α_F , мин
	I	II	III	I	II	III		
1	450	450	510	—	—	+	11,71	40
2	450	450	510	+	—	+	75,36	40
3	440	440	490	+	—	+	34,82	40
4	450	450	500	+	—	+	69,10	40
5	450	475	510	+	+	+	95,65	40

кальция удовлетворительно описывается уравнением «сжимающейся сферы» с формальным порядком 1/2. Определены кинетические параметры этого процесса. Установлены температурно-временные режимы практически полного связывания галогена фторкаучука СКФ-26 в экологически безопасные продукты, в условиях использования трёхзонной печи.

Работа выполнена в рамках программы ОХНМ РАН (проект 12-Т-3-1005).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Weckhuysen В.М., Rosynek М.Р., Lunsford J.Н. // J. Phys. Chem. 1999. №1. P. 3157–3162.
2. Koper O., Li Y.-Xi, Klabunde K.J. // Chem. Mater. 1993. №5. P. 500-505.
3. Decker S.P., Klabunde J.S., Khaleel A., Klabunde K.J. // Environ. Sci. Technol. 2002. №36. P. 762–768.
4. Tamai T., Inazu K., Aika K. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 2004. №77. P. 1239-1247.
5. Внутских Ж.А., Федоров А.А., Чекрышкин Ю.С., Жилкина Е.А., Исмагилов З.Р., Керженцев М.А. // Химия в интересах устойчивого развития. 2001. №9. С. 715–721.
6. Внутских Ж.А. // Журнал прикладной химии. 2010. Т.83, вып.8. С.1364–1368.
7. Дельмон Б. Кинетика гетерогенных реакций. М., 1972. С.556.
8. Внутских Ж.А. // Сб. Физико-химия полимеров: Синтез, свойства и применение. Тверь, 2011. Вып.17. С.235–238.

И.С. Страхов¹, А.А. Губанов¹, М.С. Устинова¹, Д. И. Кривцов¹,
В.Я. Варшавский², Т.А. Ваграмян¹, Ю.В. Коршак¹

¹Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва

² ЗАО ХК «Композит», Москва

ХИМИЧЕСКАЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ПОВЕРХНОСТИ УГЛЕРОДНОГО ВОЛОКНА

Проведена химическая и электрохимическая обработка углеродного волокна, полученного двухстадийной термостабилизацией и карбонизацией полиакрилонитрильного волокна, с целью модификации его поверхности для усиления адгезии с эпоксидной матрицей. Химическое окисление надуксусной и надбензойной кислотами приводило к значительному изменению морфологии углеродного волокна и не оказывало позитивного влияния на механические свойства микропластиков. Электрохимическая обработка углеродных волокон вызывает сложные физико-химические процессы, приводящие в частности к травлению поверхности и образованию продольных каналов и сшивок между волокнами. Различные варианты электрохимической обработки углеродного волокна на основе ПАН в водных растворах аммонийных солей $(\text{NH}_4)\text{HCO}_3/(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ позволили выявить оптимальные условия и увеличить значение предела прочности при разрыве микропластиков в среднем на 12% по сравнению с исходным необработанным волокном. Нанесение на поверхность углеродных волокон полимерных слоев открывает альтернативный путь модификации их поверхностных свойств в комбинации с электрохимической обработкой волокна или непосредственно как самостоятельный метод нанесения таких слоев при электрохимическом воздействии.

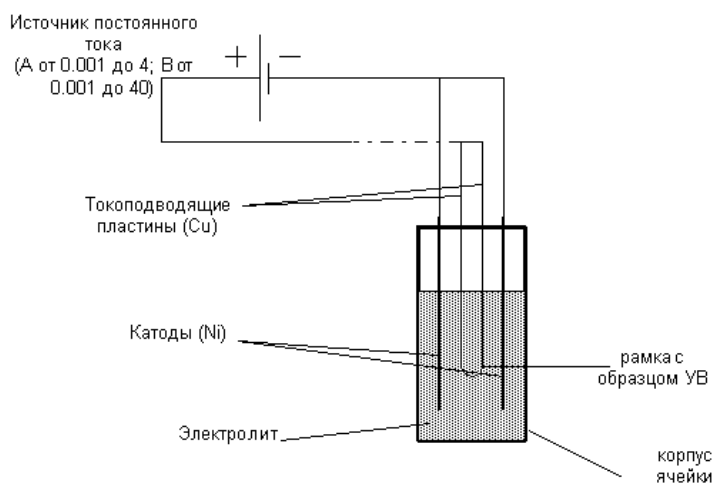
Волокна на основе полиакрилонитрила интенсивно используются в последние два десятилетия в качестве армирующего элемента композитов. Высокомодульные углеродные волокна (УВ) и высокопрочные волокна готовят термообработкой при различных температурах [1; 2]. Для увеличения взаимодействия волокно–матрица применяют химическую обработку УВ различными реагентами с целью создания на поверхности волокна химически связанных групп, усиливающих взаимодействие волокна с матрицей. В качестве одного из наиболее часто употребляемых и эффективных химических реагентов для указанной цели используют азотную кислоту [3; 4; 6; 7]. Было установлено, что такая обработка изменяет текстуру поверхности и химический состав поверхности УВ, что, в свою очередь, значительно влияет на их механические свойства [6; 7]. Концентрации азота после обработки несколько возрастает. В ряде работ использовано окисление УВ азотной кислотой под действием ультразвука [10–12] с последующей обработкой NaOH [9], тетраэтиленпентамином [8], а также смесями азотной кислоты с различными солями, например с азотнокислым серебром [14]. Показано, что сочетание химического и электрохимического модифицирования в азотной кислоте следует считать эффективным способом улучшения адгезии между волокном и композитной матрицей вследствие образования большого числа

кислородсодержащих групп на углеродном волокне [15]. Также были опробованы химическое окисление KMnO_4 в H_2SO_4 [16] и различные способы термического окисления путем нагревания УВ волокна в присутствии паров воды [17; 18], что приводило в последнем случае к образованию преимущественно карбоксильных групп. Из других способов химической обработки УВ на основе ПАН можно отметить модифицирование путем этерификации ОН-групп окисленной поверхности углеродного волокна химической обработкой 3,5-динитробензоилхлоридом [19]. Непосредственная обработка УВ водным раствором аммиака при 130°C приводила к заметному возрастанию содержания азота на поверхности углеродного волокна и появлению ОН-групп [20].

В настоящее время электрохимическая обработка (ЭХО) остается одним из весьма эффективных методов модифицирования поверхности УВ. В ряде случаев в качестве среды при ЭХО используют азотную кислоту [21]. В некоторых работах, например в [20], было исследовано влияние водного раствора аммиака на поверхностные свойства высокомолекулярного углеродного волокна. При одновременном использовании растворов аммиачных солей и электрохимической обработки УВ удается существенно повысить межфазное взаимодействие УВ с матрицей, однако предел прочности обработанного волокна понижается в результате морфологических изменений. Использование смешанного водного раствора бикарбоната аммония и оксалата аммония моногидрата позволило преодолеть нежелательный эффект разрушения первоначальной структуры волокон [22]. Возникновение азот- и кислородсодержащих групп (в первую очередь карбоксильных COOH) на поверхности волокна способствует образованию химических связей между УВ и матрицей и усилению адгезии. Следующим важным фактором, влияющим на прочность УВ, и в конечном итоге композита, является уменьшение размеров кристаллитов на $\sim 30\%$, что дает выигрыш в пределах прочности. Рамановские спектры указывают на снижение упорядоченности структуры углеродного волокна и появление органических молекул и фрагментов функциональных групп в УВ, подвергнутому различному времени ЭХО [23].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Химическую модификацию поверхности УВ проводили путем обработки волокна надкислотами – надуксусной и надбензойной в воде и хлороформе соответственно. Образцы обработанного волокна промывали и сушили на воздухе.



Электрохимическое окисление УВ проводилось в режиме постоянного тока в схематически представленной ячейке. В качестве источника тока использовались Tektronix PWS2326 DC, Пи-50 и Б5-50. Углеродное волокно является анодом,

который находится в контакте с токоподводящими пластинами. Использовали интервалы плотностей тока от 0,01 до 1,5 А/м². При больших величинах интенсивное выделение кислорода на аноде негативно сказывалось на механических характеристиках УВ. В качестве электролитов использовали водные растворы (NH₄)HCO₃/(NH₄)₂C₂O₄. Максимальное время обработки составляло 120 с.

Электрохимическую полимеризацию анилина на платиновых электродах проводили при концентрации мономера 0,1 моль/л дистиллированной воды. Готовый раствор с погруженным в него электродом сравнения соединяли солевым мостиком с насыщенным раствором KCl. Ячейку термостатировали при температуре 40⁰С. Величину потенциала устанавливали с помощью потенциостата, затем в ячейку погружали рабочий и вспомогательный электроды (Pt).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В серии опытов по химической обработке исходного углеродного волокна были использованы надбензойная и надуксусная кислоты. Обработка этими кислотами предполагает возможность образования различных полярных групп на поверхности УВ, таких, как карбоксильные, окси- и эпоксидные группы. Полученные предварительные результаты указывают на слишком глубокое протекание процесса окисления углеродного волокна, которое затрагивает не только его поверхность, но и вызывает образование каверн и значительное разрушение структуры самого волокна. На представленных ниже рис. 1, а,б, полученных методом сканирующей электронной микроскопии (SEM), отчетливо видно, что в ходе обработки происходят нарушение сплошности структуры индивидуальных волокон и образование наростов продуктов реакции и внутренних полостей на разломе индивидуальных волокон.

Таким образом, в опробованных условиях процессы окисления углеродного волокна пероксибензойной и пероксиуксусной кислотами протекают слишком интенсивно, что приводит к деградации основы

самого волокна и, как следствие, к драматическому падению разрывной прочности с 2,85 ГПа до 1,5 – 2,0 ГПа.

Электрохимическая обработка углеродного волокна проводилась в водной среде в растворе, содержащем смесь $(\text{NH}_4)\text{HCO}_3/(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ при соотношениях 1/1 и 1/2. Во всех опытах в качестве анода использовалось углеродное волокно.

Систематическое исследование условий реакции электрохимической обработки УВ показало, что в большинстве случаев не удается получить положительного эффекта – как следствие этого воздействия. Как правило, микропластики, приготовленные из подвергнутого ЭХО углеродного волокна, показывали снижение прочностных характеристик, как это видно на приведенных ниже табличных данных.

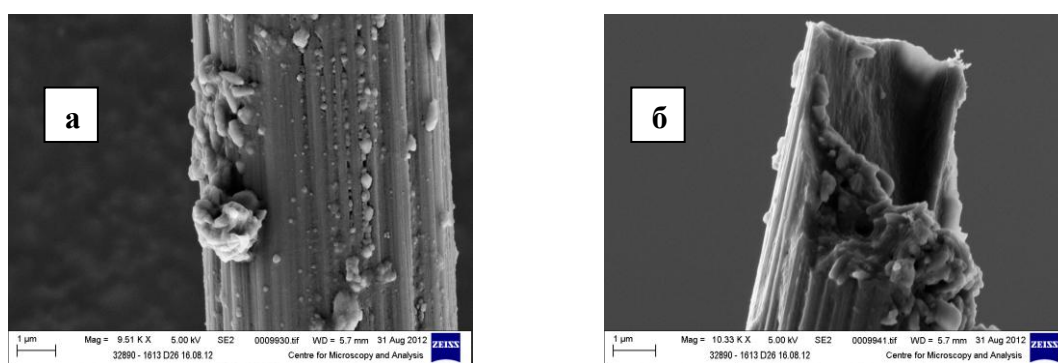


Рис.1. Микрофотографии (SEM) индивидуального углеродного волокна после обработки пероксибензойной кислотой

Таблица 1. Результаты механического испытания образцов микропластика на основе углеродного волокна, подвергнутого электрохимической обработке в растворе $(\text{NH}_4)\text{HCO}_3/(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ (1/2) в течение 10 с при силе тока 0,0785 А

Длина отрезка (м)	Масса отрезка (г)	Прочность (Н)	Предел прочности (МПа)
0,120	0,0132	210	3340,9
0,131	0,0144	156	2481,8
0,128	0,0141	163	2593,2
0,129	0,0142	159	2529,5

Однако в ходе систематического исследования удалось найти условия ЭХО углеродного волокна, при которых наблюдалось увеличение прочности микропластика в пределах ~7%.

В ходе такой электрохимической обработки углеродного волокна в присутствии раствора аммиака, как видно из рис. 2, по всей поверхности УВ возникают полости вдоль главной оси волокна, приводящие к увеличению его поверхности и образованию спаек, что наряду с появлением кислородсодержащих групп вызывает увеличение прочности микропластика на основе этого волокна

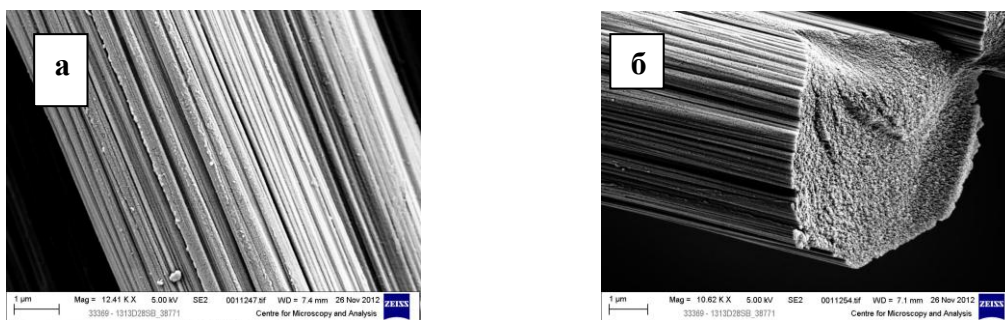


Рис.2. Образование продольных каналов и спаек (SEM) в ходе электрохимической обработки (травления) УВ в присутствии солей аммония в водных растворах

Таким образом, в определенных условиях непосредственное воздействие постоянного тока в среде используемого электролита позволяет проводить реакции модификации поверхности углеродного волокна с образованием полярных групп, что находится в соответствии с ранее рассмотренными литературными данными.

Среднее значение предела прочности определялось по следующей

формуле:

$$\bar{X} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n X = \frac{40584,2}{13} = 3121,86 \text{ МПа};$$

Величину стандартного отклонения отдельных значений S вычисляли по формуле

$$S = \sqrt{\frac{1}{n-1} \cdot \sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}$$

Стандартное отклонение (S) для полученных данных составило: S = 256.46 МПа. Все измерения проводились при скорости разрыва 3 мм/мин. В ходе экспериментальной работы удалось подобрать оптимальные условия, в которых модификация поверхности углеродного волокна приводит к позитивному эффекту. Прочность микропластика, полученного на обработанном анилином углеродном волокне, составила: $\mu = 3070,5 \pm 188,82$ МПа; $k_B = 6,15\%$. Полученное нами увеличение прочности микропластика после электрохимической полимеризации анилина на углеродном волокне, играющем роль анода, составило в среднем порядка 10% (9,4%).

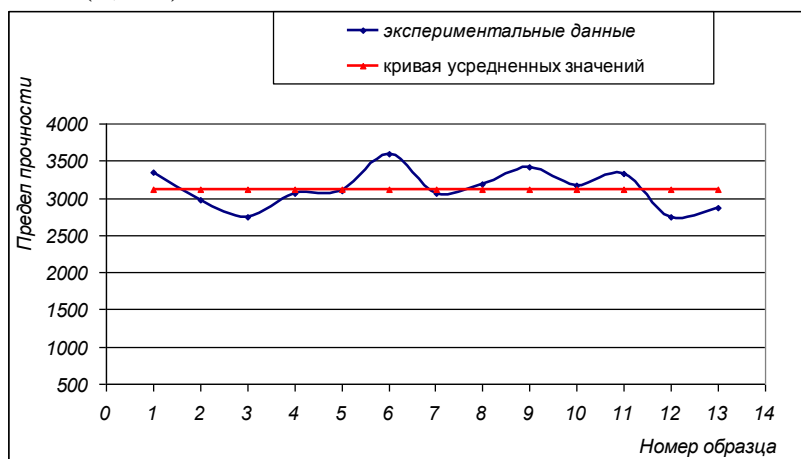


Рис. 3. Значения разрывной прочности, полученные экспериментально, и их усредненные значения для обработанного углеродного волокна в присутствии солей аммония в водных растворах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Варшавский В.Я. Углеродные волокна. М., 2007.
2. Donnet J.B., Wang T.K., Rebouillat S., Peng J.C.M. Editors, Carbon fibers, 3 ed. New York, 1998. P. 161–229.
3. Alexander M.R., Jones F.R. // Carbon. 1994, V. 32, No 5. P. 785.
4. Alexander M.R., Jones F.R. // Carbon .1996. V. 34, No 9. P. 1093.
6. Blazewicz S, Chlopek J, Blazewicz M, Wajler C. Middleton J, Pande G.N., Williams K.R., editors, Books & J. Intern. 1992. P. 364–372.
7. Blazewicz M., Blazewicz S., Wajler C. // Ceram. Intern. 1994. V. 20, No 2. P. 99.
8. Pittman C.U. Jr., He G.-R., Wu B., Gardner S.D. // Carbon 1997. V. 35. No 3, P. 317.
9. Zhihong Wu, Charles U., Pittman Jr. // Carbon 1995. V. 33. No 5, P. 597.
10. Eung Soo Kim, Tae Hwa Lee, Eun Jeong Kim, Jin-San Yoon // Carbon Fiber Composites. Journal of Applied Polymer Science. 2012. V. 126. E410–E418.
11. Pittman C. U. Jr., Wu Z., Jiang W., He G. R., Wu B., LiWu D., et al.// Carbon. 1997. V.35. P. 929.
12. Pittman C. U. Jr., He G. R., Wu B., Gardner S. D. // Carbon. 1997. V. 35, P. 317.
14. Das M., Ghosh J., Basu A. K // Ceram. Int. 2010. V. 36, No 8. C. 2511.
15. Тихомиров А.С., Сорокина Н.Е., Авдеев В.В. // Неорган. матер. 2011. Т. 47, No 6. С. 684.
16. Fujihira M., Osa T. // Prog. Batter. Sol. Cells. 1979. V. 2. P. 244.
17. Theodoridou E., Jannakoudakis A. D. // Z. Phys. Chem. N.F. 1982. V. 132. P. 175.
18. Jannakoudakis A.D., Theodoridou E. // Z. Phys. Chem. N.F.1983. V.136. P. 225.
19. Jannakoudakis P.D., Jannakoudakis A.D., Theodoridou E., Besenhard J.O. // J. Appl. Electrochem. 1989. V. 19. P. 341.
20. Severinia F., Formarob L., Pegoraro M., Poscac L. // Carbon. 2002. V. 40. P. 735.
21. Wang Yu-Qing, Viswanathan H., Audi A.A., Sherwood P. M. A. // Chem. Mater. 2000. V.12. P. 1100.
22. Liu J., Tian Y., Chen Y., Liang J. // Applied Surface Science. 2010. V . 256, No 21. P. 6199-6204.
23. Zhang Min, Zhu Bo, Wang Cheng-guo, Wei Han-xing // Guangpuxue yu guangpu fenxi=Spectrosc. and Spectr. Anal. 2010. V. 30, No 1. P. 105.

УДК 541.64; 547, 458.82

Ю.Н. Сазанов, Г.Н. Фёдорова, Е.М. Куликова, А.В. Новосёлова,
Л.А. Нудьга

Институт высокомолекулярных соединений РАН, г. Санкт-Петербург

СОКАРБОНИЗАЦИЯ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА С АЗОТСОДЕРЖАЩИМИ ПОЛИСАХАРИДАМИ

Исследованы возможности термохимической сокарбонизации полиакрилонитрила с хитином и хитозаном путем совместной термообработки смесей этих полимеров. Получены данные об их взаимодействии на уровне образования комплексов в диметилформамиде и диметилацетамиде при температуре циклизации полиакрилонитрила (230–300°С). Определены основные термические характеристики и величины коксовых чисел продуктов сокарбонизации.

Известно, что полиакрилонитрил (ПАН) и производные целлюлозы являются основными прекурсорами для получения углеродных материалов [1; 2]. Как показано ранее [3; 4], при совместной карбонизации ПАН с другими азотсодержащими полимерами происходит термохимическое взаимодействие исходных компонентов. На различных стадиях такого взаимодействия образуются новые соединения, при карбонизации которых получают продукты полиуглеродной структуры с рядом специфических свойств. Установлена особая роль атомов азота в формировании структуры карбонизата как на ранней стадии сокарбонизации, так и на свойствах конечных продуктов [5; 6]. В настоящей работе рассмотрена возможность сокарбонизации ПАН с азотсодержащими полимерами природного происхождения – хитином (ХТ) и хитозаном (ХТЗ). Используемые в работе полисахариды – вещества с неограниченной сырьевой базой, применение которых для получения карбонизованных продуктов имеет большую перспективу. В научной литературе очень мало сведений о карбонизации ХТ и ХТЗ. Что касается их термодеструкции, то в некоторых сообщениях отмечено, что продукты деструкции содержат достаточное количество промежуточных соединений, которые могут взаимодействовать с другими полимерами по внутри- и межмолекулярным механизмам.

В настоящей работе выбор ПАН в качестве компонента для сокарбонизации с ХТ и ХТЗ обусловлен способностью ПАН армировать другие полимеры, повышая их показатели по прочности и термостабильности. Для реализации этой задачи выбраны образцы ПАН, синтезированные по радикальному и анионному механизму, а также частично зациклизованные образцы. Исследование их термической и термоокислительной деструкции в широком температурном диапазоне показало [7] возможность термохимического синтеза новых структур со свойствами, отличающимися от исходных компонентов. Кроме того,

специфика каждого соединения ПАН определяет структуру и свойства продуктов сокарбонизации с ХТ и ХТЗ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Анализ термохимического взаимодействия ПАН с ХТ и ХТЗ проводили на смесевых образцах (1:1 по массе) в виде порошков; в прессованных таблетках, а также на плёнках и блоках, приготовленных из смесей растворов исходных полимеров в ДМФА. Для проведения работы использовали ПАН, синтезированный методом радикальной полимеризации, $[\eta]_{\text{в ДМФА}} = 6$. Хитин и хитозан – продукты переработки крабового панциря, ХТ – средняя молекулярная масса 282 кДа, зольность 0.1%, ХТЗ – средняя молекулярная масса 245 кДа, степень дезацетилирования 0.79. Образцы помещали в специальные держатели термоаналитических приборов и испытывали в режимах, описанных ранее [7], с фиксацией гравиметрических и термических характеристик промежуточных и конечных продуктов сокарбонизации.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Серия опытов по термообработке порошковых смесей ПАН с ХТ и ХТЗ в вакууме в изотермическом режиме показала влияние ПАН на термические характеристики смесей при температурах 200, 250 и 300°C. Хорошо видно, что наибольший стабилизирующий эффект ПАН наблюдается при 300°C, т.е. в начале реакции циклизации ПАН. Так, при температуре 300°C потери массы ХТ и ХТЗ снижаются на 15–20% в присутствии ПАН по сравнению с опытами на гомополимерах. Вероятно, в этой температурной области происходит ингибирование некоторых реакций термодеструкции ХТ и ХТЗ в момент термодеструкции их макромолекул. Это явление объяснимо повышенной реакционной способностью аминогруппы ХТЗ по сравнению с N-ацетильной группой ХТ при температуре термодеструкции этих полимеров. При комплексном термическом анализе смесевых композиций, приготовленных в виде пленок из совместных растворов ПАН и ХТ в ДМФА, заметно различие термохимических реакций смесей и исходных соединений (рис.1). Наблюдается тенденция к химическому взаимодействию смесей при низких температурах с участием растворителя при длительной выдержке смесевых растворов (кривые 1, 3 и 4). Следует подчеркнуть, что доминирующей реакцией в исследованном интервале температур является циклизация ПАН, сопровождающаяся мощным экзотермическим эффектом. Величина этого эффекта пропорциональна количеству кислорода, поступающего в реакционную систему из воздуха, а также количеству кислородсодержащих соединений, образующихся при синтезе и выделении ПАН. Вероятно, кислород в определенной мере препятствует

взаимодействию ПАН с ХТ и ХТЗ, сдвигая реакции в сторону образования летучих продуктов термоокислительной деструкции.

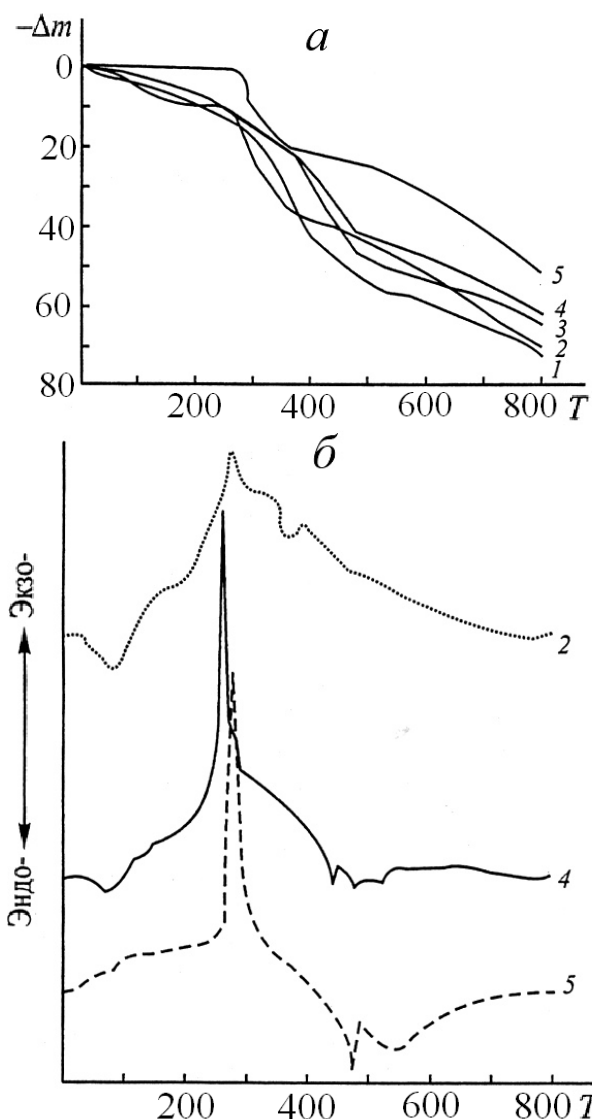


Рис. 1. Кривые ТГ (а) и ДТА (б) образцов ПАН, ХТ и их смесей в атмосфере воздуха. Скорость нагрева 10 град·мин⁻¹, навески 50 мг. Т – температура, (°С), Δm – потеря массы (%); то же для рис. 2, 3.

1 – пленка ПАН+ХТ из ДМФА (1:1 по массе), отлита сразу после смешения растворов; 2 – порошок ХТ; 3 – пленка ПАН+ХТ из ДМФА, отлита после выдержки смеси растворов в течение 72 ч; 4 – порошок ХТ в растворе ПАН в ДМФА; 5 – порошок ПАН

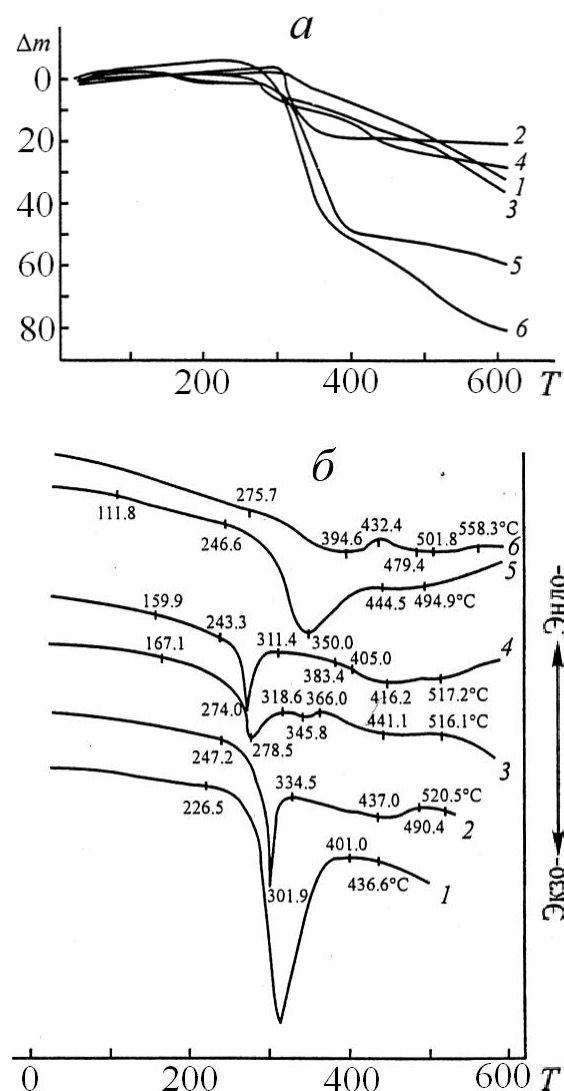


Рис. 2. Кривые ТГ (а) и ДСК (б) образцов ПАН, ХТ и пленки ПАН+ХТ, приготовленной из ДМФА.

Скорость нагрева 10 град·мин⁻¹, навески 5 мг; то же для рис. 3.

1, 2 – порошок ПАН; 3, 4 – смесевая пленка; 5, 6 – порошок ХТ.

1, 3, 5 – в воздухе; 2, 4, 6 – в азоте

Для выяснения этого проведена серия опытов по термохимическому взаимодействию указанных компонентов в атмосфере азота. На рис. 2 показаны кривые ТГ и ДСК, полученные при нагревании на воздухе и в токе азота образцов ПАН, ХТ и их композитной пленки. Наиболее

интересным в этой серии опытов является существенное повышение термостойкости и величины КЧ смесевой композиции, приготовленной в виде пленки из совмещенных растворов ПАН и ХТ в ДМФА после длительной сушки и термовыдержки. Из сравнения кривых ТГ исследованных образцов видно, что композитная пленка (кривые 3, 4) заметно отличается от исходных полимеров по температурным и гравиметрическим характеристикам. Характер изменения потерь массы Δm в интервале температур 20–600°C свидетельствует о наличии термохимического взаимодействия ПАН с ХТ. Начальная ступень $\Delta m=5-6\%$ наблюдается в области температур 130–270°C. Её можно отнести к выделению остатков ДМФА, который, как известно [8; 9], участвует в образовании интерполимерных комплексов при термообработке полимеров. После 270°C происходит ускорение потерь массы за счет развития термодеструкционных процессов. Отличительной чертой деструкции композитных плёнок на этом этапе является заметное уменьшение величины Δm по сравнению с потерями массы для порошковых образцов ПАН и ХТ. Таким образом, в области максимума термической активности (250–320°C) исходных полимеров почти полностью ингибируются термодеструкционные реакции, характерные для ХТ, а также изменяется баланс летучих продуктов деструкции ПАН. При дальнейшем повышении температуры (315–400°C) наступает стадия карбонизации ПАН пленочного композита, характеризующаяся снижением скорости и количества выделяющихся летучих продуктов. Отмеченные особенности позволяют считать, что в результате комплексных термохимических реакций происходит взаимодействие ХТ с ПАН с образованием сшитой структуры, отличной по своему строению от исходных полимеров. К аналогичному выводу приводит анализ эффектов, сопровождающих термохимические реакции исследованных образцов. Кривые ДСК (рис. 2, б) показывают существенные различия температурных и энергетических показателей исходных полимеров и композитной пленки. При обосновании выбора компонентов для сокарбонизации подчеркивалась необходимость совпадения температурных границ наибольшей термической активности обоих полимеров. Соблюдение этого условия подтверждается экзотермическими эффектами на кривых ДСК ПАН и ХТ (кривые 1,5), максимумы которых определяются температурами 317.9 и 350.0°C; границы пиков 232–400°C для ПАН и 246–405°C для ХТ. Общая энергия активации этих процессов составляет 344.15 и 198.66 кДж·моль⁻¹ соответственно. В случае ПАН эта энергия является суммарным эффектом циклизации и частичного окисления; в случае ХТ – это суперпозиция реакций окисления, термодеструкции и испарения летучих продуктов деструкции. В атмосфере азота эти показатели заметно ниже – 70.52 для ПАН и 67.28 кДж·моль⁻¹ для ХТ, что объяснимо отсутствием окислительных реакций. Картина

тепловыделения для пленочных композитов существенно отличается от таковой для исходных полимеров. Так, по температурам максимумов – сдвиг в область низких температур на 40–60°C, границам эффекта – на 70–120°C и энергия активации деструкции и циклизации – в среднем на 40 кДж·моль⁻¹ меньше, чем у полимеров, независимо от окружающей газовой среды.

Таким образом, возможность термохимической сокарбонизации наиболее заметно реализуется путем совмещения растворов ПАН и ХТ в ДМФА с последующей выдержкой полученной смеси до образования стабильных комплексов с растворителем. Длительная низкотемпературная термообработка (120–200°C) приводит к постепенному разрушению комплексов, во время которого, очевидно, образуется промежуточное соединение между ХТ и ПАН, где роль инициатора циклизации ПАН играет ХТ за счет активации N-ацетильной группы или свободных гидроксильных групп. Вопрос образования промежуточных соединений для ПАН детально обсужден в работе [10], в которой авторы доказали наличие ионизированных структур, закомплексованных с молекулами растворителя – ДМФА. Подобные структуры могут также иницировать реакции взаимодействия ПАН с ХТ, опережая по температуре реакции циклизации ПАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Перепелкин К.Е. // Хим. волокна. 2002. №4. С. 32.
2. Фиалков А.С. Углерод, межслоевые соединения и композиты на его основе. М., 1997.
3. Сазанов Ю.Н., Спирина Т.Н., Новосёлова А.В. и др. // X Всесоюз. совещ. по терм. анализу: тез. докл. Л., 1989. С.197.
4. Sazanov Yu. N. // J. Therm. Anal. 1990. V. 36, №2. P. 361.
5. Грибанов А.В., Сазанов Ю.Н. // ЖПХ. 1997. Т. 70, №6. С. 881.
6. Грибанов А.В., Сазанов Ю.Н. // ЖПХ. 2000. Т. 73, №3. С. 465.
7. Сазанов Ю.Н., Нудьга Л.А., Новосёлова А.В. и др. // ЖПХ. 2004. Т. 77, вып. 4. С. 643.
8. Sazanov Yu. N., Spirina T.N., Shibaev L.A. et al. // J. Thermal Anal. 1990. V. 36. N.12. P. 2329.
9. Сазанов Ю.Н., Силянская И.Г., Спирина Т.Н. и др. // Высокомолек. соед. 1992. Т. 33А, №8. С. 1617.
10. Платонова Н.В., Клименко И.Б., Майбуров С.П. // Высокомолек. соед. 1991. Т. 32Б, №9. С. 698.

УДК 539:124;539.2+543.842

Ю.Н. Сазанов, Г.Н. Фёдорова, Е.М. Куликова, А.В. Новосёлова,
А.В. Грибанов

Институт высокомолекулярных соединений РАН, г. Санкт-Петербург

СОКАРБОНИЗАЦИЯ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА С ЛИГНИНОМ

Исследованы временные, температурные и концентрационные зависимости термохимического взаимодействия лигнина с полиакрилонитрилом с целью получения композитных материалов – прекурсоров углеродных карбонизатов повышенной термостойкости и прочности.

Известно, что композиционные полимерные материалы представляют собой высокомолекулярные соединения, образованные в результате взаимодействия двух или нескольких компонентов и обладающие свойствами, существенно отличающимися от свойств исходных соединений [1]. При решении прикладных задач проводится целенаправленное объединение веществ с разной структурой для придания или усиления некоторых эксплуатационных показателей известных материалов за счёт свойств второго компонента, используя принцип синергизма. Примером таких работ являются термохимические исследования взаимодействия полиакрилонитрила (ПАН) с некоторыми полимерами, в частности азотсодержащими природными полисахаридами [2–4]. Полученные результаты показали возможность использовать уникальные возможности ПАН повышать прочностные и термические показатели природных и синтетических полимеров. Эти наблюдения позволили сформулировать основные принципы получения углеродных композитов путем термохимической сокарбонизации полимеров [5].

В настоящей работе объектом термохимического армирования полиакрилонитрилом выбран лигнин, отходы которого в мировом исчислении составляют десятки миллионов тонн в год и представляют собой серьёзную экологическую проблему регионального масштаба [6].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных соединений использовали ПАН, синтезированный по радикальному механизму полимеризации [7], и порошок ЛГ, выделенный с помощью кислотного гидролиза [8]. Динамический термический анализ проводили на дериватографе фирмы МОМ, модель С (Венгрия), скорость нагрева $10 \text{ град}\cdot\text{мин}^{-1}$ в воздушной атмосфере; величина навески 50–100 мг, керамические тигли. Динамический и изотермический анализ ПАН, ЛГ и их механических смесей в виде порошков при соотношении ПАН:ЛГ, равном 25:75, 50:50, 75:25, выполняли на установке ТВА [9] в атмосфере азота и в вакууме.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

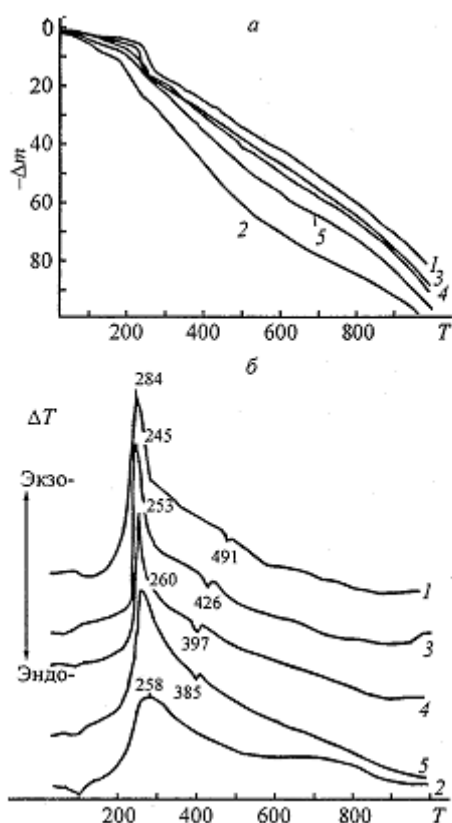


Рис. 1. Кривые ТГ (а) и ДТА (б) образцов ЛГ, ПАН и их порошковых смесей при термодинамическом нагреве со скоростью $10 \text{ град} \cdot \text{мин}^{-1}$ в воздушной атмосфере. Δm – потеря массы (мг), T – температура ($^{\circ}\text{C}$).
 1 – ПАН, 2 – ЛГ, ЛГ:ПАН, 3 – ЛГ:ПАН=15:75, 4 – ЛГ:ПАН=50:50, 5 – ЛГ:ПАН=75:25

Первым этапом исследования термохимических реакций ЛГ, ПАН и их смеси явилась идентификация основных термических параметров, характеризующих поведение испытуемых образцов в течение их нагревания от комнатной температуры до температуры полного разложения и испарения продуктов термодеструкции или определенного температурного предела.

На рис. 1, а приведены кривые ТГ интегральной потери массы при нагревании образцов с постоянной скоростью до 1000°C , на рис.1б (кривые ДТА) зафиксированы тепловые эффекты, сопровождающие термохимические превращения образцов в том же температурном интервале, одновременно с записью кривой ТГ. Анализируя вид кривых ТГ и ДТА (рис.1) на начальной стадии потерь массы до температуры 230°C , можно констатировать, что удаление летучих продуктов из смесей ЛГ–ПАН происходит за счет термодеструкции ЛГ, качественный состав этих продуктов (кислая вода, следы фенола

и его замещенных) подтверждает приоритет деструкции ЛГ. Вероятно, наличие фенолов инициирует начало циклизации ПАН при более низкой температуре и тем самым сдвигает равновесие возможных конкурентных реакций термодеструкции ПАН в сторону циклообразования по сравнению с реакциями взаимодействия ПАН с продуктами термодеструкции ЛГ. Такое развитие термохимических реакций в смеси ЛГ–ПАН затрудняет реализацию первого принципа сокарбонизации, который постулирует необходимость совпадения температурных интервалов высокой термореактивности обоих взаимодействующих компонентов. Во избежание активизации низкотемпературных продуктов термодеструкции ЛГ были проведены опыты по изотермической выдержке ЛГ и его смесей с ПАН при разных температурах и составе окружающей среды. Результаты

показывают, что при шестичасовой изотермической выдержке при 200°C ЛГ теряет около 17% массы без стабилизации этого процесса.

Введение в ЛГ порошка ПАН приводит к определенной термостабилизации ЛГ, что заметно из сравнения кривых потери массы в изотермическом режиме при температурах 200 и 300°C для смесевых составов ЛГ-ПАН различных концентраций исходных полимеров. Следует отметить, что при содержании в смеси ПАН в количестве 25% при 200°C наблюдается минимальное падение массы для ЛГ за счет удаления низкомолекулярных продуктов термодеструкции. Этот эффект также ощутим и при увеличении температуры термовыдержки до 300°C.

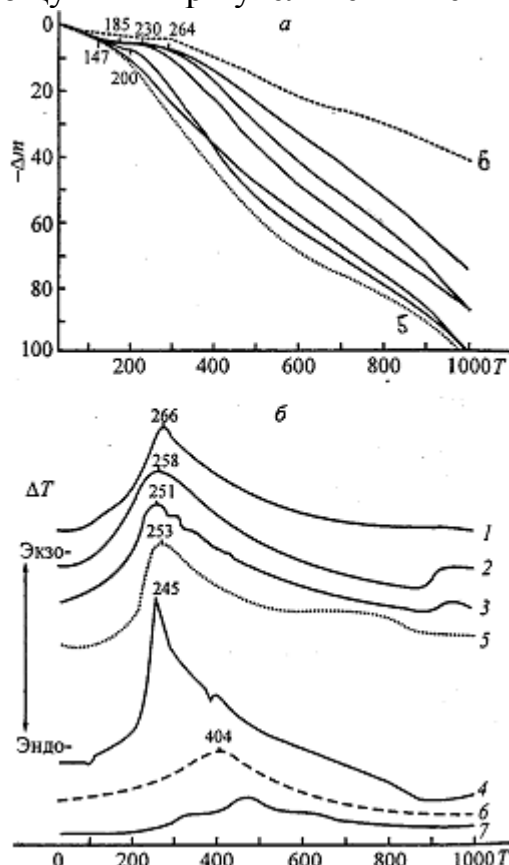


Рис.2. Кривые ТГ(а) и ДТА(б) образцов ЛГ(5) и ПАН(6), прогретых при 300°C в течение 6 ч в N₂; смеси ЛГ:ПАН=75:25 (1); смеси ЛГ:ПАН=75:25 (2), прогретой при 400°C в течение 6 ч в N₂; ЛГ, прогретого при 200°C в течение 6 ч в N₂(3)

Таким образом, можно сделать заключение о положительном влиянии ПАН на процесс термостабилизации ЛГ и кинетику термохимических реакций взаимодействия ПАН с ЛГ. Следует отметить, что ещё одним фактором, определяющим кинетику взаимодействия лигнина с ПАН, является масса образца. На рис.2 приведены кривые ТГ и ДТА той же смеси большей навески (кривые 7). Заметное увеличение всех термических параметров этого образца позволяет сделать заключение о существенном влиянии «диффузного фактора» на кинетику карбонизации смеси ЛГ-ПАН.

Подтверждением этого предположения являются опыты по динамическому термоанализу методом ТВА, из которых видно, что газовыделение при нагреве образцов той же смеси ЛГ-ПАН заметно убывает по сравнению с чистым ЛГ как при дополнительной термовыдержке, так и при увеличении навески образца; соответственно возрастает величина КЧ от 15 для ЛГ до 64% для прогретой смеси с большой навеской. Для

минимизации влияния диффузионных факторов проведена серия опытов с навесками смесей ПАН с лигнином в 10–100 раз меньшими по массе в форме пленочных образцов. В этих опытах использовали термоанализатор фирмы «Неч 429».

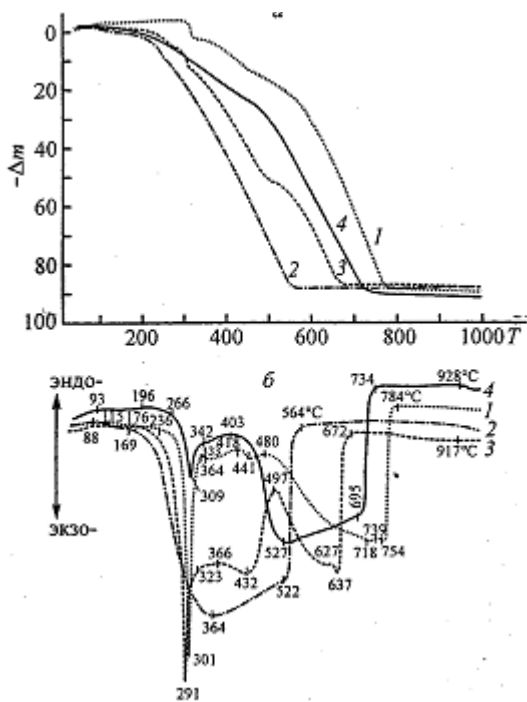


Рис.3.Кривые ТГ (а) и ДТФ (б) образцов ЛГ, ПАН, смеси и пленки ПАН:ЛГ=1:1 при динамическом нагреве со скоростью 7 град·мин⁻¹ в воздушной атмосфере (навеска 10 мг)

отдельные микрореакции каждой составной части смеси, что не позволяет говорить о взаимодействии этих частиц в условиях опыта. Что касается пленочного образца (рис.3, а; кривая 4), то после специфичных отличий по ходу термодеструкции в области температур 300–350°C кривая ТГ становится сопоставимой с кривой термодеструкции ПАН. Этот факт позволяет считать, что в пленочном смесевом образце ПАН–ЛГ имеет место более тесный и длительный контакт между исходными полимерами по сравнению с сухой смесью. В качестве подтверждения этого тезиса можно отметить существенное различие тепловых эффектов, наблюдаемых на рис.3, б в области температур циклизации ПАН (270–360°C). Так, температуры максимумов пиков циклизации чистого ПАН и порошкового смесевго образца хотя и различаются на 10°, однако величина суммарного теплового эффекта пропорциональна соотношению компонентов в исходной смеси.

Иначе выглядит кривая для образца 4. Тепловой эффект циклизации ПАН в смесевой пленке почти в 5 раз ниже, чем у образцов 1 и 3. Температура максимума сдвинута в область высоких температур ещё на 8° (309°C) по сравнению с сухой смесью. Таким образом, наблюдается изменение термохимических превращений ПАН, циклизация которого подавляется наличием ЛГ и, вероятно, его взаимодействием с нитрильными группами на стадии их активации. Этот процесс должен приводить к образованию новых структур, дальнейшая деструкция

На рис.3а представлены кривые ТГ, которые заметно отличаются от таковых, полученных на дериватографе. По форме этих кривых хорошо видно, что влияние окислительной атмосферы изменяет весь ход процесса, особенно после температур 400–450°C.

Наблюдаемое изменение массы по температуре свидетельствует о преобладании в интервале температур 550–750°C деструктивных реакций, приводящих к полному выгоранию образцов. Кривые ТГ исходных образцов отражают процесс термодеструкции, известный из ранних работ. Обращает на себя внимание поведение сухой смеси ПАН–ЛГ (рис.3, а; кривая 3). Форма кривой ТГ этого образца отражает

которых сопровождается длительным экзотермическим эффектом в интервале 403–695°C. Такие же специфические эффекты заметны на сухих смесевых образцах, у которых кривая ДТА после 323°C показывает эндотермический эффект с максимумом при 497°C на общем фоне значительного тепловыделения (рис.3, б; кривая 3). Однако для этого образца, как отмечено выше, циклизация ПАН проходит полностью, а на экзотермический пик, отвечающий циклизации, в дальнейшем накладывается обширный экзотермический интервал термодеструкции ЛГ.

Что касается отлитой из ДМФА пленки ПАН–ЛГ (рис. 3, б; кривая 4), то в данном случае происходит сглаживание: сдвиг в более высокотемпературную область и количественное снижение всех без исключения экзотермических эффектов. Можно предположить, что в обоих экзотермических интервалах (пленка ПАН–ЛГ и ЛГ) имеют место процессы одной природы: свободнорадикальное расщепление связей между фенилпропановыми группировками ЛГ с выделением низкомолекулярных продуктов термодеструкции, завершающееся карбонизацией. Широким и практически монолитным этот интервал является, во-первых, из-за широкого спектра выделяющихся в нем продуктов (низкомолекулярная ароматика, простейшие органические и неорганические соединения), а во-вторых, процессы отщепления низкомолекулярных соединений носят равномерно растянутый во времени характер, что логично для полимера сетчатой структуры. Термообработка в вакууме дает возможность увидеть процесс разложения полимера в условиях, максимально свободных от влияния окислительной среды и сопутствующих термоокислительной деструкции газообразных продуктов, вносящих дополнительные осложнения в ход эксперимента. По результатам ТВА (рис.4) лигнин, входящий в состав пленки, вероятно,

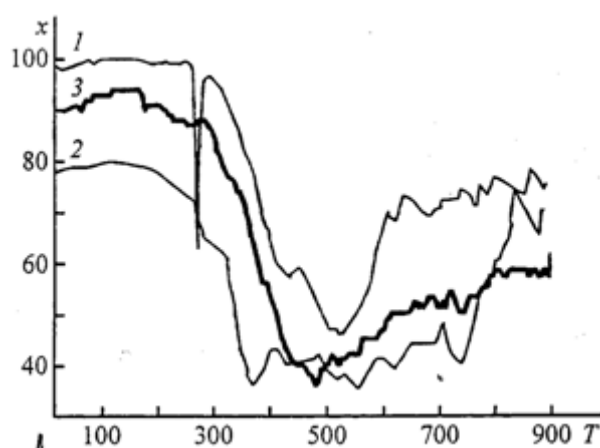


Рис. 4. Кривые ТВА при динамическом нагреве со скоростью 7 град·мин, (навеска 50 мг), χ — степень вакуума (мВ), T — температура (°C), 1 — пленка ПАН, 2 — порошок ЛГ, 3 — пленка ПАН+ЛГ = 1:1

препятствует циклизации нитрильных групп (отсутствие пика при 270°C). А итоговая термообработка пленки ПАН–ЛГ приводит к увеличению карбонизованного остатка смеси на 16% по сравнению с теоретическим. Таким образом, в вакууме ЛГ, находящийся в составе плёнок, препятствует циклизации ПАН и взаимодействует с ним в продолжительном интервале температур, что приводит к началу процесса карбонизации при более низкой температуре. Максимально

возможная концентрация ЛГ в пленочных композициях с ПАН составляет 50–60%. Тем не менее, помимо пленок возможно приготовление блочных углеродных композиций ПАН-ЛГ с более высоким содержанием ЛГ при формовании из ДМФА. Полученный карбонизат ПАН-ЛГ не теряет форму и не дает усадки в отличие от карбонизованного в вакууме ПАН, характеризуется мелкозернистой поверхностью, матовым металлическим блеском и прочностью.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сазанов Ю.Н., Новосёлова А.В., Амшаров К.Ю. и др. // ЖПХ. 2005. Т. 78, №5. С. 810.
2. Sazanov Yu.N., Spirina T.N., Shibaev L.A. et. al. // J. Thermal Anal. 1990. V. 36. P. 2329.
3. Силинская И.Г., Спирина Т.Н., Новосёлова А.В. и др. // Высокомолек. соед. 1991. Т. 33А, №8. С. 1617.
4. Сазанов Ю.Н., Нудьга Л.А., Петрова В.А. и др. // ЖПХ. 2004. Т. 77, №8. С. 1366.
5. Сазанов Ю.Н., Нудьга Л.А., Новосёлова А.В. и др. // ЖПХ. 2004. Т. 77, №4. С. 643.
6. Сазанов Ю.Н., Новосёлова А.В., Нудьга Л.А. и др. // ЖПХ. 2005. Т. 78. №8. С. 1344.
7. Sazanov Yu.N., Shirokov N.A., Goltsin B.E. // Thermochim. Acta. 1978. V.24. P. 81.
8. Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. М., 1991.
9. Sazanov Yu.N., Sysoev V.A. // Eur. Polym. J. 1974. V. 10. P. 867.

АЦЕТИЛИРОВАНИЕ ЛИГНИНА СИСТЕМОЙ "УКСУСНАЯ КИСЛОТА–ТИОНИЛХЛОРИД–ТРИФТОРУКСУСНАЯ КИСЛОТА"

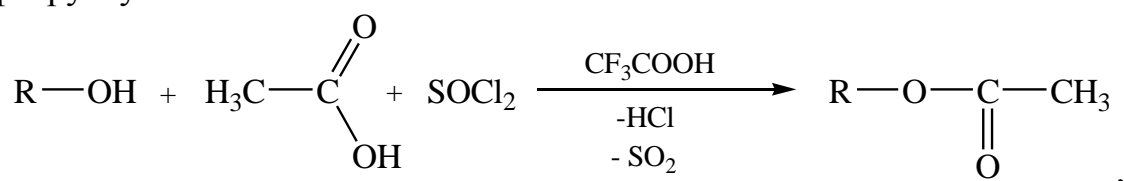
Рассмотрено получение ацетилированных продуктов сульфатного лигнина и исследована кинетика ацетилирования лигнина и термодинамических параметров активированного комплекса реакции ацетилирования.

Известно, что химическая модификация лигнина приводит к получению широкого спектра ценных продуктов. В древесном сырье, которое применяется при производстве целлюлозы, содержится от 20 до 30% природного лигнина. В ходе варки целлюлозы он превращается в технический лигнин и переходит в раствор. Технические лигнины представляют собой отходы целлюлозно-бумажного производства [1].

Наиболее многотоннажным (как в России, так и в мире) с точки зрения получения технических лигнинов является сульфат-целлюлозное производство, большая часть лигнина в котором используется в виде чёрного щелока как топливо и сжигается в системах регенерации химикатов [2]. По своей химической природе технические лигнины – это ароматические полимеры. Их макромолекулы содержат различные функциональные группы, в том числе и такие, которые способны участвовать в окислительно-восстановительных превращениях. Для использования технических лигнинов часто требуется изменить их свойства.

В литературе хорошо описаны способы ацетилирования древесины и её основных компонентов (целлюлозы, лигнина) ацетилхлоридом в присутствии органических оснований (аминов), связывающих выделяющийся HCl. Наряду с этим проведённые ранее исследования показали перспективность использования в качестве ацетилирующего агента смесь «уксусная кислота – тионилхлорид». При этом реакция протекает в среде органической кислоты – трифторуксусной кислоты (ТФУК) [3].

В данной работе проведено исследование реакции ацетилирования сульфатного лигнина уксусной кислотой в среде «тионилхлорид – трифторуксусная кислота»



где R – лигнин.

Ацелированный лигнин представляет собой порошки тёмно-коричневого цвета, частично растворимые в ТФУК. В качестве осадителя была выбрана вода. При высаживании в другие осадители, например, ацетон и изопропиловый спирт, получаемые продукты частично растворялись. Степень превращения рассчитывали по формуле

$$\alpha = \frac{C}{C_{\max}},$$

где C – количество прореагировавших ОН-групп по уксусной кислоте в полученных продуктах ацелирования в момент времени τ ; C_{\max} – максимальное количество ОН-групп, определённое по результатам химического анализа. Результаты представлены в табл. 1.

Таблица 1 – Степени превращения ОН-групп лигнина в ацетильные по результатам химического анализа

Продолжительность синтеза, с	Температура процесса ацилирования, °С				
	20	25	30	35	40
	Степень превращения, (α)				
3600	0,17	0,37	0,59	0,74	0,90
7200	0,39	0,55	0,71	0,82	0,92
10800	0,41	0,61	0,80	0,87	0,93
14400	0,68	0,78	0,87	0,91	0,95
18000	0,80	0,84	0,89	0,93	0,96

Ввиду того что реакция ацелирования лигнина является гетерогенной и протекает на поверхности раздела твердой и жидкой фаз, обработку кинетических данных проводили по уравнению Ерофеева–Колмогорова

$$\ln[-\ln(1-\alpha)] = \ln k + n \cdot \ln \tau,$$

где α – степень превращения гидроксильных групп в сложноэфирные, %; k – константа скорости реакции; τ - время синтеза, с.

Анаморфозы кинетических кривых реакций ацелирования при температуре 20–40 °С представлены на рис. 1.

Термодинамические параметры активированного комплекса реакции ацелирования лигнина определяли на основании уравнения Эйринга. Результаты расчётов представлены в табл. 2

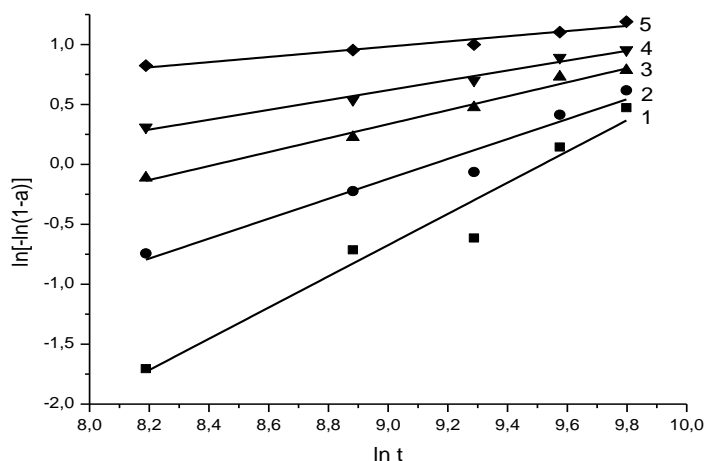


Рис. 1. Кинетические анаморфозы реакции ацетилирования лигнина в присутствии ТХ в среде ТФУК: 1 – при 20 °С; 2 – при 25 °С; 3 – при 30 °С; 4 – при 35 °С; 5 – при 40 °С

Таблица 2. Термодинамические параметры активированного комплекса реакции ацетилирования лигнина в присутствии ТХ в среде ТФУК

Гидроксил-содержащие соединения	Степень превращения	Энтальпия активации, ΔH^\ddagger , кДж/моль	Энтропия активации, ΔS^\ddagger , Дж/(моль·К)	Свободная энергия Гиббса, ΔG^\ddagger , кДж/моль
Лигнин	0,17 – 0,96	121	297	31

Анализ термодинамических параметров позволяет сделать следующие выводы: положительные значения изменения энтальпии активации при ацетилировании лигнина свидетельствуют о быстром достижении состояния активированного комплекса, а высокое значение изменения энтропии активации свидетельствует о благоприятном превращении активированного комплекса в продукты реакции.

ЯМР ^{13}C -спектры чистого и ацетилированного лигнина представлены на рис. 2 и 3.

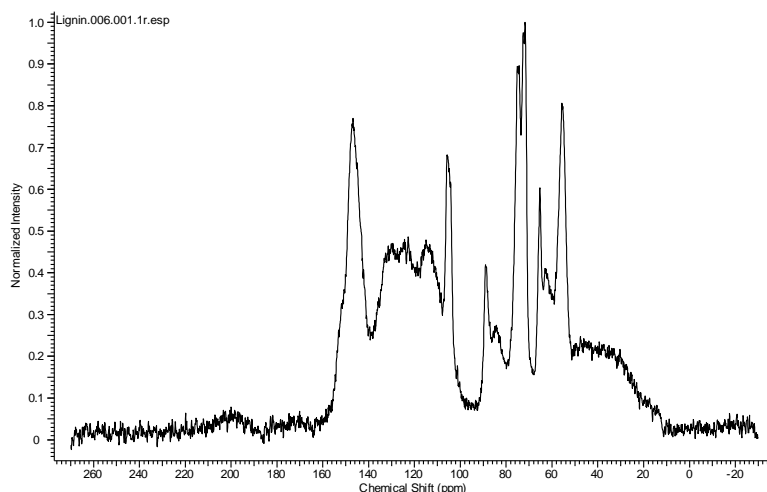


Рис. 2. ЯМР-спектр чистого лигнина

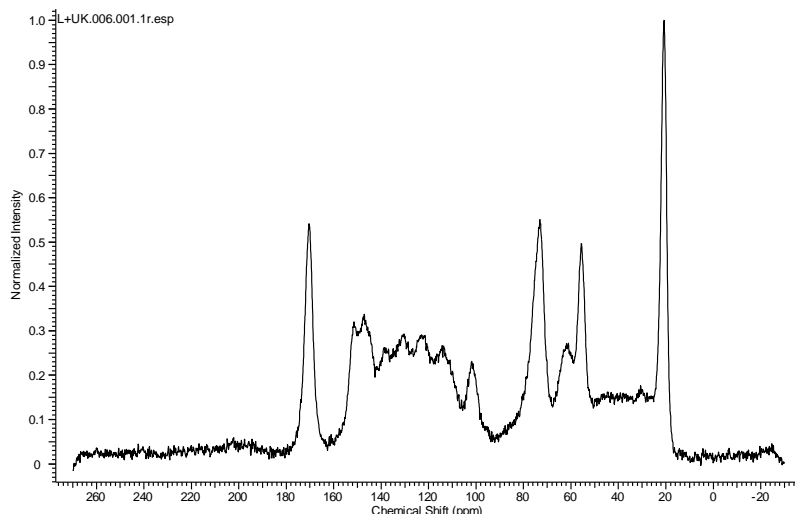


Рис. 3. ЯМР-спектр ацелированного лигнина

Анализ ЯМР-спектров позволяет выделить следующие области поглощения ядер углерода:

15–30 м.д. – сигналы CH_3 сложноэфирной группы. Эти сигналы наиболее характерно проявляются для ацелированных продуктов; 50–155 м.д. – сигналы атомов углерода глюкопиранозного звена целлюлозы и структурных единиц лигнина, 170 м.д. – сигнал карбонильного атома углерода сложноэфирной группы.

ИК-спектр чистого и ацелированного лигнина представлен на рис. 4.

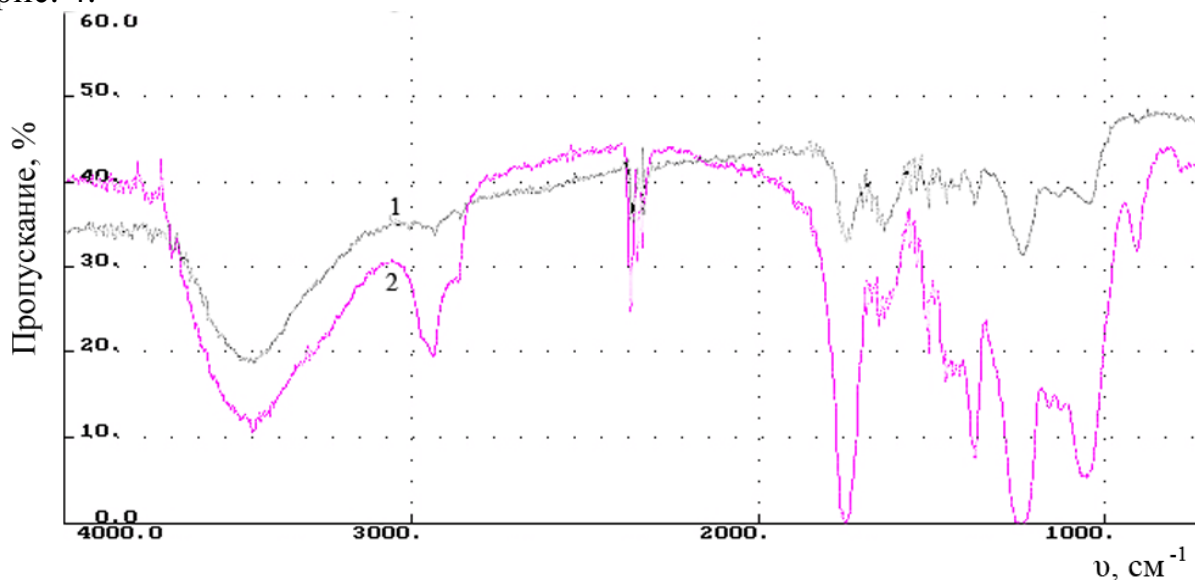


Рис. 4. ИК спектр исходного (1) и ацелированного (2) лигнина

В ИК-спектре ацелированного лигнина, по сравнению со спектром исходного материала, наблюдается уменьшение интенсивности и изменение симметрии полосы поглощения в области $3600\text{--}3000\text{ см}^{-1}$, изменение вида полосы поглощения в области валентных колебаний связи

C-H ($3000\text{--}2800\text{ см}^{-1}$). После лигнина в этой области появляется новая полоса поглощения 2970 см^{-1} и максимум сдвигается в область больших частот, что связано с увеличением количества метильных групп в обработанных продуктах. В области $1740, 1370, 1220, 600\text{ см}^{-1}$ наблюдается сильное увеличение интенсивности полос, что однозначно указывает на большое количество ацетильных групп в препарате. В ИК-спектре отсутствуют полосы поглощения 1780 и 770 см^{-1} , относящиеся к валентным колебаниям C=O трифторацетильной группы.

В результате проделанной работы можно сделать вывод о высокой реакционной способности лигнина. Были получены ацетилированные продукты лигнина со степенью превращения от 0,17 до 0,97 при содержании связанной уксусной кислоты от 24,8 до 42,6%. В дальнейшем применение ацетилированных продуктов лигнина перспективно в качестве наполнителей, добавок, сорбентов и т.д.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хабаров Ю.Г. // Лесной регион. 2007. № 16.
2. Suhas P.J.M. // Bioresource Technology. 2007. V. 98. P. 2301–2312.
3. Шабалин В.Г., Коньшин В.В., Чемерис М.М. // ИВУЗ. Лесной журнал. 2004. №14. С. 81–85.

Д. В. Соломатин, О.П. Кузнецова, Э.В. Прут

Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, г. Москва

ВЛИЯНИЕ ПЛАСТИФИКАТОРА НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРЕСС-МАТЕРИАЛОВ, ПОЛУЧЕННЫХ НА ОСНОВЕ РЕЗИНОВОГО ПОРОШКА

Изучено влияние парафинового масла на процесс изготовления формовых изделий метод пресс-порошковой вулканизации РП при 190°С. Проведен анализ золь-фракции, определены значения плотностей сшивок и механических характеристик (модуль упругости, предел прочности, удлинение при разрыве) пресс-материалов в зависимости от плотности сшивок резинового порошка и содержания масла. Найдено, что величина плотности сшивок маслосодержащих пресс-материалов ниже, чем их аналогов без содержания масла, что объясняется снижением эффективной концентрации компонентов вулканизирующей системы вследствие их частичной растворимости в парафиновом масле. Показано, что механические характеристики пресс-материалов существенно зависят от содержания пластификатора и плотности сшивок резинового порошка. Можно достичь, чтобы механические характеристики пресс-материалов были порядка 50% от величин исходных вулканизатов.

В последние годы, несмотря на совершенствование технологии производства новых изделий, во многих странах все большее внимание уделяется проблемам вторичного использования отходов полимерных материалов и резинотехнических изделий (РТИ).

В настоящее время объем накопления отходов полимерных материалов и РТИ уже составляет ~100–120 млн т. и продолжает стремительно возрастать, существенно опережая темпы их переработки, складирования и захоронения. При этом складирование и захоронение экологически небезопасны, так как при длительном хранении отходов в окружающую среду выделяются вещества, способные привести к нарушению экологического равновесия. Кроме того, это экономически нецелесообразно, поскольку потребности в природных ресурсах непрерывно растут, а их стоимость постоянно повышается [1–4].

Многочисленный класс РТИ составляют материалы, полученные на основе этиленпропиленовых каучуков, которые находят широкое применение в производстве прорезиненных тканей, рукавов, теплостойких конвейерных лент, формовых и неформовых деталей машин, изоляции кабелей [5]. Наиболее перспективными методами утилизации РТИ представляются технологии, основанные на измельчении. Измельчение РТИ позволяет получать резиновые порошки (РП) различной дисперсности, которые находят широкое применение при изготовлении разнообразных полимерных материалов и изделий [1–4]. В последнее время РП преимущественно используется лишь в качестве добавки для удешевления резиновых смесей в небольших дозировках. Поэтому

представляет интерес изучение возможности использования измельченных вулканизаторов в качестве основного компонента резиновых смесей.

Наиболее привлекательным по своей технологической простоте является изготовление из РП различных формовых изделий. Одним из возможных методов изготовления формовых изделий является метод пресс-порошковой вулканизации РП. Сущность метода заключается в прессовании сыпучей смеси РП с ингредиентами, включающими вулканизирующие агенты, в пресс-формах. В данном процессе одновременно происходят прессование и спекание порошков. Следовательно, при сжатии увеличивается площадь контакта между частицами, а нагрев спрессованной массы в течение необходимого времени вулканизации позволяет получать достаточно прочные пресс-материалы [3; 4].

Цель данной работы – получение и исследование свойств пресс-материалов на основе полностью охарактеризованных РП на основе этилен-пропилен-диеновых эластомеров (СКЭПТ) фирмы «Polimeri Europa» (Италия) с разным содержанием парафинового масла [6–8]. Для получения РП использовали СКЭПТ: Dutral TER 4044 (СКЭПТ-4044) с содержанием пропиленовых звеньев 35%, вязкостью по Муни 44 (при 100°C); Dutral TER 4334 (СКЭПТ-4334) с содержанием пропиленовых звеньев 27% и парафинового масла 30%, вязкостью по Муни 28 (при 125°C); Dutral TER 4535 (СКЭПТ-4535) с содержанием пропиленовых звеньев 32% и парафинового масла 50%, вязкостью по Муни 32 (при 125°C). Описание вулканизаторов на основе СКЭПТ и их измельчение описано в работах [7; 8].

Пресс-материалы на основе резинового порошка получали методом компактирования [5; 9], которое проводили в прессе в течение 15 мин при давлении 10 МПа и температуре 190°C. Методика золь-гель анализа, степень равновесного набухания гель-фракции, механические испытания пресс-материалов приведены в работе [10]. Метод компактирования представляет собой весьма сложный, многоступенчатый кинетический процесс прессования порошка и его протекание определяется многими факторами. При прессовании РП в начале уплотнения происходит преимущественно структурные деформации, т.е. взаимное перемещение и переупаковка частиц, разрушение слабых агрегатов частиц. При этом развиваются главным образом упругие деформации. С ростом нагрузки величина структурных деформаций снижается. Начинает преобладать взаимное перемещение (сдвиг) частиц, сопровождающееся их частичным разрушением, изменением формы и внутренней пористости. Это приводит к увеличению числа контактов и зацеплений между структурными элементами, в результате чего должна образовываться монолитная пластина. Наличие реакционноспособных групп в поверхностном слое должно приводить к образованию химических связей между частицами и улучшению механических свойств [4; 11]. Остаточная пористость снижает

механические характеристики конечного материала и не позволяет при определенной концентрации пор сформировать монолитное изделие.

В работах [4; 9; 12; 13] было показано, что при компактировании РП без добавления ВС модуль упругости, предел прочности и удлинение при разрыве сложным образом зависят от давления, температуры и времени процесса. Компактирование РП в отсутствие химических добавок приводит к преобладанию процессов деструкции над структурированием, что связано с увеличением доли низкомолекулярных фракций и уменьшением концентрации поперечных связей. При деструкции РП облегчается формирование контакта между частицами за счет реологических процессов, обусловленных течением золь-фракции.

Однако практически не изучены влияние плотности сшивок РП и присутствие в нем пластификатора. Поэтому в настоящей работе исследовано влияние данных факторов (табл. 1). Видно, что модуль упругости незначительно изменяется, а предел прочности и удлинение при разрыве снижаются с увеличением плотности сшивки РП. Присутствие парафинового масла приводит к снижению модуля упругости и предела прочности, а также росту удлинения при разрыве.

Таблица 1 Механические свойства пресс-материалов

Марка каучука	Тип РП*	Плотность сшивок РП, $\nu \times 10^5$ моль/см ³	E, МПа	σ_p , МПа	ϵ_p , %
СКЭПТ 4044	РП-1	5,2	2,1	0,90	110
	РП-2	5,5	2,5	0,80	80
	РП-3	6,1	2,7	0,60	60
	РП-4	6,2	3,0	0,60	50
СКЭПТ 4334	РП-1	4,2	1,6	0,80	160
	РП-2	4,4	1,7	0,70	130
	РП-3	5,1	1,9	0,60	90
	РП-4	5,4	1,9	0,50	90
СКЭПТ 4535	РП-1	2,9	0,9	0,60	260
	РП-2	3,1	0,9	0,60	190
	РП-3	3,6	1,0	0,55	170
	РП-4	4,1	1,0	0,50	160

*Типы РП различаются содержанием вулканизирующего агента (серы) в исходных вулканизатах: 1 мас.ч. (РП-1), 2 мас.ч. (РП-2), 3 мас.ч. (РП-3), 4 мас.ч. (РП-4) на 100 мас.ч. СКЭПТ.

Роль процесса деструкции, протекающего при получении пресс-материалов, можно оценить с помощью золь-гель анализа. Из табл. 2 видно, что содержание золь-гель фракции для пресс-материалов на основе маслонеполненного каучука значительно выше, чем для не маслонеполненного материала. При этом для плотности сшивок наблюдается обратная тенденция, она приблизительно в 2–3 раза ниже для маслонеполненного материала, чем в отсутствие масла. Следовательно, за

счет уменьшения плотности сшивок и увеличения золь-фракции улучшаются реологические процессы, приводящие к росту удлинения при разрыве.

Таблица 2. Содержание золь-фракций, экстрагированных ацетоном и толуолом, и плотность сшивок пресс-материалов

Марка каучука	Тип РП	Содержание золь-фракции, %		Плотность сшивок, $\nu \times 10^5$ моль/см ³
		ацетон	толуол	
СКЭПТ 4044	РП-1	2,8	8,8	2,2
	РП-2	3,2	7,9	2,5
	РП-3	3,7	7,7	2,6
	РП-4	4,6	7,6	3,0
СКЭПТ 4334	РП-1	28,8	14,4	1,2
	РП-2	30,1	13,7	1,6
	РП-3	32,4	12,9	1,8
	РП-4	34,5	12,0	2,0
СКЭПТ 4535	РП-1	46,4	21,0	0,4
	РП-2	48,4	20,6	0,6
	РП-3	49,8	19,3	0,8
	РП-4	52,9	18,7	1,1

Как показано в литературе [4; 9; 12; 13], несколько нивелировать протекающие процессы деструкции и тем самым улучшить механические свойства пресс-материалов можно с помощью дополнительного введения вулканизирующей системы (ВС).

В настоящей работе использовали сероускорительную ВС [7; 8]. Дополнительное введение ВС в пресс-материалы не приводит к изменению характера зависимостей механических свойств от содержания масла в каучуке и плотности сшивок РП. При этом происходит незначительное повышение абсолютных значений модуля упругости и предела прочности (табл. 3).

Таблица 3. Механические свойства пресс-материалов, содержащих ВС

Марка каучука	Тип РП	Плотность сшивок РП, $\nu \times 10^5$ моль/см ³	E, МПа	σ_p , МПа	ϵ_p , %
СКЭПТ 4044	РП-1	5,2	3,0	1,30	100
	РП-2	5,5	3,1	0,80	70
	РП-3	6,1	3,1	0,70	50
	РП-4	6,2	3,5	0,60	40
СКЭПТ 4334	РП-1	4,2	1,8	0,95	140
	РП-2	4,4	1,9	0,80	100
	РП-3	5,1	1,9	0,70	80
	РП-4	5,4	1,9	0,60	70
СКЭПТ 4535	РП-1	2,9	0,9	0,85	230
	РП-2	3,1	0,9	0,70	220
	РП-3	3,6	1,0	0,70	200
	РП-4	4,1	1,1	0,50	170

Для пресс-материалов, дополнительно содержащих ВС, наблюдаются аналогичные зависимости содержания золь-гель фракции от количества масла. При этом содержание золь-гель фракции, экстрагированной ацетоном, больше, а толуолом меньше, чем в отсутствие ВС, что обусловлено дополнительным образованием сшивок. Данный вывод согласуется с ростом плотности сшивок (табл. 4).

Показано, что механические характеристики пресс-материалов существенно зависят от содержания пластификатора и плотности сшивок резинового порошка. При этом можно достичь, чтобы механические характеристики пресс-материалов были около 50% от величин исходных вулканизатов.

Таблица 4. Содержание золь-фракций, экстрагированных ацетоном и толуолом, и плотность сшивок пресс-материалов, дополнительно содержащих ВС

Марка каучука	Тип РП	Содержание золь-фракции, %		Плотность сшивок, $\nu \times 10^5$ моль/см ³
		ацетон	толуол	
СКЭПТ 4044	РП-1	4,2	8,0	2,5
	РП-2	5,6	7,5	2,8
	РП-3	6,2	7,2	3,0
	РП-4	7,2	7,0	3,3
СКЭПТ 4334	РП-1	33,0	13,6	1,8
	РП-2	34,5	12,2	2,0
	РП-3	37,2	11,5	2,3
	РП-4	39,2	10,7	2,4
СКЭПТ 4535	РП-1	53,3	19,0	0,8
	РП-2	55,6	18,5	1,0
	РП-3	57,2	17,4	1,4
	РП-4	60,8	16,8	2,0

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Макаров В.М., Дроздовский В.Ф. Использование амортизованных шин и отходов производства резиновых изделий. Л., 1986.
2. Adhikari B., De D., Maiti S. //Progress in Polymer Science. 2000. Vol. 25. P. 909.
3. Karger-Kocsis J., Meszaros L., Barany T. //J. Mater. Sci.
4. Rubber recycling / ed. by S. K. De, A. I. Isayev, K. Khait. // CRC Press. 2005.
5. Корнев А.Е., Буканов А.М., Шевердяев О.Н. Технология эластомерных материалов. М., 2000.
6. Дик Дж. Технология резины: рецептуростроение и испытания. СПб., 2010.
7. Соломатин Д. В., Кузнецова О.П., Прут Э.В. // Каучук и резина. 2012. № 1. С. 11.
8. Соломатин Д. В., Кузнецова О.П., Прут Э.В. // Каучук и резина. 2013. № 1. С. 14.
9. Поляков О.Г., Чайкун А.М. Повторные вулканизаты из резиновой крошки. М., 1993.
10. Кузнецова О.П., Прут Э.В. //Материаловедение. 2012. № 8. С. 28.
11. Кузнецова О.П., Жорина Л.А., Прут Э.В. //Высокомолек. соед. Сер. А, 2004, Т. 46, № 2. С. 275.
12. Хусаинов А. Д., Хакимуллин Ю. Н., Азимов Ю. И. // Вестник Казанского технологического университета. 2010. №9. С. 356.
13. Vergnaud J.M., Rosca I.D. Rubber curing and properties. CRC Press. 2009.

В.А. Никифоров, Е.И. Лагусева, Е.А. Панкратов

Тверской государственной технической университет

ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССОВ ГАЗОЖИДКОСТНОГО ПОЛИАМИДИРОВАНИЯ

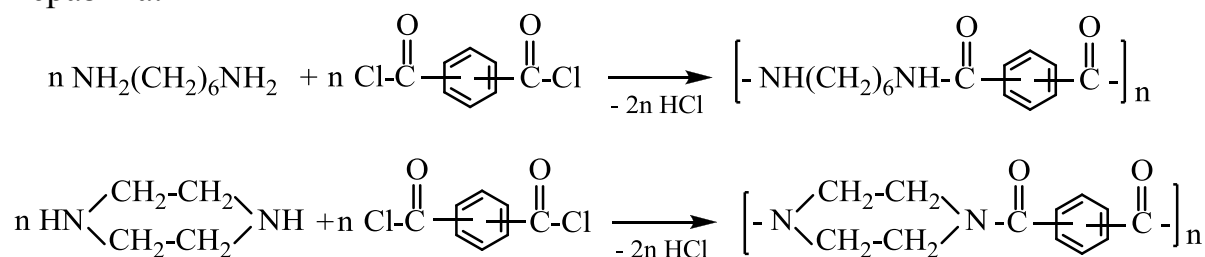
Обобщены результаты многолетних исследований технологии реакционного формования волокнисто-плёночных полимерных связующих (фибридов) и нефбридообразующих полиамидов, включающих газоструктурные элементы (ГСЭ), способом газожидкостной поликонденсации. Выполнена технологическая оптимизация параметров процесса полиамидирования различных реакционных систем и разделения реакционной массы.

Обработка результатов массива экспериментальных исследований процессов синтеза алифатических, арилалифатических и ароматических полиамидов на опытных установках с внутренним диаметром реактора-фибридатора от 16 до 100 мм [1] показала, что на выход, молекулярную массу, морфологию и поверхностные свойства получаемых полимеров оказывают влияние многочисленные факторы как химического, так и физического характера. Установлено, что большинство физических факторов носят экстремальный характер, что предопределило необходимость оптимизации функциональных зависимостей с целью достижения максимальных количественных показателей процесса при сохранении качественных характеристик продукта.

Как показано в [1; 2], газожидкостную поликонденсацию можно проводить как в барботажном, так и в пенных гидродинамических режимах. Реакционное формование полиамидных материалов проводили в трёхфазном пенном режиме [3].

По признаку агрегатного состояния и степени дисперсности ацилирующего мономера непосредственно на поверхности контакта фаз в реакционной зоне реакторного устройства установлены три варианта газожидкостной поликонденсации: а) истинная газожидкостная, протекающая по механизму абсорбции газообразного ацилирующего мономера (дихлорангидрида дикарбоновой кислоты) поверхностным микрослоем ($\delta_{p,z}$) жидкой (реакционной) фазы; б) тонкослойная (поликонденсация в тонких слоях реагентов, образующихся при конденсации перегретых паров ацилирующего мономера газовой фазы при контакте с поверхностью жидкой фазы и поверхностной адсорбции ацилируемого мономера (диамина) из внутренних слоёв жидкой фазы [4; 5]), в) аэрозольная (ацилирующий мономер поступает в реакционную камеру в состоянии тумана и растекается по поверхности водной фазы [6; 7]). Наилучшие результаты по выходу продукта, величине молекулярной массы и морфологической структуре полиамида обеспечивает тонкослойный вариант, включающий использование в

качестве ацилирующего мономера перегретых паров изо- и терефталоилхлорида и в качестве контрагента гексаметилендиамина и пиперазина:



В тонкослойном варианте газожидкостной поликонденсации в зависимости от химического строения ацилирующих мономеров реакционной системы можно получать как волокнисто-плёночные полиамидные связующие (фибриды), так и нефбридообразующие гомо- и сополиамиды, включающие газоструктурные элементы и пригодные в качестве наполнителей газонаполненных пластических масс [8]. Фбридообразование происходит лишь в пенном режиме, когда жидкая фаза представляет собой высокотурбулизованную газовой фазой дисперсию с интенсивно обновляемой поверхностью контакта фаз. В качестве критерия фбридообразования в условиях реакционного формования способом газожидкостной поликонденсации принято

сочетание параметра растворимости полимера $\delta = \sqrt{\frac{\Delta E}{V}}$, [Дж^{0.5}/см^{1.5}] (где E – энергия когезии, V – мольный объем) и отношения температуры стеклования к температуре плавления ($T_c/T_{пл}$) [1].

Конденсационный механизм тонкослойной поликонденсации позволяет использовать в качестве ацилирующих мономеров газовой фазы как жидкие (алифатические), так и кристаллические в исходном состоянии дихлорангидриды дикарбоновых кислот. Последние обеспечивают проведение совмещённого процесса синтеза термостойкого полиамида и реакционного формования фбридов, конкурентно пригодных в промышленной технологии композиционных полимерных материалов, определяющих научно-технический прогресс в ведущих отраслях техники. Однако их перевод в парогазовое состояние сопряжён с рядом проблем как физико-химического, так и аппаратного оформления. Разработаны, освоены и запатентованы три способа и устройство генерирования газовой фазы. Оптимальным из них следует считать способ [9], отличающийся плавлением, диспергированием содержащего гексахлорсилол расплава до состояния туманообразного аэрозоля, испарения и перегрева паров мономера до степени нагрева

$$\alpha_n = \frac{T_{с.ф.}}{T_K^{XA}} = 1,05 - 1,2,$$

где $T_{г.ф}$ – температура газовой фазы на входе в реакционную камеру, $T_K^{ХА}$ – температура кипения ацилирующего мономера при соответствующей парциальной упругости паров в паровоздушной смеси.

Важное значение имеют природа и степень чистоты носителей жидкой и газовой фаз. Для жидкой фазы лучшим носителем, как установил Л.Б. Соколов [2], служит вода, которая в силу своей высокой полярности оказывает активное положительное влияние на механизм процесса полиамидирования. В экспериментах использована пожарно-хозяйственная, теплофикационная и дистиллированная вода. На основные показатели процесса синтеза и продукта (выход, приведённая вязкость) чистота воды практически не оказывает влияния. Следует отдать предпочтение химочищенной (обессоленной) воде в качестве носителя жидкой фазы в производстве фибридов – связующих фильтровальных элементов, предназначенных для тонкой очистки технологических растворов в процессах золочения, никелирования и других производствах электронной и радиопромышленности.

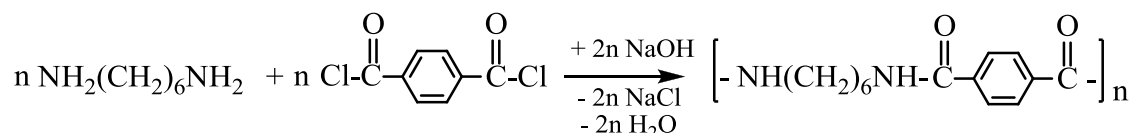
В качестве носителя газовой фазы применяли атмосферный сжатый воздух, инертный газ и перегретый водяной пар. Из названных носителей газовой фазы перспективен водяной пар с давлением $P = 0,4–0,6$ МПа, так как гарантирует ряд технологических и экологических преимуществ [10]. Однако в настоящее время недостаточно проработаны технологические аспекты, связанные с дросселированием пара на входе в реактор. Поэтому оптимальным вариантом для абсолютного большинства процессов газожидкостного полиамидирования следует считать выбор в качестве носителя ацилирующего мономера – технологический воздух, тщательно осушенный и обеспыленный при соответствующих давлении и температуре.

Концентрации мономеров в контактирующих фазах определяют производительность реакторных устройств и рациональность технологической схемы, её энергоёмкость. Особенность процессов газожидкостной поликонденсации заключается в том, что лимитирует производительность установки концентрация ацилирующего мономера газовой фазы, которую варьировали в эксперименте от 0,05 до 3,8 моль/м³ носителя. Оптимум установлен в пределах 1–2 моль/м³ (в опытном масштабе принята = 1 моль/м³). Суммарную концентрацию диаминов (ацилируемых мономеров) в жидкой (водной) фазе изменяли в пределах = 0,01–0,5 кмоль/м³. Удовлетворительной плотности орошения реакционной зоны и необходимой для связующего морфологии получаемых полимеров соответствует концентрация ацилируемого мономера 0,1 кмоль/м³.

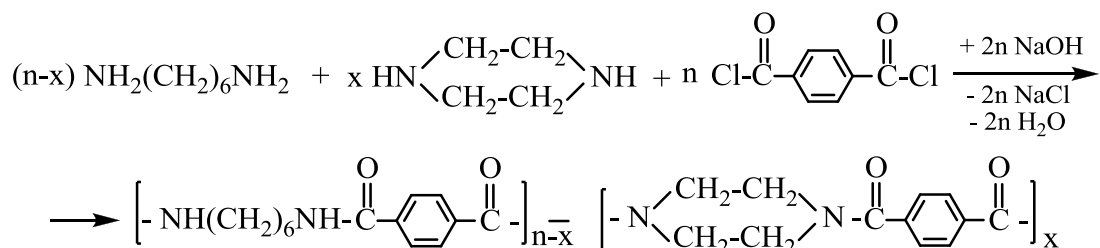
Установлено, что природа и концентрация акцептора низкомолекулярного продукта определяют как показатели процесса полиамидирования непосредственно в реакционной камере реактора-фибридатора, так и технологию разделения реакционной массы промывки

фибридов, выделения и реализации продукта нейтрализации последнего. В ходе эксперимента применяли гидроксиды натрия и калия, а также соду (Na_2CO_3) при обязательном варьировании их концентраций. Оптимальным вариантом для синтеза жирноароматических полиамидов в качестве акцептора хлористого водорода принят гидроксид натрия с концентрацией $0,14 \text{ кмоль/м}^3$ и мольном соотношении $n_{\text{акт}}/n_{\text{ХА}} = (2-2,2):1$.

Мольное соотношение мономеров на входе в реакционную камеру в связи с гетерогенностью и гетерофазностью процесса должно отличаться от их эквимольного соотношения в реакционной зоне в пользу избытка ацилируемого мономера водной фазы, так как диффузионное торможение последней много выше диффузионного торможения газовой фазы и, следовательно, лимитирует общую скорость процесса полиамидирования. Поиск и установление оптимального избытка диаминов – одна из ключевые задачи эксперимента. Изучение влияния мольного соотношения на выход и молекулярную массу полимеров проведено [1] в процессе синтеза гомополиамида-6Т



и сополиамидов-6ПТ (при разном соотношении гексаметилендиамина и пиперазина)



При этом установлено, что при развитии в высокотурбулизованном гидродинамическом пенном режиме как в одно-, так и в многоступенчатых реакционных камерах повышать отношение $n_{\text{ДА}}/n_{\text{ХА}} > 1,5:1$ нет необходимости. Возможны пути дальнейшего понижения этого соотношения с целью оптимизации параметра и снижения энергозатрат как на рецикл по жидкой фазе, так и на промывку продукта.

Температурный режим газовой фазы должен надёжно обеспечить превращение расплава мономера в туманообразный аэрозоль, испарение и перегрев паров хлорангидрида до оптимальной степени нагрева (α_n). При оптимальной концентрации терефталохлорида в газовой фазе 1 моль/м^3 и $\alpha_n = 1,05-1,1$ оптимальная температура газовой фазы на входе в реакционную камеру принята в пределах $190-200^\circ\text{C}$.

При установлении оптимальной температуры жидкой фазы следует учитывать избыточное давление в реакторе-фибридаторе, определяющее температуру кипения носителя фазы (воды). При общем давлении в

реакционной зоне 0,2 МПа терморегулятором устанавливаются температурный интервал 98–105°C. Давление, как общеизвестно, непосредственного влияния на процесс полиамидирования не оказывает. Однако при создании избыточного давления в реакционной камере соответственно повышается температура кипения носителя газовой фазы выше 100°C, что делает процесс более поверхностным (уменьшается толщина реакционной зоны $\delta_{p,z}$, понижаются растворимость и вероятность гидролиза ацилирующего мономера, растут выход и приведённая вязкость полимера). Значительное повышение давления усложняет требования к конструкции реакторного устройства, повышает категорию опасности. Исходя из изложенного, при оптимизации этого параметра $P_{\text{оптим}} = 0,1\text{--}0,2$ МПа.

Важнейшим параметром газожидкостного полиамидирования является линейная скорость газовой фазы (объёмный расход газового потока, отнесённый к поперечному сечению реакционной зоны), так как она определяет гидродинамический режим процесса, поверхностные характеристики полимера и – наряду с концентрацией ацилирующих мономеров в газовой фазе – производительность установки.

Обработка массива эксперимента функциональной скоростной зависимости выхода и приведённой вязкости полиамидов-6Т, -ПТ, -БИ показала, что молекулярная масса с увеличением скорости в пределах от 2 до 60 м/с монотонно возрастает, а выход носит экстремальный характер, причём максимальным значениям последнего соответствуют оптимальные линейные скорости, зависящие как от химического строения компонентов реакционной системы, так и от внутреннего диаметра реактора-фибридатора [11]. С ростом диаметра и реакционной способности ацилируемых мономеров наблюдается адекватный рост выхода полиамидов.

Влияние скорости истечения жидкой фазы в реакционную зону реактора-фибридатора на показатели процесса изучено при различных скоростях газовой фазы и мольных соотношениях мономеров. Результаты эксперимента показали увеличение как молекулярной массы ($\eta_{\text{прив}}$), так и выхода полиамида по мере возрастания скорости истечения до 3 м/с, после чего наблюдаются некоторая стабилизация или небольшой спад значений исследованных функций. Таким образом, средство ввода жидкой фазы в реакционную камеру в виде тонкой сплошной по всему сечению камеры пелены ($\delta = 0,1\text{--}1$ мм) должно обеспечить подачу воднощелочного раствора жидкой фазы через регулируемую по высоте щель по схемам «от центра к периферии» или «от периферии к центру» с оптимальной скоростью истечения = 2–3 м/с.

Таковы основные результаты оптимизации определяющих параметров процесса газожидкостного полиамидирования. Проведены технологические и теплоэнергетические расчёты по оптимизации

габаритных размеров камеры генерирования газовой фазы [12]. Установлен оптимальный внутренний диаметр реактора-фибридатора для опытно-промышленных установок $d_v = 50\text{--}100$ мм, а для промышленного производства – $d_v > 200$ мм, надёжную эксплуатацию которых обеспечит конструкция генератора газовой фазы с высотой не более 3–5 м.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Никифоров В.А., Панкратов Е.А., Лагусева Е.И., Березкин А.В. Газожидкостная поликонденсация. Тверь, 2004.
2. Соколов Л.Б. Основы синтеза полимеров методом поликонденсации. М., 1979.
3. Никифоров В.А., Панкратов Е.А., Лагусева Е.И., Кравец Т.Л. Реакционное формование полиамидных фибридов. Тверь, 2008.
4. Соколов Л.Б., Игонин В.Б. // Докл. Акад. наук СССР. 1979. Т. 245, №4. С. 860.
5. Никифоров В.А., Лагусева Е.И., Панкратов Е.А. // Вестник ТГТУ. Тверь, 2002. № 1. С. 31.
6. Игонин В.Б. // дисс. ...канд. хим. наук. Владимир, 1978.
7. Никифоров В.А., Лагусева Е.И., Панкратов Е.А. // Физико-химия полимеров. Тверь, 2010. Вып. 16. С. 354.
8. Никифоров В.А., Лагусева Е.И., Карасёва Т.В., Панкратов Е.А. // Вестник ТГТУ. Тверь, 2009. Вып. 14. С. 31.
9. SU 1163620 А, 22.02.1985.
10. Лагусева Е.И., Масленникова Г.А., Никифоров В.А., Панкратов Е.А. // Известия вузов. 2009. Т. 52. № 7. С. 106.
11. Никифоров В.А., Маркова В.А. // Физико-химия полимеров. Тверь, 1997. Вып. 3. С. 72.
12. Никифоров В.А., Панкратов Е.А., Жижилев С.А. // Хим. и нефт. машиностр. 1995. № 7. С. 1.

УДК 541.64: 547, 615.273.53

В.Н. Рахманова¹, Л.А. Нудьга², Р.Ю. Милушева¹, А.А. Холмуминов¹,
С.Ш. Рашидова¹

¹Институт химии и физики полимеров АН РУз, г. Ташкент,

²Институт высокомолекулярных соединений РАН

ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СУЛЬФАТА ХИТОЗАНА *BOMBUX MORI*

*Методами фракционирования и вискозиметрии исследованы гидродинамические характеристики сульфата хитозана, полученного из хитина куколок тутового шелкопряда *Bombux mori*. Определена средневязкостная молекулярная масса и полидисперсность сульфата хитозана.*

Хитозан (ХЗ), полученный из хитина, выделенного из куколок тутового шелкопряда, является матрицей для его различных производных, в частности сульфата хитозана (СХЗ), обладающего выраженными комплексообразующими свойствами [1]. Эффективность применения сульфата хитозана для технических, биотехнологических и медицинских целей во многом зависит от его растворимости (S), обусловленной степенью замещения сульфогрупп (γ_s) и гидродинамическими характеристиками. Получение СХЗ с необходимой степенью замещения ($\gamma_s \geq 1$) требует проведения реакции сульфатирования в среде хлорсульфоновой кислоты при 30 ÷ 80 °С не менее трех часов. При таких условиях реакции неизбежны заметная деструкция цепей и изменение гидродинамических характеристик СХЗ, в частности молекулярно-массового распределения (ММР), полидисперсности (M_w/M_n) и т.п. Однако такие характеристики для СХЗ, полученного из куколок тутового шелкопряда, до сих пор не были изучены. В данной работе исследованы гидродинамические характеристики СХЗ с помощью методов фракционирования и вискозиметрии растворов [2; 3].

При проведении опытов реакцию сульфатирования хитозана исходной молекулярной массы ($M_n \approx 53100$) проводили согласно методике [4] в среде хлорсульфоновой кислоты при 50°С в течение 3 ч. Результаты элементного анализа показали, что полученный образец СХЗ характеризуется степенью замещения сульфогрупп $\gamma_s \approx 1,2$. Растворимость образца в воде – 99,5 %, полученный сульфат хитозана проявляет полиэлектролитный эффект, который был исключен добавлением 0,5 М NaCl при проведении вискозиметрических исследований. По значению характеристической вязкости СХЗ $[\eta] \approx 0,14$ дл /г в воде+NaCl (0,5 М) рассчитывали величину молекулярной массы по уравнению $[\eta] = 4.97 \times 10^{-5} M_n^{0.77}$ дл/г [5], которая составила $M_n \approx 30\ 200$. Полученные результаты показывают, что M_n сульфата хитозана уменьшается в 1,75 раз по

сравнению с исходным хитозаном. Это свидетельствует о значительной деструкции цепей при проведении реакции сульфатирования хитозана.

Фракционирование водного раствора исходного образца СХЗ проводили методом дробного осаждения с использованием ацетона в качестве осадителя. При этом получены 9 фракций, характеристики которых, в частности, масса (m_i), массовая доля (f_i), а также кумулятивные массовые доли ($W'(M_i)$), рассчитанные по выражению (1), представлены в табл. 1.

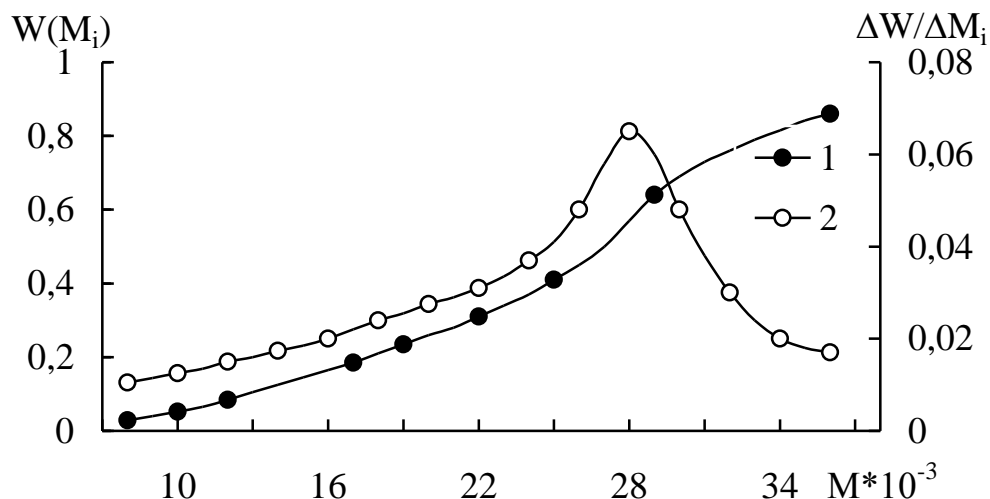
$$W'(M_i) \approx 0,5f_i + \sum f_i - f_{i-1}. \quad (1)$$

Здесь i – номер фракции [2]

Таблица 1. Массовые и молекулярно-массовые характеристики фракций сульфата хитозана

Номер фракции	Масса фракции, m_i , г	Массовая доля, f_i	Кумулятивная массовая доля, $W'(M_i)$	$[\eta]$, дл/г	M_η
1	0,5160	0,2755	0,8620	0,16	35900
2	0,4551	0,2430	0,6027	0,14	30200
3	0,2512	0,1341	0,4141	0,12	24700
4	0,1277	0,0681	0,3130	0,11	22100
5	0,1448	0,0773	0,2404	0,10	19500
6	0,1125	0,0601	0,1716	0,09	17000
7	0,1046	0,0558	0,1137	0,07	12300
8	0,0866	0,0462	0,0627	0,06	10000
9	0,0742	0,0396	0,0198	0,05	7900
Сумма, Σ	1,8727	0,9997	-	-	-

Образец сульфата хитозана характеризуется определенным молекулярно-массовым распределением. Из рисунка видно, что низкомолекулярный участок на дифференциальной кривой, сравнительно большой. Это свидетельствует о заметной деструкция цепей полисахарида с образованием фракций СХЗ, характеризующихся низкой молекулярной массой. Согласно [2], на основе данных табл.1 рассчитывали значения средневесовой (M_w) и среднечисловой (M_n) молекулярных масс и определяли величины $M_w=19900$ и $M_n =15900$ соответственно. Отсюда полидисперсность СХЗ $M_w/M_n \approx 1,25$. Найденные значения M_w/M_n позволяют отнести исследуемый образец СХЗ, полученный в заданных условиях сульфатирования, к полимерам, характеризующимся узкой полидисперсностью по молекулярной массе.



Интегральная (1) и дифференциальная (2) кривые молекулярно-массового распределения сульфата хитозана *Bombyx mori*

Обнаружено, что средневязкостная молекулярная масса $M_{\eta} \approx 30200$ заметно больше, чем среднемассовая молекулярная масса $M_w \approx 19900$. Это указывает на узкую полидисперсность цепей СХЗ.

Таким образом, выявлено, что синтезированный образец сульфата хитозана *Bombyx mori* со степенью замещения сульфогрупп $\gamma_s \geq 1,2$ характеризуется диапазоном молекулярной массы $M_{\eta} \approx 7900 \div 35900$ и полидисперсностью $M_w/M_n \approx 1,25$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Макаров В.А., Варламов В.П., Щебухин В.Д. // Материалы IX Междунар. конф., Ставрополь, 2008. С. 162.
2. Рафиков С.Р., Будтов В.П., Монаков Ю.Б. Введение в физико-химию растворов полимеров. М., 1978. С. 328.
3. Аввакумова Н.И. Практикум по химии и физике полимеров. М., 1990. С. 304.
4. Пат. 2048474 (1995). БИ №32. // РЖХим .1996. 9 Ф 45 П.
5. Knaul J.Z., Kasaai M.R., Bui Y.T., Creber K.A.M. // Canad. J. Chem. 1998. V. 76. P. 1699.

УДК 541.64:678.765

В.О. Кудышкин, А.М. Футорянская, Р.Х. Мадиев, А.А. Сарымсаков, С.Ш. Рашидова.

Институт химии и физики полимеров АН РУз, г. Ташкент

КОМПЛЕКСНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ ОТХОДА НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА

Разработана комплексная технология переработки промышленного отхода низкомолекулярного полиэтилена, получаемого при производстве линейного полиэтилена на Шуртанском газохимическом комплексе (Узбекистан). Технология предусматривает разделение суспензии методом центрифугирования с последующей очисткой твердой фракции низкомолекулярного полиэтилена. Жидкая фракция подвергается простой перегонке с получением низкокипящей фракции углеводородов 130–210°C и кубового остатка. Показано, что низкокипящая фракция представляет интерес в качестве растворителя лакокрасочных материалов и по своим техническим характеристикам не уступает растворителям типа Нефрас С₄ 130/210. Кубовый остаток апробирован как модифицирующий агент для улучшения свойств битума при производстве резино-битумных покрытий.

Полиэтилен, получаемый на Шуртанском газохимическом комплексе (Узбекистан), синтезируют по анионно-координационному механизму в присутствии катализаторов Циглера–Натта. Действующая технология позволяет регулировать плотность полимера в широких пределах, получая полиэтилен высокой, средней и низкой плотности за счет введения в основную полимерную цепь звеньев бутена-1. Поэтому полиэтилен, производимый на Шуртанском газохимическом комплексе, по существу, является сополимером этилена с бутеном-1. Регулирование процесса полимеризации осуществляется путем введения водорода в систему, что приводит к обрыву материальной цепи. Наличие реакций передачи цепи способствует тому, что в процессе полимеризации неизбежно образуется низкомолекулярная фракция полиэтилена, которая удаляется в процессе выделения основного продукта вместе с растворителем. Так, в процессе сополимеризации в растворе циклогексана образуется жидкий отход, представляющий суспензию низкомолекулярного полиэтилена (олигомеры этилена) в смеси растворителей. Этот отход образуется в объеме 1,5–2.0 тыс. тонн/год. Причем 5–40% в этом отходе составляет низкомолекулярный полиэтилен. В настоящее время этот отход не используется, а утилизируется. В зарубежных странах низкомолекулярный полиэтилен (НПМЭ) находит широкое применение при производстве:

- изделий из полимербетона (сантехнические изделия, столешницы и т.д.), он применяется в качестве разделительной смазки для предотвращения прилипания композиции к форме;
- суперконцентратов красителей для полиолефинов. Применяется для обеспечения хорошего распределения пигмента в массе полиолефина;

- резинотехнических изделий (сырые резины, а/м ассортимент, резинотехнические изделия бытового назначения);
- кабельной продукции, пищевой бумажно-картонной водонепроницаемой упаковки, асфальта и дорожных покрытий, водонепроницаемой текстильной продукции;
- в качестве добавок при переработке некоторых полимерных материалов, в частности поливинилхлорида. Наличие в композиции низкомолекулярного полиэтилена необходимо для снижения поверхностного трения и предотвращения разогрева полимерного материала в процессе переработки.

Нами была поставлена задача разработки простого способа выделения компонентов из раствора полиэтилена в органических растворителях с низкой энергоемкостью и минимумом аппаратных средств [1; 2].

Известен ряд технологических приемов разделения суспензий. К основным относятся фильтрация и центрифугирование. Для установления возможного метода разделения фаз нами был определен размер частиц НМПЭ в суспензии, для этого был использован метод оптической микроскопии. Выявлено, что размер частиц суспензии колеблется от 5.7 мкм (таких частиц больше 80%) до 200 мкм. Средний размер частиц 36.9 мкм. Такие размеры частиц позволяют в принципе использовать все известные методы для разделения суспензии. Метод фильтрации оказался неприемлем, поскольку фильтр быстро забивался воскоподобным НМПЭ, и фильтрация становилась невозможной. В связи с этим нами был использован метод центрифугирования для разделения фаз. Причем применение центрифуг фильтрующего типа для разделения суспензии неэффективно, поскольку процесс по существу сводится к фильтрации и неприемлем по вышеназванной причине. Поэтому для разделения суспензии приемлемы являются только центрифуги осадительного типа – сепараторы. В нашем случае исследования в лабораторных условиях проводили на центрифуге MLW T23. Установлено влияние времени центрифугирования и скорости вращения центрифуги на эффективность разделения суспензии. Оптимальным является проведение центрифугирования при 2000–3000 об/мин. в течение 20–30 мин. Выделенный методом центрифугирования низкомолекулярный полиэтилен представляет собой воскоподобную массу светло-желтого цвета, содержит в своем составе остаточное количество растворителей и для практического применения должен быть подвергнут дополнительной очистке. Для очистки использовали методы вылежки, экстракции органическим растворителем и сушки под вакуумом.

Метод вылежки наиболее простой. Для этого образец НМПЭ после центрифугирования раскладывали тонким слоем на ровной поверхности и выдерживали в комнатных условиях в течение месяца. При этом резко

снижался характерный неприятный запах. Образец после вылежки представлял собой мазеподобный продукт светло-желтого цвета.

Для экстракции органическим растворителем использовали гексан, ацетон и этанол. Экстракцию образцов НМПЭ после центрифугирования осуществляли на приборе соклет в течение трех часов. После экстракции образцы сушили при 40⁰С до постоянной массы. Посредством экстракции удаляется больше 30% веществ, содержащихся в НМПЭ, причем потеря массы примерно одинакова и не зависит от природы растворителя. Также для очистки НМПЭ был использован метод сушки под вакуумом. Для этого образец НМПЭ после центрифугирования помещали в вакуум сушильный шкаф и выдерживали при определенной температуре под вакуумом. В промышленных условиях представляется целесообразным удаление летучих по той же схеме, как оно осуществляется для высокомолекулярного полиэтилена. Ниже приведены свойства НМПЭ.

Таблица 1. Некоторые свойства низкомолекулярного полиэтилена из отхода Шуртанского газохимического комплекса

Наименование показателя	Значение
Внешний вид	Воскоподобный продукт светло желтого цвета
Температура плавления, °С	56 - 110
Массовая доля летучих, %	0.5 - 2,2
Степень кристалличности, %	16-22
Массовая доля золы, %	0.19

Широкий диапазон температур плавления может свидетельствовать о том, что выделенный НМПЭ имеет достаточно большую полидисперсность.

Исследование реологических свойств низкомолекулярного полиэтилена, выделенного из отхода ШГХК, показывает, что его концентрированные растворы обладают свойствами, характерными для растворов олигомеров – отсутствием гистерезисного эффекта в зависимости градиента скорости от напряжения сдвига и низкими энергиями активации вязкого течения, которые существенно ниже, чем у высокомолекулярного полиэтилена. Полученные результаты представляют интерес для разработки технологических режимов практического применения низкомолекулярного полиэтилена в виде растворов [3].

Помимо низкомолекулярного полиэтилена, в составе отхода имеется жидкая часть, представляющая собой смесь различных растворителей, причем максимальное содержание одного компонента – 6.62% (бутил циклогексан). Выделение индивидуальных компонентов растворителя в чистом виде представляется нецелесообразным с экономической точки зрения. Поэтому жидкая часть, оставшаяся после центрифугирования подвергалась простой перегонке, которую осуществляли при 130–210⁰С. В результате жидкую часть отхода разделяли на 2 фракции: низкокипящую

фракцию с температурами кипения 125–240⁰С, плотностью 0.78 г/см³; внешний вид – прозрачная жидкость и кубовый остаток с температурой кипения 240–280⁰С, плотность 0.83 г/см³. Внешний вид – жидкость темно-коричневого цвета. Свойства низкокипящей фракции приведены в табл. 2.

Таблица 2. Свойства смеси углеводородов с температурой кипения 125–240⁰С

Наименование показателя	значение
Содержание воды, %	0
Содержание хлористых солей, мг/дм ³	9,4
Кислотность, мг КОН/100 мл	22.2
Содержание механических примесей, %	0.018
Коррозия на медной пластинке	Класс 1 а
Содержание меркаптановой серы, %	0.0003
Содержание общей серы, %	0.032
Термоокислительная стабильность по ASTM D 3241	1

Таким образом, по разработанной технологии из промышленного отхода выделены три продукта – собственно низкомолекулярный полиэтилен, низкокипящая фракция растворителя и кубовый остаток [1; 2]. Каждый из продуктов был испытан на предмет возможного практического применения.

Низкомолекулярный полиэтилен, выделяемый по данной схеме, пригоден для применения в технических целях в качестве разделительных смазок и пластификаторов резинобитумных смесей. Для его применения в производстве полиолефиновых суперконцентратов и внешних смазок в композициях ПВХ необходимо увеличить белизну продукта и снизить массовую долю золы и летучих веществ.

Растворитель, получаемый в результате центрифугирования отхода низкомолекулярного полиэтилена и последующей перегонки в интервале 130–210⁰С, был испытан на предмет его использования в лакокрасочной промышленности. Полученные результаты приведены ниже. Технические характеристики растворителя, такие, как внешний вид, содержание механических примесей, плотность, температура вспышки в закрытом тигле, летучесть по ксилолу, кислотное число, соответствовали техническим характеристикам растворителя типа Нефрас С₄ 130/210. Установлено, что растворитель может применяться при производстве масляных и алкидных эмалей без ухудшения их физико-химических свойств, в качестве разбавителя готовых эмалей и красок, для доведения до рабочей вязкости перед окрашиванием а также для замывки использованного при окраске оборудования.

Кубовый остаток, образующийся при перегонке жидкой фракции отходов использован в качестве растворителя резино-битумных смесей. Данный кубовый остаток содержит в своем составе 1–2% НМПЭ, что эффективно для регулирования структуры резино-битумной смеси. НМПЭ распределяется в дисперсионной среде сырья и улучшает эксплуатационные свойства полученной резино-битумной смеси, что выражается в большей технологичности применения битума.

Таким образом, разработана комплексная технология переработки отхода НМПЭ из промышленного отхода производства полиэтилена. Технология предусматривает разделение суспензии методом центрифугирования с последующей очисткой твердой фракции - НМПЭ. Продукт может производиться в двух формах – в виде мази или в виде воскоподобного порошка светло-желтого цвета. Жидкая фракция подвергается простой перегонке с получением низкокипящей фракции углеводородов 130-210⁰С и кубового остатка. Низкокипящая фракция может применяться при в качестве растворителя при производстве масляных и алкидных эмалей без ухудшения их физико-химических свойств. Кубовый остаток, образующийся при перегонке жидкой фракции отходов, применен в качестве растворителя резино-битумных смесей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рашидова С.Ш., Султанов А.С., Кудышкин В.О., Сарымсаков А.А., Мадиев Р.Х., Мансуров Б.М. // Расмий ахборотнома. 2011. №8. С.23.
2. Мадиев Р., Кудышкин В.О., Ирнараров И.Ш., Назирбеков М. Х., Сарымсаков А.А. , Рашидова С.Ш. // Тез. докл. республик. научно–практической конференции «Актуальные проблемы химии, физики и технологии полимеров» Ташкент, 2009. С.65.
3. Кудышкин В.О., Холмунинов А.А., Футорянская А.М., Мадиев Р.Х., Авазова О.Б., Рашидова С.Ш. // Доклады АН РУз. 2012. №2.

УДК 541. 64: 678. 745. 547. 235

Д.А.Гафурова, М.Г. Мухамедиев

Национальный университет Узбекистана им. Мирзо Улугбека, г. Ташкент

СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НОВЫХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПЛЕКСОНОВ НА ОСНОВЕ ВОЛОКНА НИТРОН

Рассмотрено получение поликомплексонов с функциональными группами полиамфолитного характера на основе модифицированного гексаметилендиамином полиакрилонитрильного волокна «нитрон». Наличие в составе поликомплексона аминных и карбоксильных групп доказано методами ИК спектроскопии и потенциометрического титрования. Изучены кинетические закономерности получения поликомплексонов и их сорбционная способность по отношению к ионам меди. Определено изменение термодинамических функции в процессе связывания ионов меди из аммиачных растворов поликомплексоном и показана его высокая сорбционная способность к этому иону.

Весьма распространенным и достаточно технологичным методом получения полиамфолитных комплексонов является карбоксилирование аминосодержащих полимеров [1]. В ряде случаев синтез комплексонов заключается в первоначальном построении “скелетной” части молекулы, содержащей одну или несколько первичных либо вторичных аминогрупп, также одну или несколько функциональных групп, потенциально способных к участию в координации.

В данной работе в качестве полимера, содержащего в своём составе несколько первичных аминогрупп, был использован анионообменный волокнистый материал СМА-1 (продукт модификации нитрона гексаметилендиамином), который был получен на основе полиакрилонитрильного волокна «нитрон» [2; 3] и имел СОЕ по HCl равную 3,2 мг-экв/г.

Сорбент СМА-1 устойчив в сильноокислых и сильноосновных средах, практически не подвержен действию сильных окислителей, его можно использовать многократно, а динамическая обменная емкость сорбента по ионам такого сильного окислителя, как ион хрома (VI), достигает 137 мг/г при pH раствора, равного 4,2 и 55 мг/г, при pH раствора, равного 10 [4].

Ионообменное волокно СМА-1 содержит в своем составе амидиновые сильноосновные, $>NH$, $-NH_2$ слабоосновные и $-CN$ группы. С целью получения поликомплексона мы провели щелочной гидролиз $-CN$ групп ионообменного волокна СМА-1.

Установлено, что повышение продолжительности реакции (рис. 1) и концентрации NaOH (рис. 2) приводит в начале процесса к увеличению, а затем к уменьшению статической обменной емкости образующихся поликомплексонов. Аналогичная картина также наблюдалась и при увеличении температуры (рис. 1). Наблюдаемый эффект скорее всего обусловлен процессами внутримолекулярной циклизации, происходящими

при глубоком щелочном гидролизе полиакрилонитрила [5; 6]. ИК спектроскопические исследования и потенциметрическое титрование показали, что синтезированный поликомплексон содержит в своём составе как анионо- так и катионообменные группы. При этом получены новые поликомплексоны с СОЕ по NaOH, равной 3,6 мг-экв/г, и с СОЕ по HCl, равной 3,2 мг-экв/г.

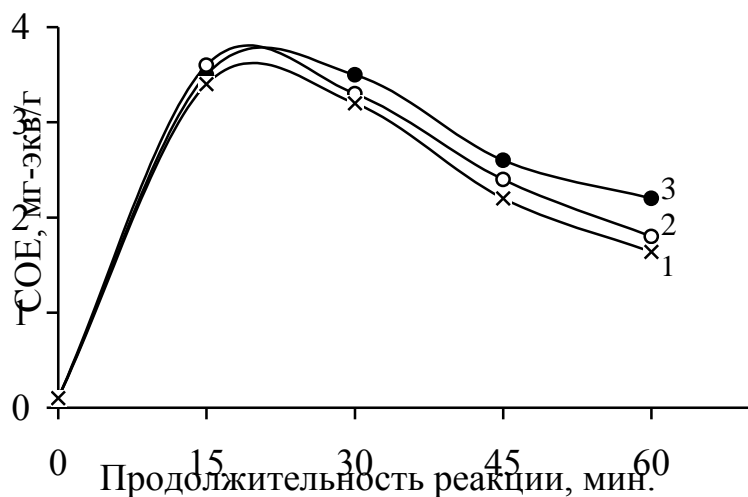


Рис. 1. Зависимость СОЕ по NaOH от продолжительности реакции при температурах реакции 70 (1), 80 (2), 100 (3) °С. $C_{NaOH}=0,1N$

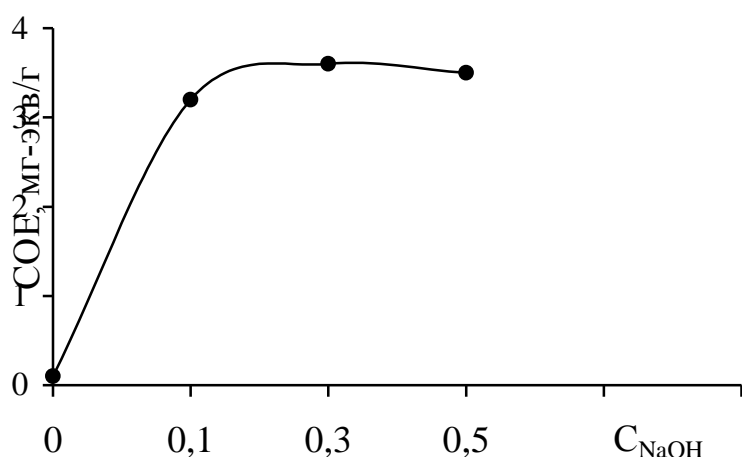


Рис. 2. Зависимость СОЕ полимерного комплексона по NaOH от концентрации NaOH. Температура реакции 100°С. Продолжительность реакции 30 мин

Сорбцию ионов меди из аммиачных растворов гидролизированным сорбентом СМА-1 изучали в зависимости от времени, температуры и концентрации ионов меди в исходном растворе. Показано, что значение равновесной сорбции уменьшается с повышением температуры и увеличивается с возрастанием концентрации раствора. Это свидетельствует о превалировании процессов физической сорбции над химическими (ионного обмена). При этом максимальная статическая обменная емкость поликомплексона по ионам меди (около 5 мг-экв/г) превосходит статическую обменную емкость сорбента по ионам натрия. Следовательно, сорбция ионов меди поликомплексонем происходит не только за счёт ионного обмена, но и за счёт комплексообразования.

На основании полученных данных были построены изотермы сорбции в координатах уравнения Никольского и рассчитаны термодинамические параметры процесса, значение которых представлены в таблице. Из таблицы видно, что процесс сорбции ионов $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ полученными поликомплексонами протекает в основном с уменьшением энтропии системы. Следовательно, связывание иона меди происходит не только за счёт процесса ионного обмена, но и за счет дополнительного связывания ионов меди хелатными группами сорбента.

Таблица. Изменение термодинамических функций при сорбции ионов $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ гидролизованым сорбентом СМА-1

T, K	K	$-\Delta G,$ Дж/моль	$-\Delta H,$ Дж/моль	$\Delta S,$ Дж/моль·K
297	3,74	3257,9	2941,2	1,06
303	1,63	1233,8		-5,6
313	1,40	884,4		-6,6

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Гафурова Д.А., Хакимжанов Б.Ш., Мухамедиев М.Г., Мусаев У.Н. // Вестник ТашГУ. 1999. №2. С. 27–29.
2. Гафурова Д.А., Хакимжанов Б.Ш., Мухамедиев М.Г., Мусаев У.Н. // Узб. хим. журн. 2000. №1. С. 54–57.
3. Гафурова Д.А., Хакимжанов Б.Ш., Мухамедиев М.Г., Мусаев У.Н. // Патент № IAP 02518 (Узбекистан). Оpubл. 21.10.2004.
4. Гафурова Д.А., Хакимжанов Б.Ш., Мухамедиев М.Г., Мусаев У.Н. // ЖПХ. 2002. Вып. 1, Т. 75. с. 71–74.
5. Румынская М.Г., Агранова С.А., Романова Е.П., Френкель С.Я. // Высокомолекул. соедин. 2000. Т.42В. №8 . С.1424–1428.
6. Litmanovich A.D., Plate N.A. // Book of Abstracts 5th International Symposium Molecular Mobility and Order in Polymer Systems. Saint Petersburg. 2005. P. L-011.

УДК 661.728.82

А.В. Протопопов, М.В. Клевцова, Я.В. Фролова

Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова, г. Барнаул

ХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ЯНТАРНОЙ КИСЛОТОЙ

Рассмотрено получение сукцинатов целлюлозы непосредственно из древесины и исследованы кинетика ацилирования лигноцеллюлозного материала янтарной кислотой и термодинамические параметры активированного комплекса реакции ацилирования.

Целлюлоза – это уникальный биополимер, являющийся самым распространённым и легко возобновляемым биоразлагаемым и нетоксичным полимером. Целлюлоза нашла широкое применение в промышленности и сельском хозяйстве. В перспективе возможно развитие таких направлений науки и техники с применением целлюлозы, как производство биоволокон и биокompозитов с заданными свойствами, а также наноматериалов.

Целлюлоза нерастворима в доступных растворителях и нетермопластична, поэтому для осуществления ее рационального использования в различных отраслях народного хозяйства с целью получения материалов, обладающих требуемыми свойствами, важную роль играет разработка методов ее химической модификации целлюлозы [1].

Учёными из различных стран мира были проведены исследования по взаимодействию различных реагентов с целлюлозой, что позволило получить термопластичные и растворимые в ряде органических растворителей производные целлюлозы. Помимо термической деструкции целлюлозы применяются методы её модификации в системах с различными вариациями пары «растворитель–ацилирующий агент» [2]. Так, японскими учёными был получен уникальный биокатализатор на основе целлюлозы, модифицированной с лактозой в системе растворителей «хлорид лития/диметилацетамид». Как показали исследования, модифицированная целлюлозная матрица в несколько раз быстрее повышает скорость реакции в биоматериалах, чем оригинальная целлюлозная матрица [3].

Перспективным направлением химической промышленности является также получение материалов с высокой сорбционной способностью, способных адсорбировать тяжёлые и радиоактивные металлы, ионизированные элементы и продукты переработки нефти из растворов и насыщенных паров. Также следует отметить, что методы получения материалов с высокой сорбционной способностью, химически устойчивых, хорошо растворяющихся в различных растворителях должны отличаться своей простотой и доступностью [4].

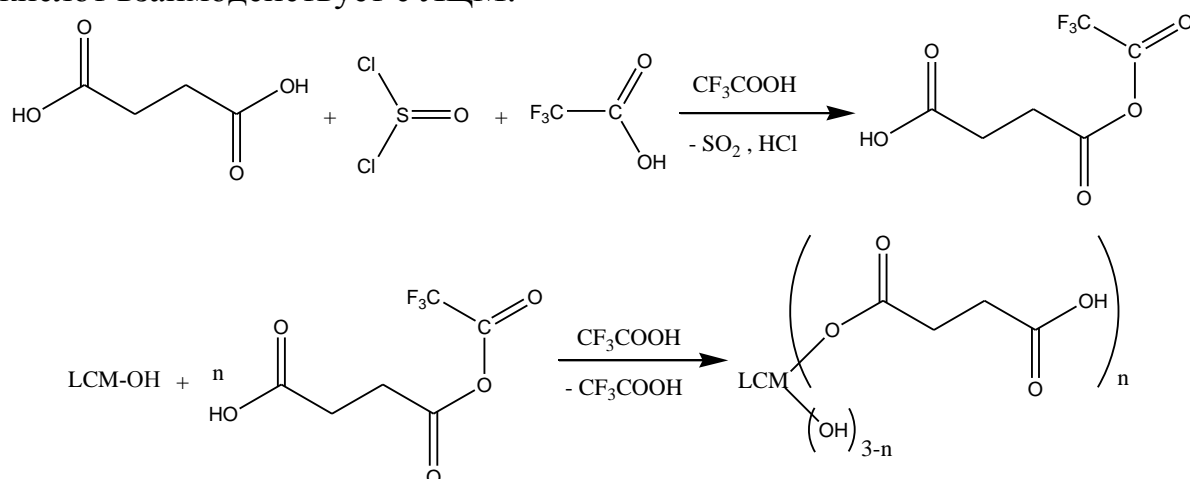
Цель данной работы – модификация древесины осины с целью получения сложных эфиров целлюлозы с янтарной кислотой, исследование взаимодействия целлюлозосодержащего материала (ЛЦМ) с ацилирующей смесью «янтарная кислота (ЯК) – тионилхлорид – трифторуксусная кислота (ТФУК)», изучение термодинамических и кинетических параметров реакции ацилирования, а также изучение физических и физико-химических свойств полученных сложных эфиров целлюлозы.

Синтез можно представить следующей схемой:

- добавление тионилхлорида к смеси и выдерживание при постоянной температуре до полного взаимодействия:

- образовавшийся хлорид ЯК впоследствии взаимодействует с ТФУК:

- полученный смешанный ангидрид янтарной и трифторуксусной кислот взаимодействует с ЛЦМ:



Синтезы проводили с варьированием продолжительности времени от одного до пяти часов и температуры от 25 до 55⁰С. Полученный продукт осаждали в воду и промывали осадителем от ТФУК и не прореагировавшей ЯК [5].

Выход полученных продуктов составил от 70 до 90 %. Данные расчётов представлены в табл. 1.

Таблица 1. Выход продуктов синтеза ЛЦМ и янтарной кислоты (%)

Время проведения синтеза (ч)	Температура проведения синтеза (°С)			
	25	35	45	55
1	76,98	73,58	80,88	86,14
2	78,33	77,84	78,87	89,20
3	81,17	85,74	81,75	74,35
5	78,89	73,40	74,80	77,37

С целью установления количества прореагировавших гидроксильных групп в целлюлозе определялось содержание связанной янтарной кислоты методом потенциометрического титрования. На основании содержания связанной янтарной кислоты в исследуемых продуктах была вычислена

степень замещения в сложных эфирах целлюлозы (табл. 2). Как свидетельствуют результаты, полученные при ацилировании ЛЦМ янтарной кислотой, при увеличении температуры и продолжительности синтеза происходит возрастание степени замещения в полученных сложных эфирах целлюлозы.

Таблица 2. Степень замещения по янтарной кислоте в сложном эфире целлюлозы

Время проведения синтеза (ч)	Температура проведения синтеза (°C)			
	25	35	45	55
1	1,75	1,78	1,80	1,81
2	1,81	1,92	1,94	1,98
3	2,03	2,12	2,38	2,48
5	2,27	2,44	2,58	2,96

В полученных продуктах определялись степень полимеризации, которая составляет от 300 до 450 и содержание остаточного лигнина от 4 до 7 %. Кинетика процесса ацилирования рассмотрена по уравнению Ерофеева–Колмогорова:

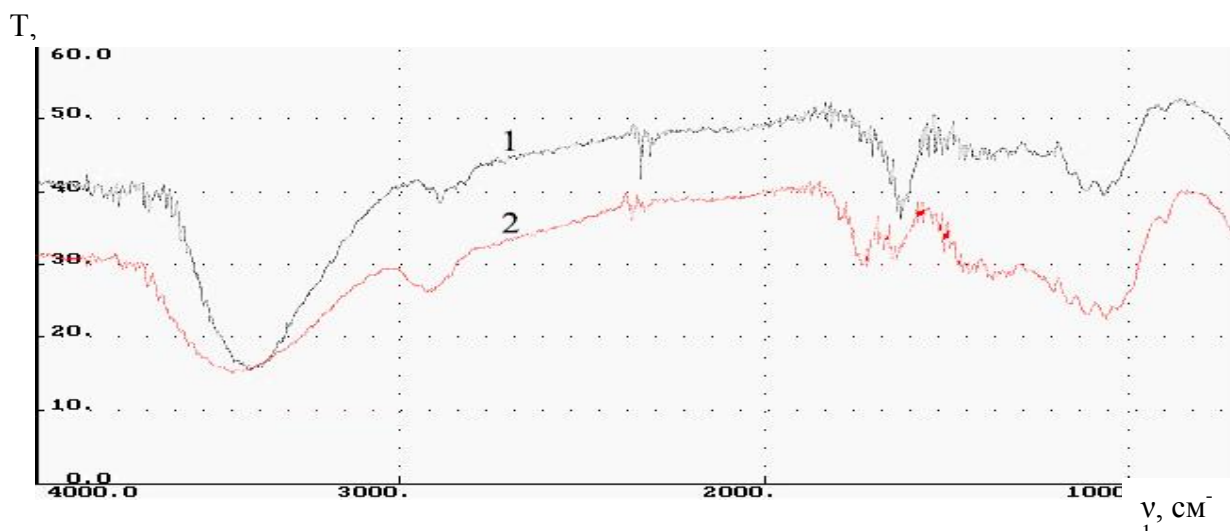
$$\ln[-\ln(1-\alpha)] = \ln k + n \cdot \ln t$$

Термодинамические параметры активированного комплекса реакции ацилирования вычисляли на основании уравнения Эйринга

$$\ln \frac{K\hbar}{T k_b} = \frac{\Delta S^\ddagger}{R} - \frac{\Delta H^\ddagger}{R} \frac{1}{T},$$

Значение термодинамических параметров для реакции ацилирования ЛЦМ янтарной кислотой составило для теплового эффекта реакции $\Delta H = 35,076$ кДж/моль, энтропия активации $\Delta S = -210,68$ Дж/моль·К. По найденным параметрам рассчитана энергия активации реакции ацилирования ЛЦМ янтарной кислотой, ее значение составляет 101,2 кДж/моль. Энтальпия активации свидетельствует о быстром энергетическом достижении активированного комплекса. Однако отрицательное значение энтропии активации свидетельствует об энергетической устойчивости активированного комплекса, что в конечном итоге затрудняет образование сложного эфира целлюлозы.

Исследование методом ИК спектроскопии (рисунок) показало для синтезированных сложных эфиров целлюлозы наличие полос поглощения в области $3600\text{--}3200$ см^{-1} , характерных для валентных колебаний ОН-групп. На всех ИК спектрах присутствует полоса поглощения в области $1730\text{--}1750$ см^{-1} , характерная для валентных колебаний СО-групп в сложных эфирах целлюлозы. Наличие полос поглощения в областях $1610\text{--}1450$ см^{-1} , ответственных за колебания ароматического кольца, обосновывается присутствием небольшого количества структурных единиц остаточного лигнина.



ИК-спектр предгидролизованной древесины (1) и сукцината целлюлозы (2)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Rohling, I., et al. // *Biomacromolecules*. 2002. P. 3
2. Tesoro G., *Current Research on Chemical Modification of Cellulose: Pure & Appl. Chem.* London, 1976. P. 239–245.
3. Shizuka Egusa, Shingo Yokota, Kyoko Tanaka, et al. // *J. Mater. Chem.* 2009. P. 1836–1842.
4. Merima Hasani, *Chemical Modification of Cellulose-New Possibilities of Some Classical Routes.* Chalmer. 2010
5. Протопопов А.В., Коньшин В.В., Чемерис М.М. // *Журнал прикладной химии.* СПб., 2005. Т. 78, вып. 10. С. 1748–1749.

УДК 543.612.3

О.А. Баранова, Т.И. Подольская, Т.И. Самсонова, Е. А. Бровина

²НИИ синтетического волокна, г. Тверь

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ И ЕЕ ОЛИГОМЕРОВ В ЛАКТИДЕ

Разработан способ количественного определения молочной кислоты и ее олигомеров в лактиде методом капиллярного электрофореза. Исследован олигомерный состав ряда образцов лактида.

Главным критерием качества лактида мономера в синтезе полимолочной кислоты является минимальное содержание молочной кислоты и её олигомеров [1]. Поэтому определение содержания МК и олигомеров в лактиде является актуальной задачей.

В настоящее время наиболее известны хроматографические методы определения содержания молочной кислоты: газовая хроматография, ВЭЖХ [2; 3]. Существуют отдельные сообщения об определении олигомеров МК в фармацевтических препаратах методом капиллярного электрофореза (КЭФ) [4]. Более сложной задачей является быстрый и эффективный анализ лактида одновременно на содержание МК и ее олигомеров. Таким образом, целью настоящей работы была разработка способа количественного определения МК и ее олигомеров в лактиде методом КЭФ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследования были использованы следующие реактивы: МК техническая производства Испании (Panreac), 80% водный раствор; лактат лития производства Германии (ABCR); бензойная кислота, ОСЧ; диэтаноламин, Ч; цетилтриметиламмоний бромид (Fluka), трилон Б, ЧДА; образцы лактида с опытных синтезов, образцы реакционной смеси синтеза лактида.

Исследования методом КЭФ проводились с использованием системы капиллярного электрофореза «Капель-105», предназначенной для количественного и качественного определения состава проб веществ в водных и водно-органических растворах. В приборе реализовано жидкостное охлаждение капилляра, используется спектрофотометрическое детектирование с широким диапазоном длин волн от 190 до 400нм. Запись электрофореграмм, разметка пиков, расчет их площадей и построение градуировочной зависимости производились с помощью специального программного обеспечения для системы капиллярного электрофореза «Капель» (Мультихром 1,5).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

КЭФ, как метод анализа, использует электрокинетические явления – электромиграцию ионов и электроосмос – для разделения и определения компонентов. Эти явления возникают в растворах при помещении их в электрическое поле. Если раствор находится в тонком капилляре, то электрическое поле, наложенное вдоль него, вызывает движение заряженных частиц и пассивный поток жидкости (электроосмотический поток), в результате чего проба разделяется на отдельные компоненты, так как параметры миграции специфичны для каждого вида заряженных частиц. Вариант КЭФ, где в качестве движущей силы разделения компонентов используется только разница в электрофоретической подвижности ионов, применим только для анализа ионных соединений.

МК и ее олигомеры в водных буферах, применяемых в методе КЭФ, переходят в ионную форму. При этом они приобретают отрицательный заряд, зависящий от количества имеющихся и диссоциированных карбоксильных групп. И у МК, и у всех ее линейных олигомеров имеется по одной карбоксильной группе, следовательно, все эти ионы будут иметь одинаковый отрицательный заряд. Таким образом, скорость миграции ионов к аноду определяется только размером ионов. При этом размеры ионов существенно отличаются друг от друга, возрастая в ряду: МК, линейный димер МК, тример МК и т. д. Это позволяет предположить миграцию ионов к аноду в той же последовательности. Лактид не имеет ионогенных групп, следовательно, его перемещение по капилляру будет определяться только скоростью электроосмотического потока. Время миграции лактида к аноду будет значительно больше времени миграции ионов МК и ее олигомеров, и пик основного вещества (лактида) не должен мешать интерпретации электрофореграммы.

Для анализа лактида на содержание МК и ее олигомеров был применен вариант капиллярного электрофореза с отрицательной полярностью напряжения, используемый при анализе любых анионов. В состав ведущего электролита был введен бромид цетилтриметиламмония (ЦТАБ) с целью обращения ЭОП в сторону детектора и диэтаноламин (ДЭА) для формирования рН 5,1, необходимого для диссоциации МК и ее олигомеров. Дополнительным компонентом ведущего электролита является ЭДТА, что позволяет корректировать формы пиков. Детектирование вели косвенным способом в УФ-области спектра при 254 нм, поэтому основой буфера для анализа является анион, имеющий заметное поглощение при этой длине волны (нами выбрана бензойная кислота). Приложенное к капилляру напряжение составило 20кВ.

Лактид хорошо растворим во многих органических растворителях. Нами был использован ацетонитрил как доступный растворитель, не имеющий поглощения на 254 нм. При вышеуказанных условиях анализа было проведено исследование стабильности растворов МК в ацетонитриле.

На рис. 1 приведена электрофореграмма раствора образца технической МК концентрацией 500мг/дм³.

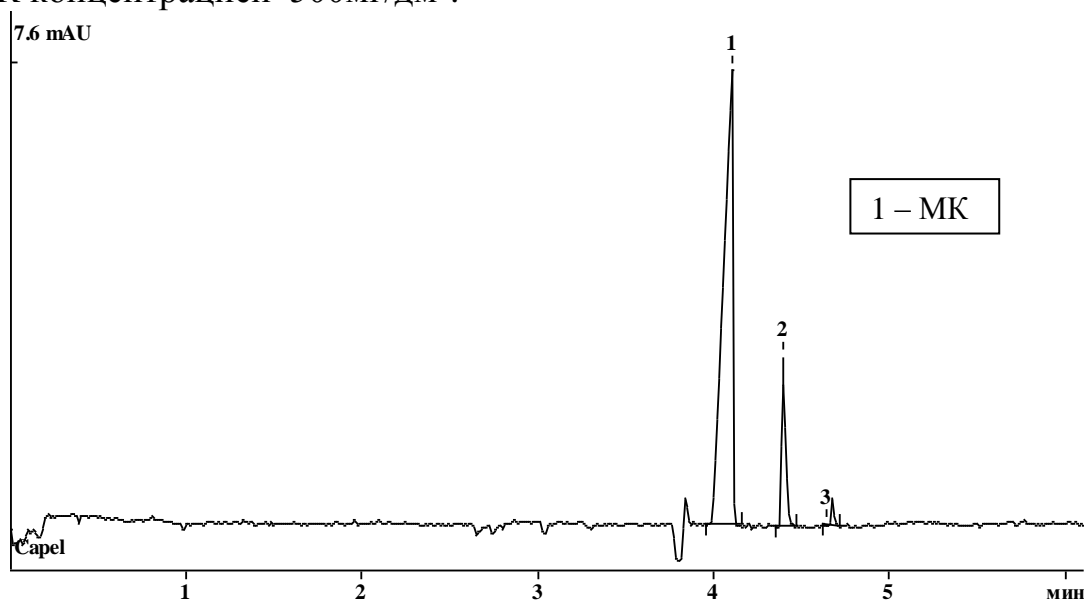


Рис. 1. Электрофореграмма раствора МК концентрацией 500мг/дм³

На электрофореграмме кроме пика МК (пик №1) имеются неидентифицированные пики 2 и 3. При многократном повторном анализе данного раствора изменения площадей пиков или появление других пиков не происходило в течение 4 часов. При анализе этого же раствора спустя сутки никаких качественных и количественных изменений не произошло. Это позволяет говорить о том, что растворы МК в ацетонитриле достаточно стабильны и пригодны для анализа.

На рис. 2 представлена электрофореграмма раствора образца неочищенного лактида.

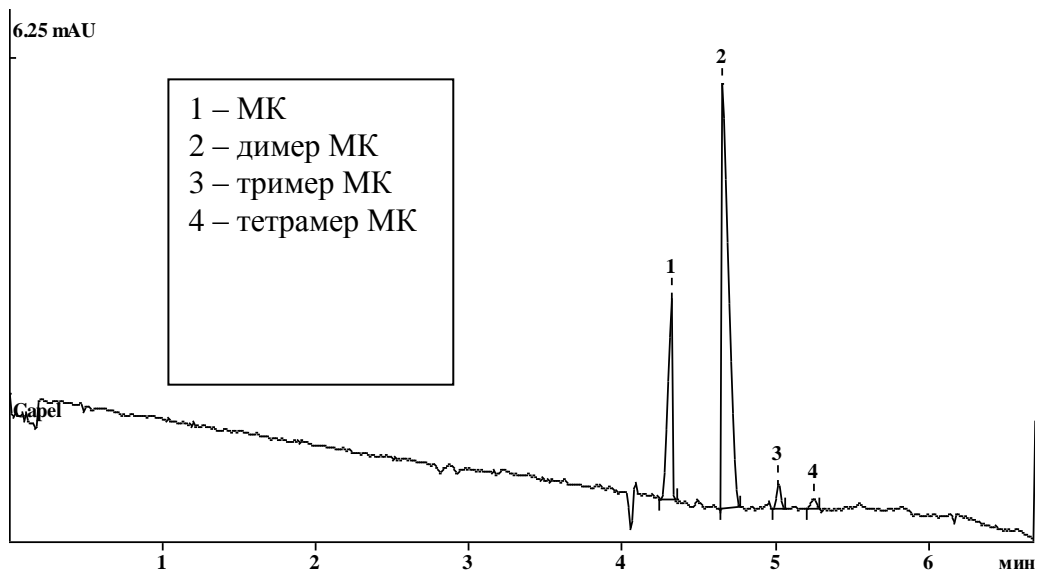


Рис. 2. Электрофореграмма раствора образца неочищенного лактида

На электрофореграмме кроме пика МК (пик 1), идентифицированного методом добавки, присутствуют пики 2, 3, 4, по времени удерживания совпадающие с примесями в молочной кислоте. Согласно литературным данным [1] товарная молочная кислота в качестве примесей содержит низкомолекулярные олигомеры. Поэтому предположили, что пики 2, 3 и 4 на рис. 3 и 4 принадлежат соответственно димеру и тримеру МК. Пик лактида, не успевающего выйти из-за медленной миграции незаряженного лактида к аноду, отсутствует.

Проблема идентификации пиков олигомеров МК осложнена отсутствием стандартных образцов олигомеров МК (димера, тримера, тетрамера и т.д.), поэтому для идентификации олигомеров молочной кислоты использовали реакцию смеси с начальной стадии синтеза лактида, в составе которой доля низкомолекулярных олигомеров ($n=2-10$) существенна. Навеска образца была растворена в ацетонитриле и полученный раствор использовался для анализа (рис 3).

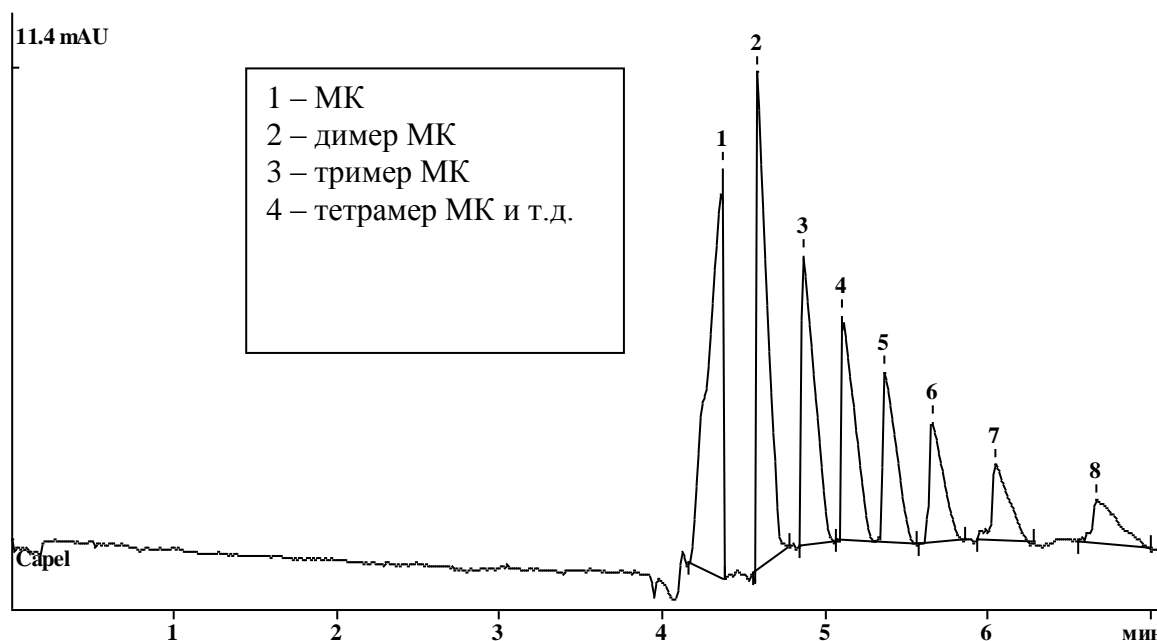


Рис.3. Электрофореграмма раствора образца реакционной смеси с начальной стадии синтеза лактида

Характер зависимости времени удерживания пиков 1–8 позволил предположить, что мы имеем гомологический ряд с разной молекулярной массой. Известно, что члены гомологического ряда, в том числе олигомерных рядов различных полимеров, при хроматографировании имеют логарифмическую зависимость времен удерживания. На рис. 4 представлен график полученной зависимости логарифма времени удерживания пиков от степени олигомеризации.

Прямолинейный характер зависимости подтверждает, что на электрофореграмме реакционной смеси помимо МК (пик 1) присутствуют пики олигомеров молочной кислоты (2–8) со степенью олигомеризации 2–8. Анализ олигомеров с более высокой степенью олигомеризации методом

капиллярного электрофореза затруднен из-за слишком высокой молекулярной массы и медленной скорости их миграции.

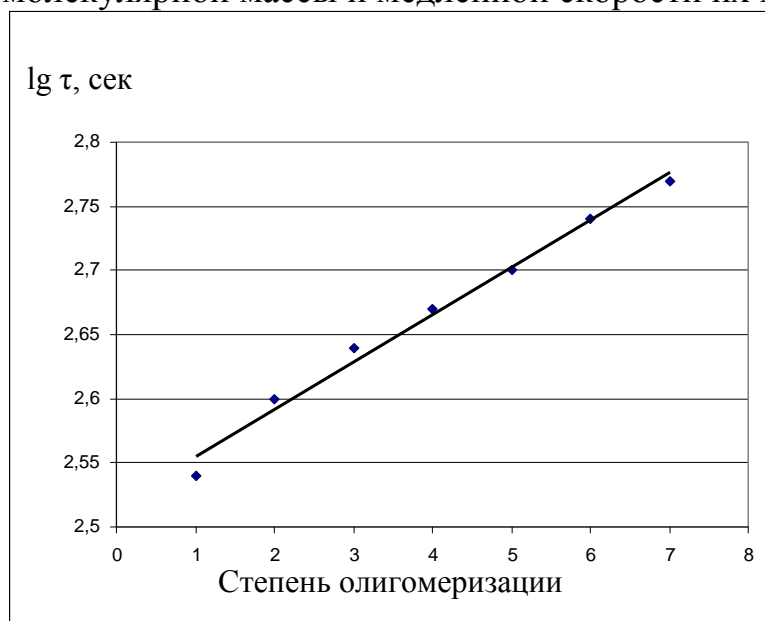


Рис. 4. Зависимость lg (τ) от степени олигомеризации молочной кислоты

химическом синтезе, всегда содержит в значительных количествах олигомеры, то она не подходит в качестве химически чистого стандарта. Наилучшим образом этой цели отвечает очищенный лактат лития, представляющий собой негигроскопичное кристаллическое вещество, дающее при диссоциации катион Li^+ и лактат-анион. При пересчете концентрации лактата лития на молочную кислоту необходимо учитывать коэффициент 0,94 (отношение молекулярных масс молочной кислоты и лактата лития).

Для приготовления градуировочных растворов был приготовлен стандартный раствор лактата лития с концентрацией 1000 мг/дм^3 . Для этого точная навеска лактата лития $0,0250 \text{ г}$ помещалась в мерную колбу на 25 см^3 , растворялась в небольшом количестве дистиллированной воды и доводилась до метки. Далее этот раствор был разбавлен в 200, 100, 40 и 20 раз. Концентрации градуировочных растворов составили 50, 25, 10 и 5 мг/дм^3 . Каждый из полученных растворов был проанализирован не менее двух раз, после чего была построена градуировочная зависимость, СКО которой составило около 2,5%. По построенной градуировочной зависимости были определены концентрации МК и ее олигомеров в нескольких образцах лактида, полученных на опытной установке с разной степенью очистки. Электрофореграммы этих образцов и результаты определения в них МК и ее олигомеров приведены в таблице. Олигомеры со степенью олигомеризации больше 4 в исследованных образцах отсутствовали.

МК и ее олигомеры имеют одинаковую химическую природу, отличаясь лишь числом олигомерных звеньев. Коэффициент экстинкции таких соединений одинаков, что позволяет считать чувствительность детектора к ним одинаковой и количественное определение проводить по градуировочному графику МК. Так как МК, применяющаяся в

Таблица 1. Содержание МК и ее олигомеров в образцах лактида

Образец	Содержание, %					
	МК	Димер	Тример	Тетрамер	Сумма олигомеров	Сумма МК и ее олигомеров
№1	0,000	0,013	0,004	0,000	0,017	0,017
№2	0,009	0,126	0,000	0,000	0,126	0,135
№3	0,291	0,788	0,024	0,010	0,822	1,113

Таким образом, нами разработан и опробован прямой способ качественного и количественного определения МК и ее олигомеров в лактиде методом КЭФ. Разработанный способ не требует специальной пробоподготовки образца лактида кроме растворения. К другим преимуществам данного метода относятся экспрессность, простота исполнения и невысокая затрата реагентов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Poly(lacticacid): Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Applications, ed. R. Auras, Wiley, New Jersey, 2010.
2. Stanoforth M., O' Hanlon M., Khong T. M. // Journal of Chromatography. 1999. A 833. P.195–208.
3. Hongmei Ch. W, Li J., Liu Y. // www. cn-articles.com
4. Sharman D. C. // Analyst. 1997.V.122. P. 709–713.

УДК 541.26

Т.И. Самсонова, О.А. Баранова, Т.И. Подольская, Е.А. Бровина, Д.В. Боровиков

НИИ синтетического волокна, г. Тверь

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТИ КОЛИЧЕСТВЕННОГО СОСТАВА НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В ЛАКТИДЕ ОТ УСЛОВИЙ ХРАНЕНИЯ

Исследован количественный и качественный состав низкомолекулярных примесей в лактиде при различных условиях хранения.

При получении полимолочной кислоты (ПМК) одной из стадий процесса является синтез лактида – циклического эфира двух молекул молочной кислоты (МК). Лактид получают, как правило, из низкомолекулярного полилактида. При этом процесс синтеза лактида может быть представлен рядом равновесно протекающих реакций (рис.1) [1], в результате которых в готовом продукте возможно наличие определенного количества примесей не прореагировавшей МК и олигомеров.

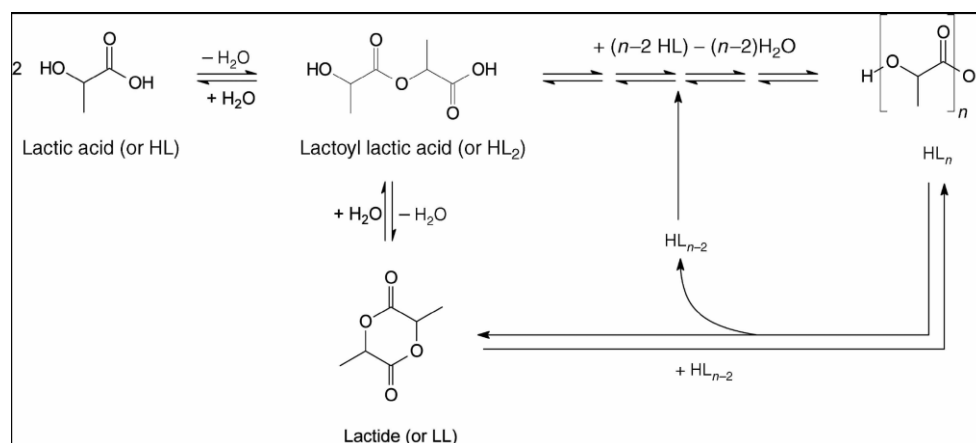


Рис. 1. Схема равновесных процессов, протекающих при синтезе лактида

Присутствие низкомолекулярных соединений (НМС) МК и олигомеров с малой степенью полимеризации в лактиде оказывает негативное влияние на скорость полимеризации и молекулярную массу синтезируемой ПМК. Поэтому, качество лактида определяется содержанием в нем молочной кислоты и её олигомеров. Концентрация НМС зависит от степени очистки лактида и условий хранения. Известно, что в процессе хранения очищенного лактида происходит ухудшение его способности к полимеризации, получающийся полимер не соответствует предъявляемым к нему требованиям. В то же время сведения о том, какие именно НМС образуются и накапливаются в мономере во время хранения, отсутствуют.

Настоящая работа посвящена исследованию влияния условий хранения лактида на состав и количество НМС.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Содержание МК и олигомеров определяли методом капиллярного электрофореза по методике [2]. Для исследований был взят образец лактида неочищенного (Л-1) и образец лактида с минимальным содержанием НМС (Л-2) (табл.1)

Содержание МК и ее олигомеров в исходных образцах лактида.

Образец	Содержание примесей, %				
	МК	Димер	Тример	Тетрамер	Сумма НМС
Образец Л-1	0,291	0,788	0,024	0,010	1,113
Образец Л-2	0,000	0,013	0,004	0,000	0,017

Исследования проводили при температурах -12°C , $+8^{\circ}\text{C}$, $+(18-25)^{\circ}\text{C}$ и относительной влажности воздуха в среднем 60%, а также в воздушной среде с минимальным содержанием влаги. Приведенные температуры хранения обеспечивались помещением образцов в морозильную камеру холодильника (-12°C), в общее отделение холодильника ($+8^{\circ}\text{C}$) и хранением образцов в эксикаторе при средней комнатной температуре $+(18-25)^{\circ}\text{C}$. Все образцы хранились в стеклянных склянках с тефлоновыми крышками.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В результате выдержки образцов при указанных температурах на воздухе во всех образцах наблюдалось увеличение общего содержания НМС (рис.2 а, б). Влияние температуры на содержание примесей НМС в лактиде представлено на рис 3. При температуре -12°C и в исходном образце и в очищенном накопления примесей практически не наблюдается. При температурах выше 0°C наблюдается заметное увеличение содержания НМС. При средней комнатной температуре ($+18-25^{\circ}\text{C}$) концентрация димера в очищенном образце лактида за 35 суток увеличивается с 0,01 до 1,5% и МК с 0 до 0,3 %.

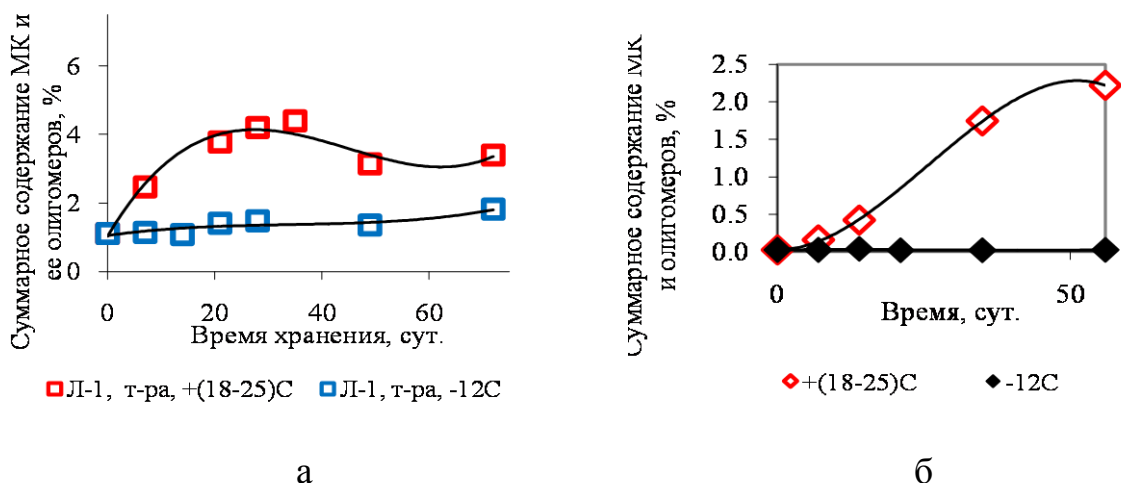


Рис. 2. Зависимость суммарного содержания НМС в образцах лактида Л-1 (а) и Л-2 (б) от времени выдержки при разных температурах на воздухе

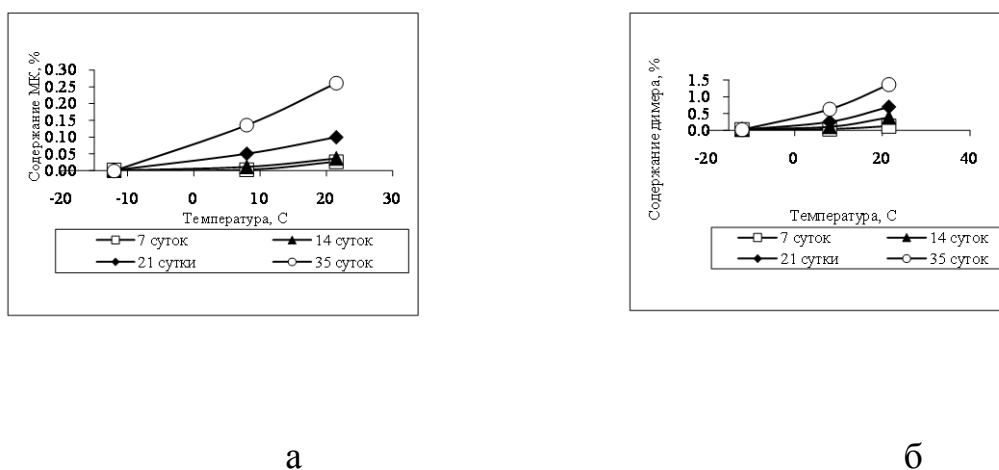


Рис. 3. Зависимость содержания димера (а) и МК (б) в образце лактида Л-2

Как видно из схемы равновесных процессов, протекающих при образовании лактида, и примесей НМС в лактиде в процессе деструкции, активным компонентом является вода. Следовательно, если убрать из системы влагу, процессы можно резко замедлить. С указанной целью образец очищенного лактида Л-2 был поделен на две части. Одна часть хранилась в течение двух месяцев при комнатной температуре $+ (18-25)^{\circ}\text{C}$ в склянке с тефлоновой крышкой на воздухе, а вторая часть в такой же емкости помещенной в эксикатор с осушителем (прокаленным хлоридом кальция).

При хранении лактида при температуре $+ (18-25)^{\circ}\text{C}$ без доступа влаги содержание примесей НМС практически не изменяется по сравнению с хранением лактида на воздухе (рис. 4).

Как видно из представленных результатов накопление в лактиде МК и ее олигомеров существенно зависит от температуры и влаги. В то же время при хранении лактида при низких температурах накопление примесей НМС скорее всего происходит не за счет увеличения скорости реакции, вызванного увеличением температуры, а за счет разного

содержания влаги при данных температурах в среде хранения. Так, абсолютная влажность воздуха при температуре $+(18-25)^{\circ}\text{C}$ и относительной влажности воздуха 60% составляет $10,4-13,8 \text{ г/м}^3$, при $+8^{\circ}\text{C}$, эта величина составляет, примерно $5,0 \text{ г/м}^3$, при -12°C – примерно $1,4-1 \text{ г/м}^3$ [3]. Это предположение подтверждается тем фактом, что при хранении лактида при температуре $+(18-25)^{\circ}\text{C}$, но без доступа влаги накопление в нем НМС практически не происходит (рис.4).

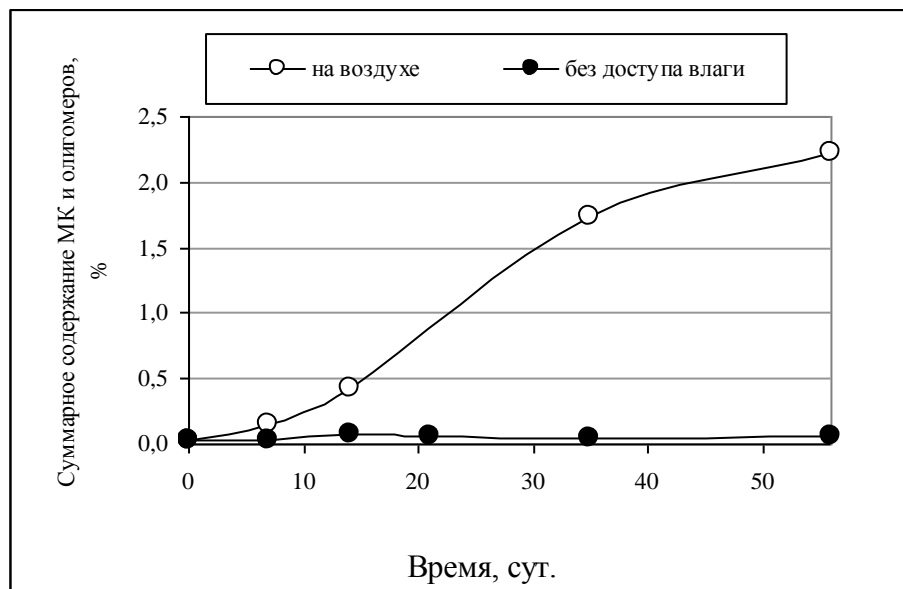


Рис.4. Зависимость суммарного содержания НМС в лактиде при хранении на воздухе при обычных условиях и в воздушной среде без доступа влаги ($+(18-25)^{\circ}\text{C}$)

Распределение НМС по количественному составу в образцах лактида представлено на рис. 5–7.

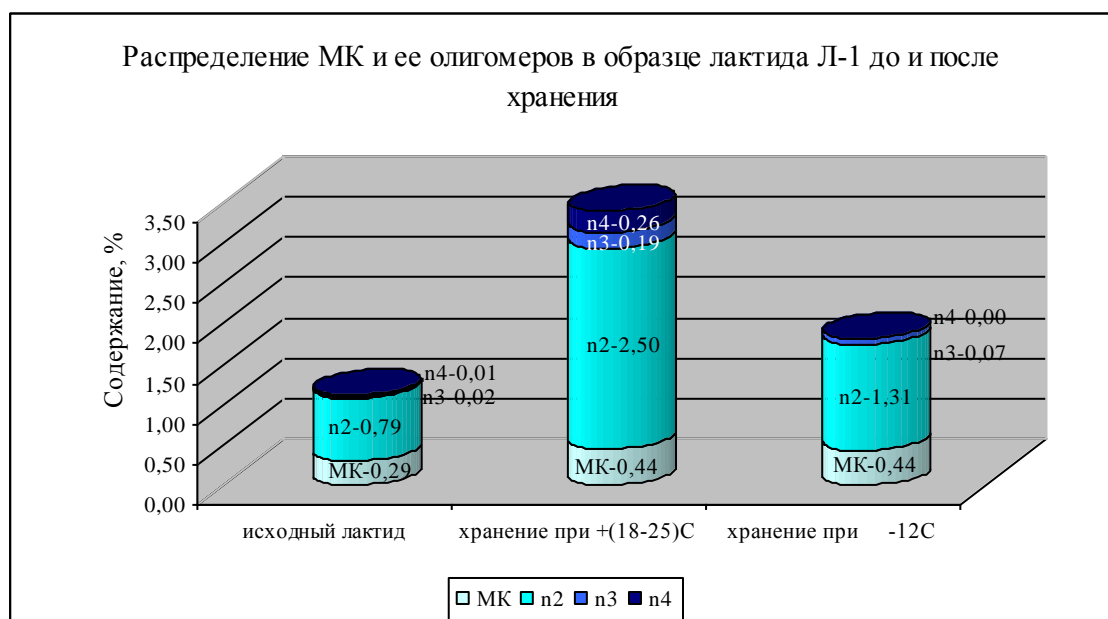


Рис. 5. Диаграмма распределения примесей МК и олигомеров в образце лактида Л-1 при разных температурах выдержки

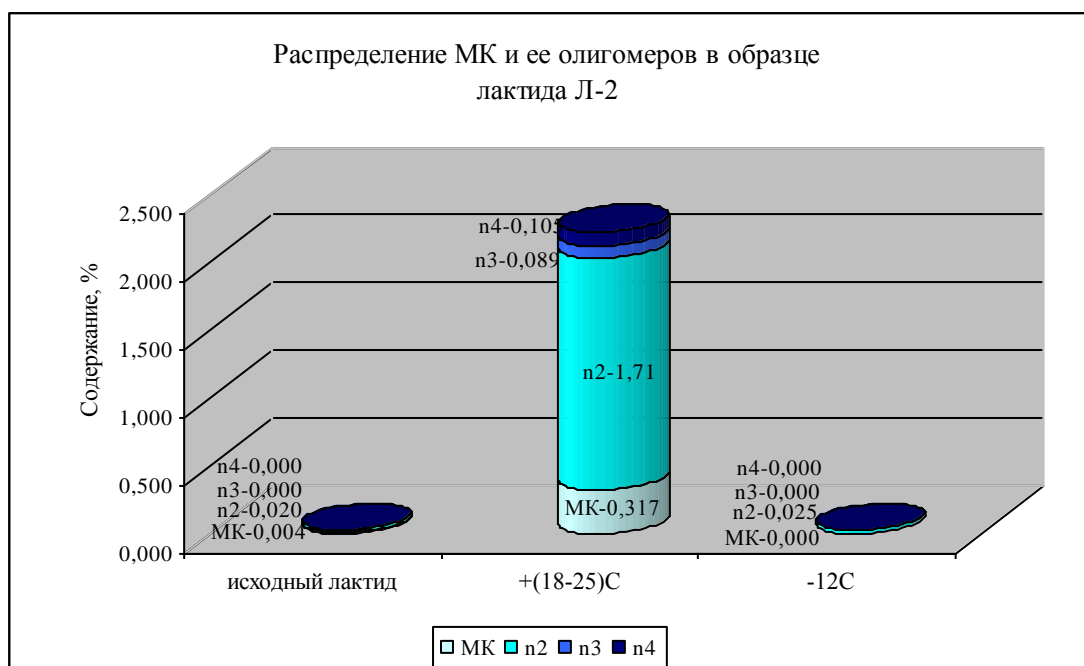


Рис. 6. Диаграмма распределения примесей МК и олигомеров в образце лактида Л-2 при разных температурах выдержки при обычных условиях

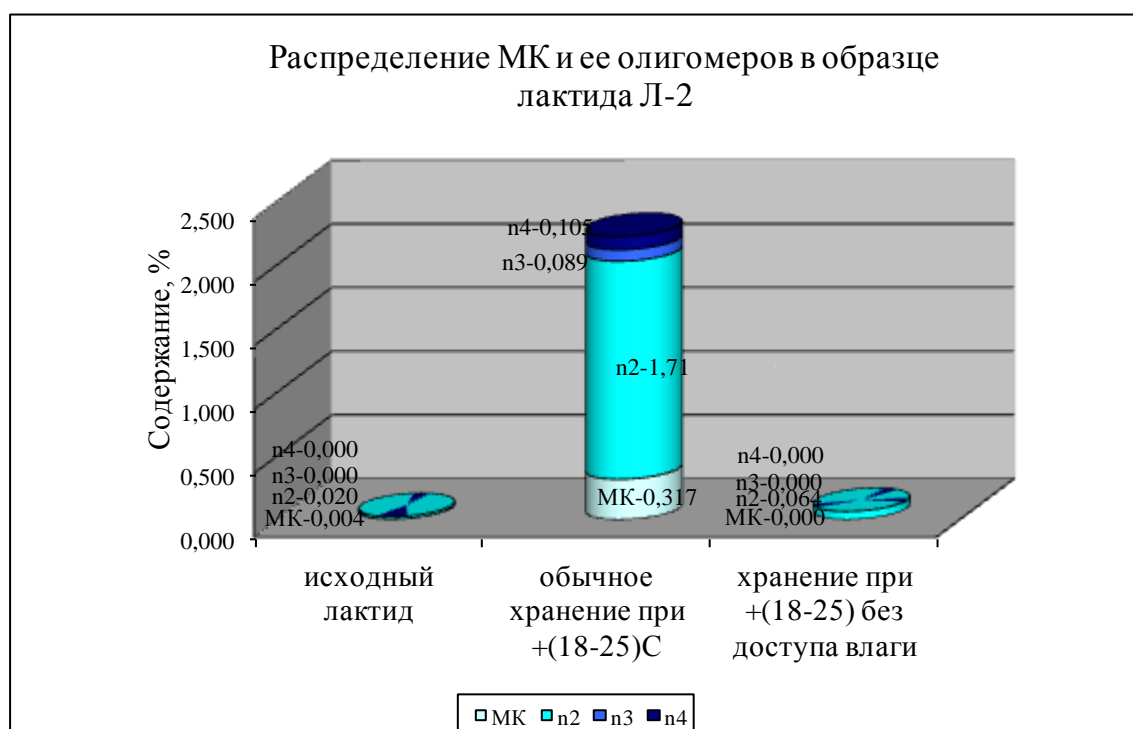


Рис 7. Диаграмма распределения примесей МК и олигомеров в образце лактида Л-2 при температуре $+(18-25)^{\circ}\text{C}$ при обычных условиях и в отсутствие влаги в системе

Основной примесью, накапливающейся при хранении лактида, является линейный димер МК (рис. 5–7), поэтому, очевидно, первой реакцией, протекающей при гидролизе лактида, является присоединение одной молекулы воды к одной молекуле лактида с раскрытием его кольца

и образованием димера (рис. 1). Образование МК в системе может происходить при гидролизе димера, тримера и тетрамера. Содержание тримера и тетрамера в образцах лактида невелико, и преимущественно МК образуется из димера. То есть, образованию МК предшествует образование димера, что и объясняет небольшой вклад роста содержания МК в рост суммарного содержания примесей в лактиде при хранении. Увеличение содержания тримера и тетрамера в лактиде при хранении связано, очевидно, с равновесным характером всех переходов между МК и ее олигомерами. В то же время существенному накоплению тримера и тетрамера препятствуют присутствие в системе влаги и невысокое содержание МК.

Учитывая, что реакции протекают на поверхности твердой фазы на содержание НМС в системе на скорость протекания реакций деструкции возможно также влияние размера частиц лактида. В данном исследовании этот вопрос не изучался.

Концентрация НМС в лактиде при низких температурах хранения зависит в основном от содержания влаги в воздухе. Основным компонентом НМС в лактиде является димер, концентрация МК и олигомеров в несколько раз ниже концентрации димера, что соответствует классической схеме деструкции лактида.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Poly(lactic acid): Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Applications, ed. R.Auras, New Jersey, 2010.
2. Баранова О. А., Подольская Т.И., Самсонова Т.И., Бровина Е. А // Физико-химия полимеров. 2013 (в редакции).
3. www.dpva.info

УДК 541.49+546.677

А.В. Орешкина¹, А.В.Стеблевский²

¹Московский педагогический государственный университет (МПГУ)

²Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КИСЛОГО ГЕКСАМОЛИБДЕНОНИКЕЛАТА С КОБАЛЬТ-АММИАЧНЫМ КАТИОНОМ

Синтезирован и исследован методами масс-спектрального, рентгенофазового и термогравиметрического анализа кислого гексамолибденоникелата с кобальт-аммиачным катионом состава $[Co(NH_3)_6] \cdot H_2[NiMo_6O_{18}(OH)_6] \cdot 6H_2O$ (I). Кристаллы I моноклинные, $a=16.10$, $b=5.58$, $c=12.22 \text{ \AA}$, $\beta=117.86^\circ$, $V=1045.14 \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{выч}}=2.26 \text{ г/см}^3$, $Z=1$.

Гетерополисоединения (ГПС) являются интересными и весьма сложными в теоретическом отношении координационными соединениями, построенными из металлокислородных октаэдров MO_6 , которые, соединяясь вершинами и ребрами, образуют прочный каркас – гетерополианион (ГПА). В центре ГПА располагаются один или несколько гетероатомов. Обладая универсальными физико-химическими свойствами, ГПС широко применяют как гомогенные и гетерогенные катализаторы, а также в качестве модельных структур в координационной химии [1–3]. Первые сведения о синтезе гексамолибденоникелатов щелочных металлов относятся к 1914 г., позднее был получен гексамолибденоникелат аммония, термические свойства которого описаны в работе [4]. Ранее авторами были получены и исследованы кислые гексамолибденоферраты и гексамолибденогаллаты с кобальт-аммиачным катионом [5].

Настоящая работа посвящена получению и исследованию физико-химических свойств кислого гексамолибденоникелата с кобальт-аммиачным катионом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Гексамолибденоникелат с кобальт-аммиачным катионом получали взаимодействием растворов гексамолибденоникелата аммония и ацетата кобальта (1:4) при нагревании на водяной бане до 50°C при постоянном перемешивании. Через несколько суток после остывания полученного раствора в эксикаторе над щелочью выпадали фиолетовые кристаллы $[Co(NH_3)_6] \cdot H_2[NiMo_6O_{18}(OH)_6] \cdot 6H_2O$, которые отфильтровывали, промывали дистиллированной водой и этанолом. Необходимый для синтеза гексамолибденоникелат аммония был получен по измененной методике [2]: к горячему насыщенному раствору парамолибдата аммония, подкисленному азотной кислотой до рН 3, добавляли раствор нитрата никеля(II). Полученную смесь нагревали в течение нескольких часов на

водяной бане, затем охлаждали в эксикаторе. Спустя трое суток выпадали светло-зеленые кристаллы гексамолибденоникелата аммония.

Для определения количественного и качественного состава соединения был проведен масс-спектральный анализ:

ГПС	Co	N	Ni	Mo	O	H ₂ O
Найдено, %	4,55	6,48	4,52	44,41	29,63	8,34
Для [Co(NH ₃) ₆]·H ₂ [NiMo ₆ O ₁₈ (OH) ₆]·6H ₂ O						
Вычислено, %	4,57	6,49	4,55	44,46	29,65	8,35

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 два этапа. На первом этапе уточняли положение максимума пика, который определяли с помощью программ WinXrow, на втором этапе проводили индентификацию рентгенограмм с использованием пакета программ Powder-2. Фазы идентифицировали с помощью банка порошковых рентгенографических данных JCPDS 2001 г. обновления.

Термогравиметрическое исследование (ТГА) проводили на установке Паулик–Эрдей–Паулик Q-1500 в области температур 20–1000°C, скорость нагревания составляла 10 град/мин, масса навески 100 г. Эталонном служил прокаленный оксид алюминия.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для подтверждения индивидуальности и чистоты синтезированного соединения, а также для получения кристаллографических данных был проведен рентгенофазовый анализ. Сопоставление полученных рентгенограмм с базой данных PCPDFWIN показало, что ГПС не содержит возможных примесей и относится к моноклинной сингонии со следующими параметрами элементарной ячейки: $a=16.10$, $b=5.58$, $c=12.22\text{Å}$, $\beta=117.86^\circ$, $V=1045.14\text{Å}^3$. Пикнометрическая плотность определена по методу Сыромятникова и составляет $\rho_{\text{выч}}=2.26\text{ г/см}^3$ (рис.1).

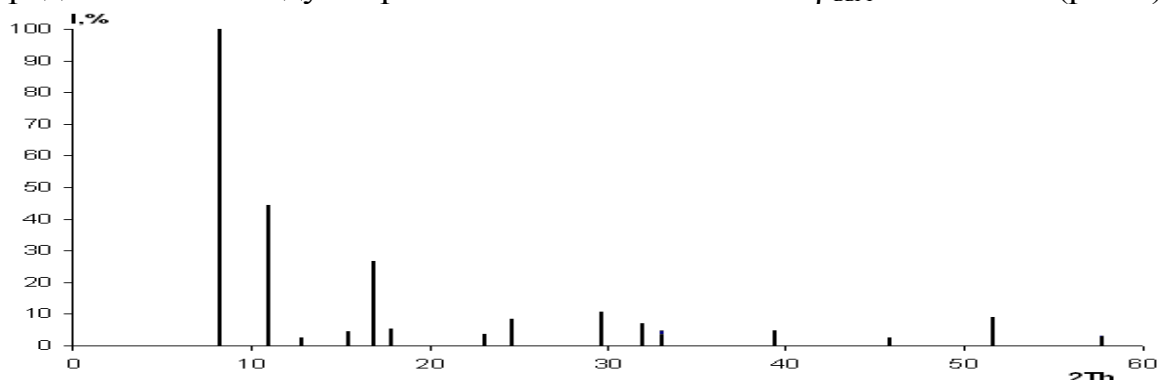


Рис.1. Штрихрентгенограмма $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6] \cdot \text{H}_2[\text{NiMo}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Проведенный ТГА показал наличие четырех эндотермических эффектов (рис.2). Первый эндотермический эффект – 130°C, что соответствует удалению шести молекул кристаллизационной воды; второй при 270°C – выделению шести молекул аммиака. Третий эндотермический эффект при 370°C соответствует удалению четырех молекул конституционной воды и полному разрушению комплексного ГПА. Эндозффект при 770°C соответствует удалению шести молекул оксида молибдена.

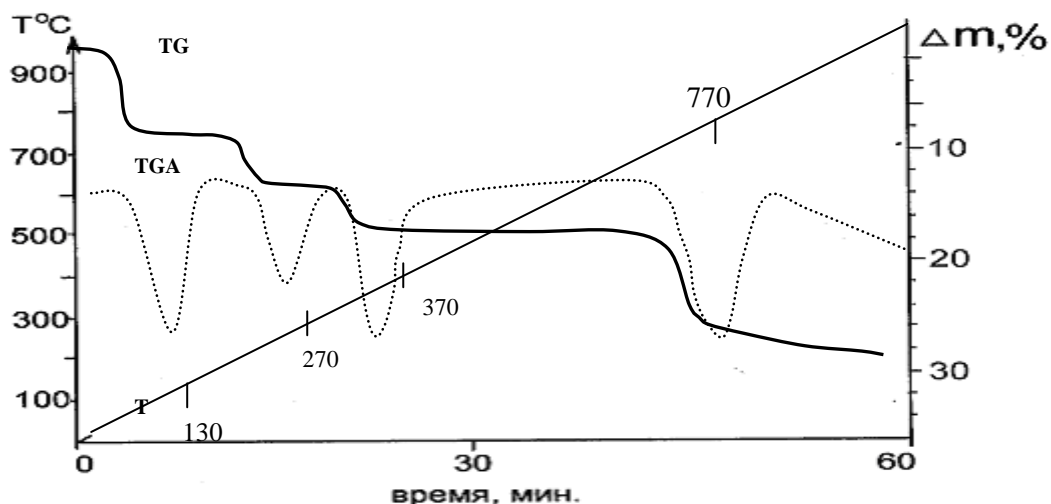
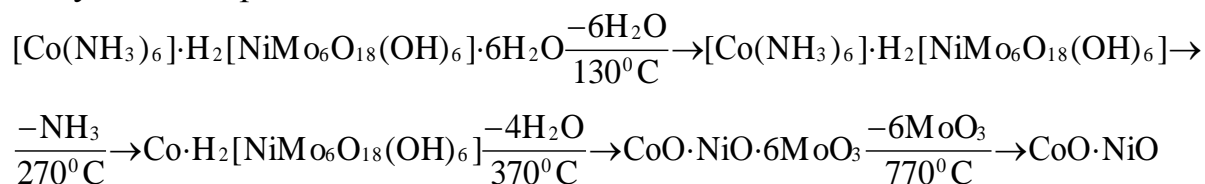


Рис.2. Термодериватограмма $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6] \cdot \text{H}_2[\text{NiMo}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Схема термического разложения может быть представлена следующим образом:



Данные ГПС можно использовать в качестве катализатора в реакции мягкого окисления природного газа (до формальдегида) в кварцевом реакторе проточного типа при постоянной температуре не выше 643К.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Perloff A. //Inorg. Chem. 1970. V.9, №10. P. 2228.
2. Никитина Е.А. Гетерополисоединения. М., 1962.
3. Порай-Кошиц М. А., Атовмян Л. О. // Итоги науки и техники. Сер. Кристаллохимия. М., 1985. Т. 19. С. 3.
4. Поп М.С. Гетерополи- и изополиоксометаллаты. Новосибирск, 1990.
5. Орешкина А.В., Казиев Г.З., Глазунова Т.Ю. // Естеств. и техн. науки. 2006. №6. С.107.

УДК 541.64.542.952

А.С.Вирабян, Р.А.Карамян, М.Л.Ерицян

Армянский государственный педагогический университет им. Х.Абовяна

ПРИВИТАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АК В ПРИСУТСТВИИ ПВС

Исследована привитая полимеризация акриловой кислоты в присутствии ПВС с разным содержанием ацетатных групп в макроцепи. Показано, что с повышением ацетатных групп в ПВС понижается как образование гомополимера в процессе полимеризации акриловой кислоты, так и средняя молекулярная масса привитого сополимера.

В прикладном отношении для придания полимерам необходимого свойства требуется их модификация как низко-, так и высокомолекулярными соединениями. Одним из основных путей модификации полимеров является проведение в их присутствии привитой полимеризации необходимых мономеров, в результате которого образуются привитые полимеры с повышенными физико-механическими и технологическими параметрами.

По проблемам привитой полимеризации опубликованы многие работы. Однако среди них уместно отметить работы авторов [1–4] как наиболее близкими аналогами данного сообщения.

Несмотря на то что в литературе известна работа по привитой полимеризации водорастворимых мономеров в присутствии поливинилового спирта (ПВС), однако в этих работах не рассмотрены возможные места прививки полимеризующихся мономеров на полимерный субстрат [4].

В наших исследованиях были использованы ПВС с разным содержанием ацетатных групп в полимерной цепи. ПВС с разными ацетатными группами были получены из поливинилацетата (ПВА) с мол. массой 85000 ± 30 с последующим его щелочным омылением в среде метилового спирта. В табл. 1 приводятся мол.массы с разным содержанием ацетатных групп в ПВС.

Таблица 1. Молекулярные массы ПВС с разными ацетатными группами

Мол.массы ПВС (\bar{M})	44320 ± 50	45565 ± 60	47640 ± 60	49716 ± 60	51792 ± 60
Содержания ацетатных групп, %	2,0	5,0	10,0	15,0	20,0

Привитая полимеризация акриловой кислоты (АК) в присутствии ПВС с разным содержанием ацетатных групп (табл. 1) проведена при использовании окислительно- восстано вительных систем $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8 + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, где в качестве комплексообразователя использован $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Независимо от мол.массы ПВС и от содержащихся в них ацетатных групп привитая сополимеризация АК проведена при $70 \pm 0,5^\circ\text{C}$ в течение 25 мин. Результаты проведенных исследований приводятся в табл.2.

Таблица 2. Данные привитой полимеризации АК в присутствии ПВС

NN n/n	ПВС		Глубина превра- щения АК,%	Масса общего полиме- ра, гр.	Масса ПАК* гр.	Гомополимер ПАК		Масса привив щего полиме ра, гр.
	Мол.масса $\bar{M}_{ПВС} \times 10^{-3}$	Содеерж. ацетатных групп, %				%	гр	
1	44,3 ± 0,6	2,0	84,0	6,03	4,54	8,0	0,36	5,68
2	45,5 ± 0,6	5,0	77,0	5,66	4,16	5,0	0,21	5,45
3	47,6 ± 0,6	10,0	70,0	5,28	3,8	2,5	0,095	5,2
4	49,7 ± 0,6	15,0	67,0	5,12	3,62	-	-	5,12
5	51,8 ± 0,6	20,0	63,0	4,9	3,4	-	-	4,9

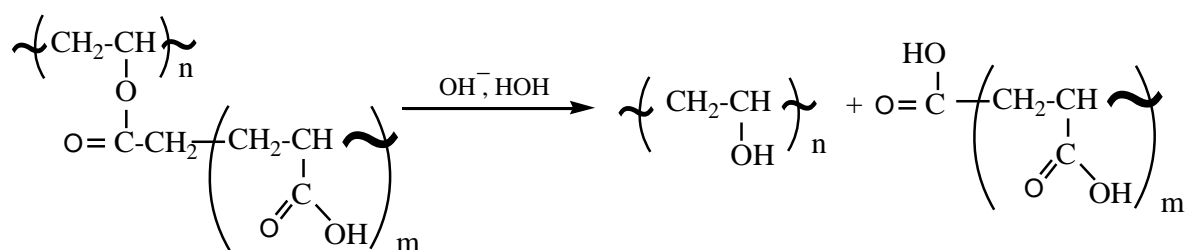
* Полиакриловая кислота

Как следует из табл. 2, с повышением ацетатных групп и мол. массы ПВС симбатно понижаются как выход полученных полимеров, так и количество образовавшихся гомополимеров. Понижение выхода полученного полимера, по-видимому, связано с пассивностью радикалов, образовавшихся в результате передачи цепи на ПВС по сравнению с первичными и растущими АК радикалами.

Для определения на ПВС место прививки АК звеньев на полимерной цепи проведен щелочной гидролиз конечного привившего полимера. В табл. 3 приводятся результаты гидролиза привившего полимера.

Основываясь на данных табл. 3, можно отметить, что с повышением ацетатных групп на макромолекуле ПВС повышается степень прививки АК звеньев на полимерной основе. Кроме того, количество образовавшегося гомополимера в процессе полимеризации АК также зависит от содержания ацетатных групп в ПВС. Судя по данным табл. 3 можно с уверенностью заключить, что ацетатные группы в ПВС в 15% случаев и более при полимеризации АК в его присутствии образуются только привившиеся полимеры и не образуются гомополимеры.

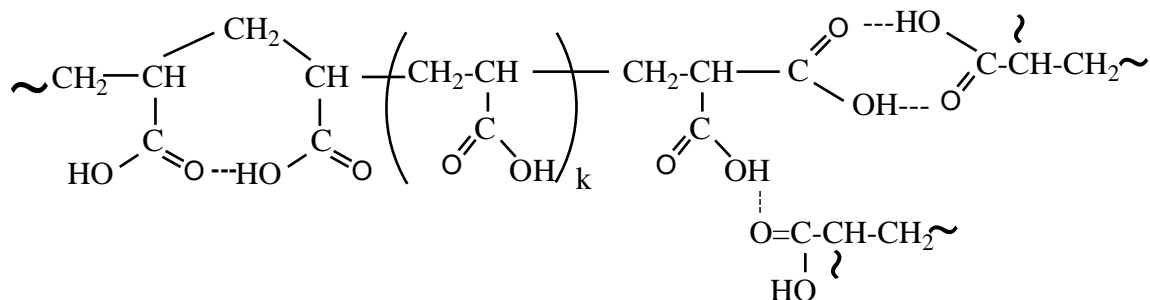
ИК спектры фрагментов образовавшегося в результате основного гидролиза привитого ПВС говорит в пользу того, что подвергаются гидролизу ацетатные группы ПВС, на которых привиты АК звенья:



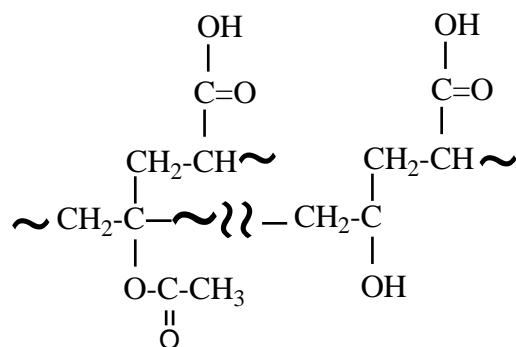
На ИК спектрах, привитых как ПВС, так и гидролизом, на образовавшихся фрагментах наблюдаются поглощения в областях 2500–3400 см⁻¹, являющихся подтверждением образования димеров –COOH групп между собой:

Таблица 3. Данные результатов гидролиза прививших полимеров и их ИК спектры

n/n	Масса привившего полимера, гр.	Фрагмент гидролиза привившего полимера		Прививший полимер	
		гр	ИК спектр, ν , см^{-1}	гр	ИК спектр, ν , см^{-1}
1	2	3	4	5	6
1	5,68	0,21	1710, 2500-3400 (-COOH, димеры -COOH), 2850-2960 ($-\text{CH}_2-$; $\overset{\text{>}}{\text{C}}-\text{H}$)	5,47	1125-1200 ($>\text{CH}-\text{OH}$), 1730(-COOH); 1761 (>CH-O-C-CH_2) $\begin{array}{c} \parallel \\ \text{O} \end{array}$) 1715, 2500-3400 (димеры -COOH)
2	5,45	0,47	1710-1725, 2500-3400 (-COOH, димеры -COOH), 2850-2960 ($-\text{CH}_2-$; $\overset{\text{>}}{\text{C}}-\text{H}$)	4,94	1050-1250($>\text{CH}-\text{OH}$), 1725 (-COOH); 1760 (>CH-O-C-CH_2) $\begin{array}{c} \parallel \\ \text{O} \end{array}$) 1707, 2500-3400 (-COOH, димеры -COOH)
3	5,2	1,29	1710-1720, 2500-3400 (-COOH, димеры -COOH), 2800-2900 ($-\text{CH}_2-$; $\overset{\text{>}}{\text{C}}-\text{H}$)	3,91	1000-1180 ($>\text{CH}-\text{OH}$), 1705-1725, 2500-3400(-COOH, димеры-COOH), 1760 (>CH-O-C-CH_3) $\begin{array}{c} \parallel \\ \text{O} \end{array}$)
4	5,12	1,74	1710-1720, 2500-3400 (-COOH, димеры -COOH), 2830-2910 ($-\text{CH}_2-$; $\overset{\text{>}}{\text{C}}-\text{H}$)	3,38	1010-1190, ($>\text{CH}-\text{OH}$), 1705-1725, 2500-3400(-COOH, димеры-COOH), 1760 (>CH-O-C-CH_3) $\begin{array}{c} \parallel \\ \text{O} \end{array}$)
5	4,9	2,07	1710-1725, 2500-3400 (-COOH, димеры -COOH), 2800-2900 ($-\text{CH}_2-$; $\overset{\text{>}}{\text{C}}-\text{H}$)	2,83	1010-1180 ($>\text{CH}-\text{OH}$), 1705-1725, 2500-3400 (-COOH, димеры-COOH), 1760 (>CH-O-C-CH_3) $\begin{array}{c} \parallel \\ \text{O} \end{array}$)



Из табл. 3 следует, что прививка АК к ПВС идет также по третичному углеродному атому винилацетатных или винилспиртовых звеньев полимера. Привитые АК звенья к третьему атому углерода можно представить схемой:



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры привитых полимеров и их образовавшиеся фрагменты сняты на приборе UR-20 из паст, полученных на мазке. АК использован после возгонки: $T_{\text{кип}} = 144^\circ\text{C}$; $n_d^{20} = 1,4224$. Для получения ПВС с разными содержаниями ацетатных групп использован поливинилацетат (ПВА) со средней молекулярной массой, равной $8,5 \cdot 10^4$. По методике [5] щелочным омылением 20% раствора ПВА в этаноле при 40°C получены ПВС с разным содержанием винилацетатных звеньев в полимерной цепи. Зависимость содержания винилацетатных звеньев в ПВС от концентрации щелочи и продолжительности омыления описывается уравнением [5]

$$\lg A = a - b/C - c\tau + d\tau/C, \quad (1)$$

где A – содержание винилацетатных звеньев, (%масс), τ – время реакции, (мин.); C – концентрация щелочи, (моль на 100 моль звеньев винилацетата); a, b, C, d – коэффициенты (в случае омыления 20% раствора ПВА в этаноле при 40°C $a=1,72$; $b=1,06$; $C=0,0193$; $d=0,049$).

Средняя молекулярная масса ПВС с разным содержанием ацетатных групп определены методом криоскопии [6]. Для криоскопических измерений в качестве растворителя использована дистиллированная вода ($K=1,8630$)

$$\bar{M} = K \left(\frac{m_2}{m_1} \right) \frac{10^3}{\Delta T}, \quad (2)$$

где m_1 и m_2 – масса растворителя и ПВС, гр., ΔT – разность температур замерзания раствора и растворителя.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Смирнова Н.В., Габриелян Г.А., Гольбрах Л.С. // Высокомолек. соед. 1990. Том 32. N 11. С. 2314–2318.
2. Кобанов В.А., Зубов В.П., Семчиков Ю.Д. // Комплексно-радикальная полимеризация М., 1987. С. 256.
3. Агаян М.Н., Ерицян М.Л. // Физико-химия полимеров, синтез, свойства и применение. Тверь, 2008. Вып. 14. С. 247–252.
4. Цатинян В.В., Карамян Р.А., Ерицян М.Л. // Физико-химия полимеров, синтез, свойства и применение. Тверь, 2008. Вып. 15. С. 260–265.
5. Сорокин А.Я., Розенберг М.Э., Мейя Н.В., Кузнецова В.А. // Пластмассы. 1982. N6. С. 23–24.
6. Рафиков С.Р., Павлова С.А., Твердохлебова И.И. // Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений. М., 1963.

КАТИОННАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ФРАКЦИЙ ЖИДКИХ ПРОДУКТОВ ПИРОЛИЗА С БУТИЛМЕТАКРИЛАТОМ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ТЕТРАХЛОРИДА ТИТАНА

Исследование сополимеризации фракций жидких продуктов пиролиза (C₉, дициклопентадиеновой, циклопентадиеновой) с бутилметакрилатом под действием тетрахлорида титана термометрическим методом показало, что процесс приводит к получению олигомерных продуктов, содержащих звенья бутилметакрилата, – модифицированных нефтеполимерных смол. Установлено, что комплекс бутилметакрилата с тетрахлоридом титана способен инициировать процесс сополимеризации.

Одной из актуальных задач современной нефтехимии является получение новых (со)полимеров с реакционноспособными группами в составе. Наличие функциональных групп в (со)полимерах позволит подвергать их химической модификации, структурированию и другим полимераналогичным превращениям с целью получения продуктов с заданным комплексом свойств. Поэтому в связи с возрастающими требованиями к свойствам полимерных материалов первоочередными задачами являются поиск новых способов получения реакционноспособных полимеров, вовлечение в качестве исходных компонентов сополимеризации новых мономеров, а также вопросы химической модификации полученных сополимеров.

Согласно элементному составу, данным ИК- ЯМР- и УФ-спектроскопии, химическому анализу функциональных групп нефтеполимерные смолы (НПС), полученные полимеризацией непредельных соединений жидких продуктов пиролиза, больше всего подходят на атактический полистирол с дополнительными алкильными и непредельными группами в различных положениях алифатической цепи и ароматических ядер. Раствор этого полимера в уайт-спирите представляет собой самое неполярное пленкообразующее вещество из всех применяемых натуральных и синтетических олиф. Для того, чтобы приблизить свойства растворов нефтеполимерных смол к свойствам олиф на масляной основе, имеющих в составе гидроксильные, кислотные и сложноэфирные группы и обладающих универсальной смачивающей способностью, необходимо решить задачу повышения полярности НПС. После проведения направленной химической модификации НПС могут быть реализованы большие возможности их использования в различных областях техники [1–5].

Наиболее перспективным способом получения модифицированных НПС является метод введения полярных сомономеров в исходное сырье –

ненасыщенные фракции жидких продуктов пиролиза и их дальнейшая каталитическая полимеризация. Изучение механизма сополимеризации ненасыщенных соединений с полярными мономерами и исследование свойств полученных смол будет способствовать более квалифицированным технологическим решениям в области получения модифицированных НПС. Введение полярной группы в структуру смол позволит существенно изменить их свойства и расширить области применения.

В связи с этим целью настоящей работы – исследование сополимеризации фракций жидких продуктов пиролиза с бутилметакрилатом (БМА) под действием тетрахлорида титана $TiCl_4$ (ТХТ) термометрическим методом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования использовали жидкие продукты пиролиза: кубовые продукты ректификационной колонны К–27 установки ЭП-300 ООО «Томскнефтехим» и фракцию C_9 ОАО «Ангарская нефтехимическая компания» с температурой выкипания 110...190 °С. Жидкие продукты пиролиза по внешнему виду – прозрачные жидкости от тёмно-жёлтого до коричневого цвета. Состав фракций: C_9 , дициклопентадиеновой (ДФ 1) и циклопентадиеновой (ЦФ 1), определенным методом ГЖХ, представлен в табл. 1. Содержание непредельных мономеров во фракциях колеблется в интервале 51,2...83,1 %.

Таблица 1. Состав фракций жидких продуктов пиролиза

1. Компоненты	Состав фракций ЖПП, %		
	2. C_9	ДФ 1	ЦФ 1
Циклопентадиен	4,3	4,5	18,2
Бензол	3,0	5,0	5,0
Толуол	8,8	7,8	7,8
Этилбензол	5,7	0,7	0,7
Ксилол	23,7	0,9	0,9
Стирол	16,6	1,0	1,0
Метил-этил-бензол	6,8	0,0	0,0
α -Метилстирол	3,0	1,0	1,0
Дициклопентадиен	20,1	55,8	37,6
Инден	3,2	17,2	17,2
Производные индена	2,3	3,3	3,3
Димер метилциклопентадиена	1,7	4,8	4,8
Неидентифицированные углеводороды	0,8	2,5	2,5
Всего непредельных углеводородов	51,2	83,1	83,1

Подготовку технических фракций жидких продуктов пиролиза осуществляли перегонкой, отделяя смолистые вещества (10...15 %). Фракцию ДФ 1 использовали после 168 ч хранения перегнанной

технической дициклопентадиеновой фракции, а фракцию ЦФ 1 – непосредственно после перегонки технической дициклопентадиеновой фракции.

В качестве модифицирующего агента использовали бутилметакрилат, который очищали от стабилизатора перегонкой под давлением 6,6 кПа.

Кинетику сополимеризации фракции и модифицирующего агента исследовали при различной концентрации $TiCl_4$ на установке, позволяющей проводить процесс в адиабатическом режиме [6]. Концентрации вносимых в реакционную массу $TiCl_4$ и БМА выбраны в соответствии с возможностью образования комплексов различного строения (1:1 или 1:2), а также для моделирования системы с недостатком и избытком $TiCl_4$ по отношению к БМА.

ЯМР 1H -спектры полученных продуктов записывали на ЯМР-Фурье спектрофотометре «AVANCE AV 300» фирмы «Bruker» в $CDCl_3$, внутренний стандарт ГМДС, растворитель $CDCl_3$, ИК спектры регистрировали на ИК Фурье спектрометре «Nicolet 5700», образцы вводили в таблетках KBr. Молекулярную массу смол определяли методом криоскопии в бензоле.

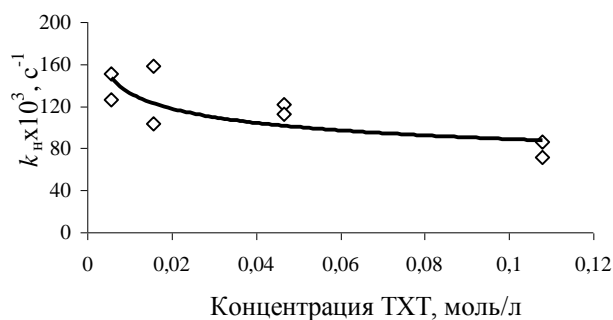
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Известно, что $TiCl_4$ является одним из активных катализаторов катионной полимеризации стирола и других мономеров, а с эфирами (мет)акриловой кислоты способен образовывать устойчивые комплексы [7]. Нами было показано [8; 9], что в результате комплексообразования двойная связь эфира в комплексе становится более электронодефицитной, чем в исходной молекуле мономера, и появляется возможность протекания сополимеризации полученного комплекса с мономерами фракций жидких продуктов пиролиза. Также ранее было показано [10], что процесс сополимеризации индивидуальных мономеров фракций (стирола, индена, дицикло- и циклопентадиена) с БМА протекает через образование комплекса БМА–ТХТ–БМА и приводит к получению олигомерных продуктов, которые согласно ИК- и ЯМР 1H -спектрам содержат в составе звенья БМА.

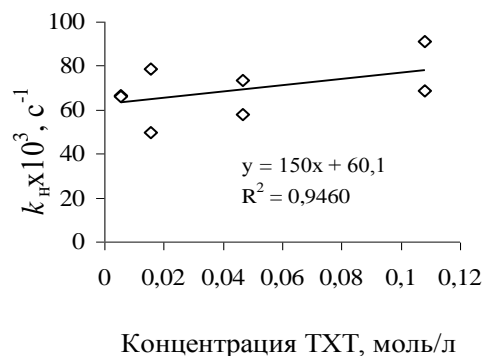
На основании термометрических (кинетических) кривых сополимеризации фракций С₉, ДФ 1 и ЦФ 1 с бутилметакрилатом под действием $TiCl_4$ рассчитаны наблюдаемые константы скоростей реакций (k_n), зависимости которых от концентрации $TiCl_4$ представлены на рисунке.

Фракция С₉ содержит в своем составе различные мономеры, из которых стирол имеет значительную массовую долю, поэтому наблюдаемая константа скорости сополимеризации фракции С₉ с комплексом БМА–ТХТ–БМА (рисунок, а) изменяется аналогично k_n

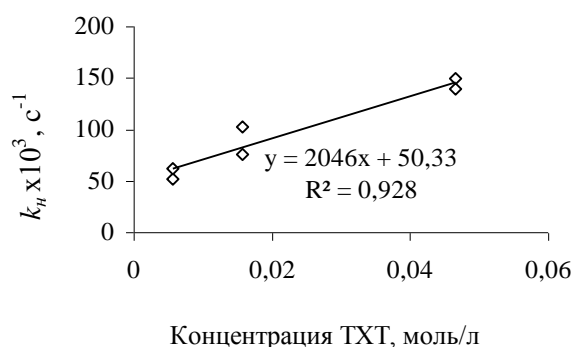
сополимеризации стирола с комплексом БМА–ТХТ–БМА [10]. В случае ЦФ 1, содержащей в составе активные мономеры циклопентадиен и инден, наблюдается пропорциональная зависимость k_n от концентрации $TiCl_4$, в интервале 0,0056...0,0466 моль/л. При концентрации $TiCl_4$ равной 0,1080 моль/л, замечено снижение k_n , что, вероятно, объясняется появлением в реакционной системе контактных ионных пар.



a



b



c

Зависимости k_n от концентрации ТХТ при сополимеризации комплекса БМА–ТХТ–БМА с фракциями: С₉ (а), ДФ1 (b), ЦФ1 (c)

При использовании ДФ 1 концентрация $TiCl_4$ практически не влияет на результат, т. е. как при низкой концентрации $TiCl_4$ (в случае наличия сольватно-разделенных ионных пар в реакционной среде), так и при высокой (наличие контактных ионных пар) k_n составляет 0,065...0,078 c^{-1} (рисунок, *b*) Аналогичный результат был получен при использовании дициклопентадиена, взаимодействие которого с комплексом идет с высокой скоростью, мало изменяющейся при увеличении концентрации $TiCl_4$, с образованием наряду с олигомерными продуктами (тримерами, тетрамерами) малореакционноспособного аддукта [10].

Методом переосаждения из реакционных растворов были выделены продукты полимеризации, представляющие желто-коричневые порошки, плохо растворимые в ароматических и хлорированных углеводородах. Выход продуктов растет при увеличении концентрации $TiCl_4$ и составляет 50...52 % в случае использования фракций С₉ и ДФ 1 и 70...72 % – ЦФ1 при концентрации $TiCl_4$ равной 0,108 моль/л. Максимальный выход наблюдается для ЦФ 1, содержащей активные мономеры инден,

циклопентадиен и более высокое, чем во фракции С₉, суммарное содержание мономеров.

Согласно ЯМР ¹H-спектрам полученные продукты сополимеризации – непредельные углеводородные смолы с отдельными звеньями бутилметакрилата (наличие сигнала протонов метиленовой группы С', связанной с кислородом эфирной группы (4,1...4,2 м. д.). Расчеты значений нормализованной интегральной интенсивности протонов различного типа (I, %), представленных в табл. 2, показали, что продукты на основе фракции ЦФ 1 имеют более высокую непредельность (протоны типа В). Образование модифицированных смол подтверждают и ИК спектры выделенных продуктов (наличие характеристических полос поглощения в области 1130... 1135 см⁻¹, связанных с участием в колебании полярной эфирной группы С–О–С, и полосы в области 1720...1725 см⁻¹, характеризующей валентные колебания карбонильной группы).

Таблица 2. Нормализованные интегральные интенсивности протонов в продуктах сополимеризации фракций с комплексом БМА–ТХТ–БМА

Тип протонов (δ, м. д.)	I (%) протонов	
	ДФ 1	ЦФ 1
А (6,3...8,0)	14,97*	0
В (4,5...6,3)	5,73	11,11
С (2,1...4,5), в т.ч. С' (4,1...4,2)	32,10 3,42	35,63, 3,81
Д (1,5...2,1)	28,91	34,90
Е (1,0...1,5)	13,91	13,77
F (0,5...1,0)	4,38	4,60

*высокое значение обусловлено плохой растворимостью полученных продуктов в CDCl₃.

Тепловые эффекты сополимеризации фракций С₉, ДФ 1 и ЦФ 1 с комплексом БМА–ТХТ–БМА, рассчитанные по методике [11], составляют 12,4; 12,0 и 58,4 кДж/моль.

Для проверки возможности инициирования процесса полимеризации комплексом БМА–ТХТ–БМА в аналогичных условиях записаны термометрические кривые полимеризации индивидуальных мономеров и фракций под действием комплекса БМА–ТХТ–БМА (без внесения дополнительного количества TiCl₄), на основании которых определены изменения температуры в процессах (табл. 3). В результате анализа полученных данных можно отметить, что комплекс модифицирующего мономера (БМА) с TiCl₄ способен выступать в качестве инициатора катионной полимеризации исследуемых мономеров и фракций.

Более высокая активность фракций жидких продуктов пиролиза в сравнении с основным мономером, входящим в их состав (С₉ – стирол, ДФ 1 – дициклопентадиен, ЦФ 1 – циклопентадиен), при взаимодействии с комплексом связана с наличием во фракции наиболее активного мономера в исследуемом процессе – индена.

Таблица 3. Изменение температуры в процессе полимеризации под действием комплекса БМА–ТХТ–БМА

Мономер, фракция	Стирол	Инден	Дициклопентадиен	Циклопентадиен	C ₉	ДФ1	ЦФ1
Изменение температуры, °С	0,1	4,5	0,6	1,5	1,9	1,2	1,7

Таким образом, проведенное исследование сополимеризации фракции C₉, дициклопентадиеновой и циклопентадиеновой фракций с бутилметакрилатом под действием TiCl₄ термометрическим методом показало возможность получения сополимеров БМА с мономерами фракций. Установлено, что в этом процессе комплекс БМА–ТХТ–БМА способен инициировать процесс сополимеризации, который приводит к образованию модифицированных смол. На основании полученных результатов можно заключить, что катионная сополимеризация комплекса БМА–ТХТ–БМА с фракциями жидких продуктов пиролиза может быть использована для получения модифицированных НПС.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ермизин К.В., Бондалетов В.Г., Ляпков А.А., Бондалетова Л.И. и др. // Химическая промышленность. 2009. Т. 86, № 6. С. 35–44.
2. Беренц А.Д., Меньшиков В.А. // Химическая промышленность. 1993. № 5. С. 19–23.
3. Думский Ю.В., Но Б.И., Бутов Г.М. Химия и технология нефтеполимерных смол. М., 1999.
4. Бондалетов В.Г., Приходько С.И., Антонов И.Г., Ермизин К.В. и др. // Пластические массы. 2004. № 5. С. 48–50.
5. Zohuriaan-Mehr M. J., Omidian H. // J.M.S. – Rev. Macromol. Chem. Phys. 2000. С 40 (1). Р. 23–49.
6. Ляпков А.А., Бондалетов В.Г., Бондалетова Л.И. и др. // Нефтепереработка и нефтехимия. 2007. № 12. С. 36–39.
7. Харламова Е.Н., Гурьянова Е.Н., Словохотова Н.А. // Журнал общей химии. 1967. Т. 37. С. 303–307.
8. Бондалетов О.В., Бондалетова Л.И., Бондалетов В.Г., Бочкарев В.В. // Физико-химия полимеров: Синтез, свойства и применение. Тверь, 2011. Вып. 17. С. 254–258.
9. Бондалетов О.В., Бондалетов В.Г., Бондалетова Л.И., Бочкарев В.В. // Известия ТПУ. 2011. Т. 318, № 3. С. 92–96.
10. Бондалетов В.Г., Бондалетов О.В., Бондалетова Л.И., Таванова М.Э. // Физико-химия полимеров: Синтез, свойства и применение. Тверь, 2012. Вып. 18. С. 248–353.
11. Ляпков А.А., Бондалетов В.Г., Бондалетова Л.И. и др. // Нефтепереработка и нефтехимия. 2007. № 12. С. 36–39.

УДК 541.64:547.759.32

А.А. Мананкова, В.Г. Бондалетов, Е.И. Задорожная, Н.В. Власова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

ИССЛЕДОВАНИЕ ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ ФРАКЦИИ ЖИДКИХ ПРОДУКТОВ ПИРОЛИЗА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ХЛОРЭТОКСИТИТАНТРИХЛОРИДА

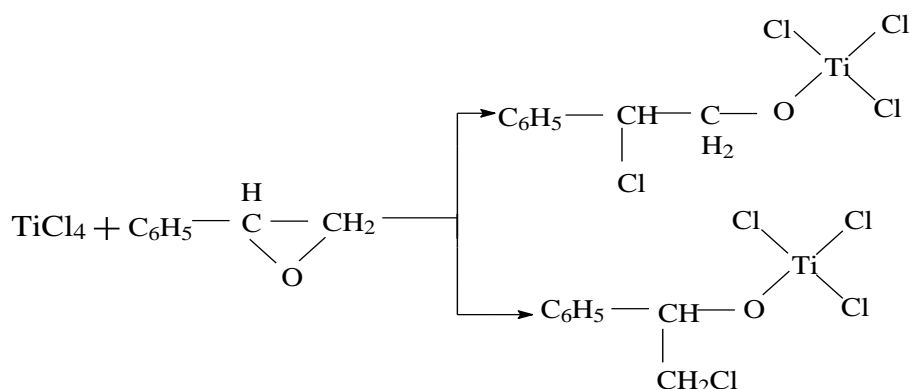
Исследована олигомеризация фракции жидких продуктов пиролиза с повышенным содержанием циклопентадиена с использованием каталитической системы на основе хлорэтоксититантрихлорида и диэтилалюминийхлорида. Получены светлые нефтеполимерные смолы, обладающие улучшенными техническими характеристиками.

В настоящее время достаточно широко изучается тема использования хлоридов титана для полимеризации различных фракций жидких продуктов пиролиза (ЖПП). $TiCl_4$ является доступным реагентом, его применение в производстве нефтеполимерных смол (НПС) имеет промышленное значение при полимеризации фракции C_5 [1–3] или пипериленовой фракции при получении олифы СКОП [4]. Известно, что в присутствии $TiCl_4$ полимеризация многих непредельных мономеров протекает при атмосферном давлении и при комнатной температуре, при этом образуются стереорегулярные полимеры с более высокими механическими показателями, чем при использовании других катализаторов [5].

При полимеризации цикло- и дициклопентадиенсодержащих фракций ЖПП с использованием $TiCl_4$ в качестве катализатора образуются светлые НПС с неплохими свойствами, а ударопрочностные характеристики покрытий на их основе значительно превосходят свойства покрытий на основе НПС, полученных полимеризацией на $TiCl_4$ фракций ЖПП стабильного состава, не содержащих циклопентадиен (ЦПД). Но в процессе хранения полученные НПС_{ЦПДФ} теряют растворимость, что ограничивает возможность их дальнейшего использования в качестве пленкообразующих. В то же время сам процесс полимеризации фракции с повышенным содержанием реакционноспособного ЦПД требует строгого контроля над количеством катализатора и температурой процесса, повышение которых ведет к образованию неплавких и нерастворимых структурированных продуктов уже на первых минутах реакции.

Поэтому в нашей работе была исследована олигомеризация циклопентадиеновой фракции (ЦПДФ) с использованием модифицированной каталитической системы на основе фенилхлорэтоксититантрихлорида и диэтилалюминийхлорида.

Фенилхлорэтоксититантрихлорид получали взаимодействием $TiCl_4$ с окисью стирола. В результате реакции образуются 1-фенил-1-хлор-2-этоксититантрихлорид и 1-фенил-2-хлор-1-этоксититантрихлорид:



С помощью ЯМР¹H-спектроскопии установлено, что в результате взаимодействия получается около 40 % изо- и 60 % нормального изомеров.

В качестве объекта исследования выбрана фракция ЖПП установки ЭП-300 ООО «Томскнефтехим», состав которой представлен в табл. 1.

Таблица 1. Состав ЦПДФ

Компоненты	%
ЦПД+С ₅ ,С ₆	14,5
Бензол	7,5
Толуол	4,8
Этилбензол	2,2
п-, м - Ксилолы	2,0
о-Ксилол, стирол, кумол	2,2
ДЦПД	38,4
Инден	16,6
Производные индена	5,1
Димерметил-ДЦПД	3,5
Неидентифицированные углеводороды	3,2
Всего	100,0

Результаты хроматографического анализа состава фракций показали, что ЦПДФ является реакционноспособной фракцией за счет наличия высокоактивного ЦПД (содержание ЦПД в процессе подготовки фракции строго контролировали). Наличие ЦПД во фракции может явиться предпосылкой для организации низкотемпературного каталитического процесса полимеризации с получением высоконепредельных олигомерных продуктов, способных к дальнейшей модификации.

Олигомеризацию проводили при температурах 20, 40, 60 и 80 °С в течение 120 мин в стеклянном реакторе, снабженном механической мешалкой и обратным холодильником. Кинетические кривые синтеза НПС представлены на рис. 1.

Для других мольных соотношений компонентов каталитического комплекса данные зависимости имеют аналогичный характер: максимальные выходы НПС достигаются в течение 20 – 30 мин синтеза, увеличение температуры процесса приводит к увеличению выхода НПС, наибольший выход НПС наблюдается при повышении температуры процесса до 80 °С.

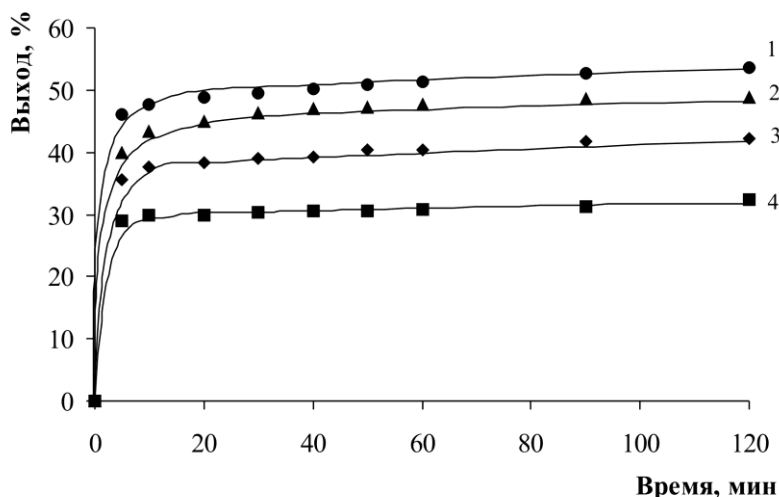


Рис.1. Зависимость выхода НПС от времени полимеризации:
 $\text{Ti}(\text{OC}_8\text{H}_8\text{Cl})\text{Cl}_3$ –
 $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ (1:1,5 моль),
 1 – 80 °C, 2 – 60 °C, 3 – 40 °C, 4 – 20 °C

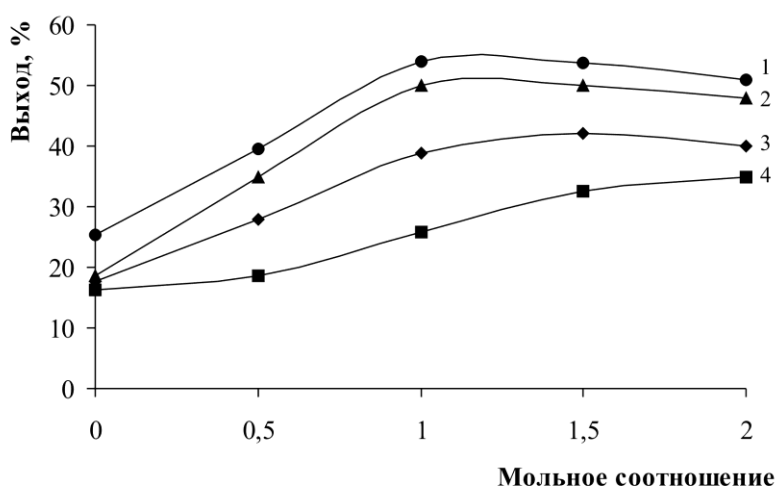


Рис. 2. Зависимость выхода НПС от мольного соотношения $\text{Ti}(\text{OC}_8\text{H}_8\text{Cl})\text{Cl}_3$: $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$: 1 – 80 °C, 2 – 60 °C, 3 – 40 °C, 4 – 20 °C

Результаты полимеризации ЦПДФ показывают, что оптимальным мольным соотношением компонентов каталитического комплекса является мольное соотношение 1:1, так как дальнейшее увеличение мольного соотношения $\text{Ti}(\text{OC}_8\text{H}_8\text{Cl})\text{Cl}_3 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ не приводит к увеличению выхода НПС (рис.2). Были определены физико-химические свойства полученных смол и пленок на их основе.

Полученные смолы растворимы только в хлорорганическом растворителе. Все НПС имеют достаточно высокие бромные числа, что указывает на наличие большого количества неперелых связей. В процессе хранения бромное число уменьшается, что связано с процессами структурирования, протекающими вследствие большого содержания карбоксильных групп и возникающими в процессе взаимодействия двойных связей, содержащихся в НПС, с кислородом воздуха при сушке.

При увеличении температуры синтеза молекулярная масса НПС сначала увеличивается, а потом начинает снижаться, что связано с увеличением констант скоростей обрыва цепи при увеличении температуры. Также были исследованы свойства пленок на основе полученных НПС. Технические характеристики пленок определяли по стандартным методикам [6; 7].

Таблица 2. Свойства полученных смол

Каталитический комплекс	Температура синтеза, °С	Цвет 10 % р-ра, мг I ₂ /100 мл KI	Молекулярная масса, у.е.	Температура размягчения, °С	Бромное число, г Br ₂ /100г НПС
Ti(OC ₈ H ₈ Cl)Cl ₃	20	60	480	85	133
	40	50	575	87	130
	60	80	515	100	127
	80	80	470	90	131
Ti(OC ₈ H ₈ Cl)Cl ₃ – Al(C ₂ H ₅) ₂ Cl (1:0,5 моль)	20	10	530	95	144
	40	10	540	109	143
	60	30	520	100	114
	80	80	490	90	106
Ti(OC ₈ H ₈ Cl)Cl ₃ – Al(C ₂ H ₅) ₂ Cl (1:1 моль)	20	20	520	106	120
	40	20	580	120	156
	60	10	570	116	125
	80	10	490	112	148
Ti(OC ₈ H ₈ Cl)Cl ₃ – Al(C ₂ H ₅) ₂ Cl (1:1,5 моль)	20	10	550	102	115
	40	30	560	121	122
	60	20	520	114	106
	80	50	490	107	90
Ti(OC ₈ H ₈ Cl)Cl ₃ – Al(C ₂ H ₅) ₂ Cl (1:2 моль)	20	40	520	104	128
	40	50	550	110	114
	60	50	520	106	136
	80	50	520	105	129

С увеличением содержания Al(C₂H₅)₂Cl выход пленкообразующих увеличивается, но при этом ухудшаются свойства пленок на основе полученных НПС: адгезия и стойкость покрытия к удару. Оптимальным мольным соотношением Ti(OC₈H₈Cl)Cl₃ – Al(C₂H₅)₂Cl является мольное соотношение 1 : 1, так как при этом получают НПС с хорошим выходом и хорошими эксплуатационными характеристиками пленок на их основе (адгезия – 1 балл, эластичность <1 мм, прочность при ударе 5–10 см).

Для определения возможности применения полученных НПС в качестве пленкообразующего для лакокрасочной промышленности исследованы свойства композиций данной смолы с красным железистоокисным пигментом (Fe₂O₃). В качестве пленкообразующего использовали НПС, полученную каталитической полимеризацией ЦПДФ под действием каталитического комплекса на основе Ti(OC₈H₈Cl)Cl₃ – Al(C₂H₅)₂Cl при мольном соотношении 1:1 при температуре синтеза 40 °С.

Выход олигомера 37 %. Получение лакокрасочного материала производили смешением компонентов с помощью валкового истритателя ИВ-1. Для определения оптимального массового содержания пигмента в композиции были получены композиции с содержанием пигмента от 5 до 30 % и определены свойства полученных на их основе покрытий.

Получены гладкие матовые однородные пленки без расслаиваний и посторонних включений, обладающие повышенной водостойкостью (при выдерживании покрытий в дистиллированной воде в течение суток внешний вид покрытий не изменился) и

Таблица 3. Свойства пленок на основе полученных НПС

Каталитический комплекс	Температура синтеза, °С	Адгезия, балл	Эластичность, мм	Прочность при ударе, см
Ti(OC ₈ H ₈ Cl)Cl ₃	20	1	<1	5
	40	1	<1	<3
	60	1	<1	5
	80	1	<1	5
Ti(OC ₈ H ₈ Cl)Cl ₃ – Al(C ₂ H ₅) ₂ Cl (1:0,5 моль)	20	1	<1	<3
	40	1	<1	<3
	60	1	<1	5
	80	1	<1	<3
Ti(OC ₈ H ₈ Cl)Cl ₃ – Al(C ₂ H ₅) ₂ Cl (1:1 моль)	20	1	<1	10
	40	1	<1	10
	60	1	<1	5
	80	1	<1	<3
Ti(OC ₈ H ₈ Cl)Cl ₃ – Al(C ₂ H ₅) ₂ Cl (1:1,5 моль)	20	2	<1	<3
	40	2	<1	<3
	60	2	<1	<3
	80	2	<1	<3
Ti(OC ₈ H ₈ Cl)Cl ₃ – Al(C ₂ H ₅) ₂ Cl (1:2 моль)	20	2	<1	<3
	40	2	3	<3
	60	2	10	<3
	80	2	8	<3

низким водопоглощением. Оптимальное содержание Fe₂O₃ в лакокрасочных материалах на основе НПС составляет 20–30 %, а покрытия удовлетворяют требованиям стандарта (ГОСТ Р 51691-2000) для красок и эмалей на основе НПС, полученных из продуктов пиролиза нефти и кубовых остатков ректификации нефти.

Таким образом, НПС, полученная олигомеризацией непрелельных компонентов ЦПДФ может быть использована для получения лакокрасочных материалов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пат. 3865797 УК. МКИ С 08 F 15/42. Process for the production of varying softening points / D.R.Joy. Заявлено 24.09.73. Оpubл. 11.02.75.
2. Пат. 1404580 УК. МКИ С 08 F 240/00. Synthetic resins derived from petroleum / D.A. Younger. Заявлено 15.12.71. Оpubл. 03.09.75.
3. Пат. 2117013 Россия. МПК ОТФ 240/00. Способ получения нефтеполимерных смол / Б.И. Попов, Г.И. Рутман, Б.И. Пантух. Заявлено 01.07.1993; Оpubл. 10.08.1998, Бюл. № 22.
4. А.с. 1030375 СССР. МКИ С08F 236/04, С08F 4/06. Способ получения синтетической олифы / Б.И. Попов, Г.И. Рутман, Б.И. Пантух. Заявлено 05.01.1982; Оpubл. 12.03.1984. Бюл. № 27.
5. Цудзи Дзиро. Органические синтезы с участием комплексов переходных металлов / пер. с англ. М., 1979.
6. Лившиц М.А. Технический анализ и контроль производства лаков и красок. М., 1987.
7. Одабашьян Г.В. Лабораторный практикум по химии и технологии основного органического синтезе. М., 1982.

С.М. Петросян, К.Л. Гаспарян, Р.А. Карамян, М.Л. Ерицян

Армянский государственный педагогический университет им. Х.Абовяна, г. Ереван

ВЛИЯНИЕ КИСЛОТНОСТИ СНА ПРОЦЕСС ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МОЧЕВИНЫ С АЛЬДЕГИДАМИ

При разных рН реакционной среды исследовано взаимодействие мочевины с формальдегидом и уксусным альдегидом. Показано, что кислотность реакционной среды существенно влияет на ход реакции между вышеуказанными соединениями. При различных P^H реакционной среды определена мол. масса водорастворимых олигомерных соединений. ИК и ПМР спектроскопическими методами изучены олигомерные продукты.

Имеются довольно широкая информация о реакции взаимодействия мочевины с формальдегидом (ФА). На наш взгляд, из них следует отметить работы авторов [1–5]. Эти соединения интересны тем, что они в прикладном отношении рекомендуются использовать в качестве основ при создании лаковых покрытий, грунтов, клеевых композиций для мебельной промышленности [1].

В зависимости от условия взаимодействия мочевины с ФА получают продукты разного состава и структуры [1; 2].

В исследованиях авторов [1–3] довольно убедительно доказано, что как структура, так и свойства продуктов, полученных реакцией мочевины с ФА непосредственно зависят от рН реакционной среды. В вышеприведенных работах отмечается, что в кислых средах при $P^H = 3,5$ и ниже из N-метилольных производных мочевины с помощью элиминирования выделяется вода и образуются N-метиленовые производные мочевины, которые, отличаясь высокой реакционной способностью, вступают в реакции поликонденсации (по всей вероятности, по радикальному механизму) и получают сшитые и нерастворимые соединения, не имеющие температуры размягчения.

В литературе практически отсутствуют работы по реакциям конденсации мочевины с уксусным альдегидом (УА). Нами проведена конденсация мочевины с УА при разных P^H реакционной среды и установлено, что при взаимодействии мочевины с УА при разных рН реакционной среды образуется смесь продуктов различного состава. Эти продукты являются смесью мономерных, олигомерных (в воде растворимых) и сшитых нерастворяющихся соединений. При различных рН реакционной среды изучены взаимодействия Мч со смесью алдегидов (ФА, УА) и получены продукты различных составов (табл.1). Здесь имеет также место образования как мономерных, олигомерных, так и сшитых продуктов.

Таким образом, состав и структура продуктов, образующихся взаимодействием мочевины с альдегидами, непосредственно связаны с рН реакционной среды (табл.1).

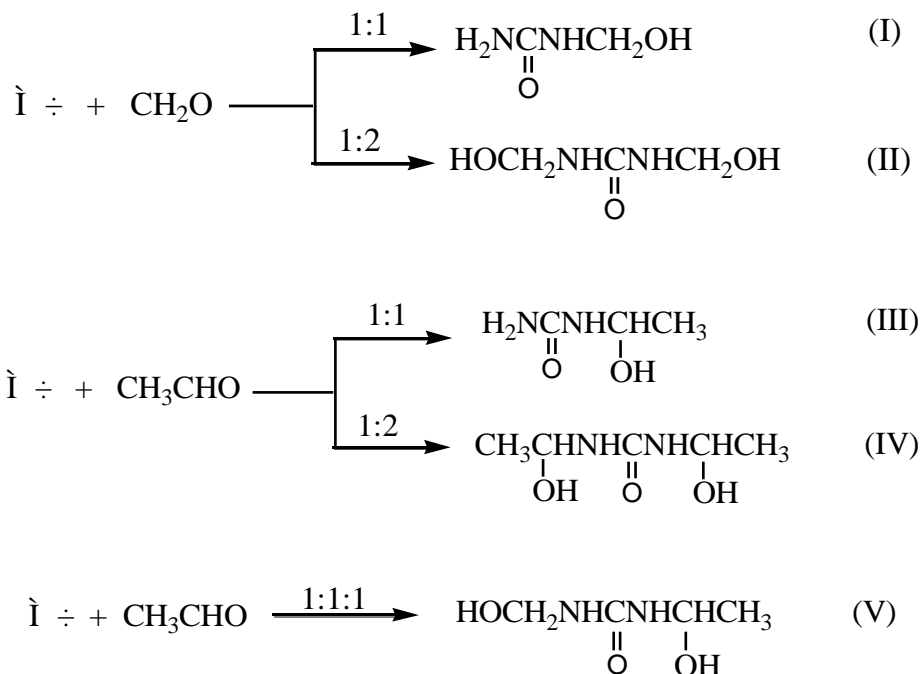
В табл. 1 приведены выходы продуктов взаимодействия мочевины как с ФА, так и с УА и их смесью при разных рН реакционной среды.

Таблица 1. Выходы результатов взаимодействия Мч с альдегидами при разных рН

Мольное соотношение реагентов		Выход мономерных (m), олигомерных и сшитых (Q) продуктов, %, при рН							
		3,5		5,0		7,0		8,5	
		m	Q	m	Q	m	Q	m	Q
$\frac{Mч}{ФА}$	1:1	30	70	50	50	94	6,0	100	-
	1:2	40	60	65	35	90	10	100	-
$\frac{Mч}{УА}$	1:1	25	75	40	60	70	30	93	7,0
	1:2	20	80	55	45	70	30	90	10
$\frac{Mч}{УА+ФА}$	$\frac{1}{1+1}$	30	70	40	60	65	35	95	5,0

Из табл. 1 вытекает, что при реакции Мч с УА, по сравнению с ФА образуются лабильные продукты, которые относительно легко превращаются в олигомерные и сшитые соединения.

Мономерные продукты образующейся при взаимодействии Мч, УА и ФА, а так же со смесью УА и ФА можно представить схемой:



Свойства и физико-химические параметры соединений I и II известны в литературе и в частности описаны в работе [1]. Условия взаимодействия Мч с альдегидами и физико-химические параметры мономерных соединений приводятся в табл. 2.

Таблица 2. Состав и физико-химические параметры мономерных соединений

N/N.	Соединения	Т.пл	ИК спектр, ν , см^{-1}	ПМР, спектр, м.д	Элементный состав, %		
					С	Н	Н
					<i>найденно</i> <i>вычислено</i>	<i>найденно</i> <i>вычислено</i>	<i>найденно</i> <i>вычислено</i>
1	I	111	1200 (C-OH), 1420 (>N-C(O)-N<) 1690 (>C=O) 2850 (-CH ₂ -), 3200 (N-H)	4,2-4,35т (1H, OH) 4,43-4,5д (2H, NCH ₂) 6,41-6,48с (1H, NH) 8,89с (2H, NH ₂)	$\frac{26,5}{26,67}$	$\frac{6,8}{6,67}$	$\frac{31,00}{31,11}$
2	II	126,0	1090-1180(CH ₂ OH) 1420 (>N-C(O)-N<) 1680 (>C=O), 2800 (-CH ₂ -), 3120 (N-H)	4,18-4,34т (2H, OH) 4,4-4,51д (4H, NCH ₂) 6,41-6,49с (NH)	$\frac{29,8}{30,00}$	$\frac{6,8}{6,67}$	$\frac{23,2}{23,33}$
3	III	117	1180 (>CHOH) 1420 (>N-C(O)-N<) 1680 (>C=O), 2800-2900 (-CH ₃), 3180 (N-H) 3290 (NH ₂)	1,0-1,2т (3H, CH ₃) 3,5-3,79м (1H, CH) 2,56с (1H, OH) 6,4-6,48с (1H, NH) 8,8-8,96д (2H, NH ₂)	$\frac{34,8}{34,61}$	$\frac{7,6}{7,69}$	$\frac{26,8}{26,92}$
4	IV	100	1090-1200(CHOH) 1420 (>N-C(O)-N<) 2800-2900(CH,CH ₃) 3150 (N-H)	1,05-1,2т (6H, CH ₃) 2,5-3,3с (2H, OH), 6,4-6,51с (2H, NH)	$\frac{40,7}{40,54}$	$\frac{8,00}{8,11}$	$\frac{18,7}{18,92}$
5	V	110	1080-1210(CH ₂ OH) 1420 (>N-C(O)-N<) 1680 (>C=O), 2800-2950(CH,CH ₃) 3180-3210 (N-H)	1,0-1,2т (3H, CH ₃) 4,4-4,53д (2H, NCH ₂) 6,4-6,53с (2H, NH)	$\frac{35,6}{35,82}$	$\frac{7,3}{7,46}$	$\frac{21,00}{20,89}$

Как отмечалось выше, в результате взаимодействия Мч с альдегидами кроме полученных мономерных соединений (I-V) образуется также смесь олигомеров с сшитыми соединениями. Учитывая, что мономерные продукты, образовавшиеся при реакции Мч с альдегидами, растворимы в теплом этиловом спирте, нам удалось их разделить от олигомеров и сшитых соединений. Все олигомеры (независимо от природы альдегидов) растворяются в воде, что дает возможность разделить их от сшитых продуктов.

Средняя молекулярная масса олигомеров определена методом криоскопии. В табл. 3 приводятся средняя молекулярная масса и температура размягчения олигомеров полученных на основе соединений I-V при различных рН реакционной среды.

Из табл. 3 вытекает, что средняя молекулярная масса олигомеров зависит не только от рН среды, но и от природы альдегидов с Мч, вступающих реакции конденсации. Наблюдается интересная закономерность образования сшитых продуктов при взаимодействии Мч с ФА и УА при различных рН. Ниже в табл. 4 приводятся содержания сшитых продуктов в составе смеси олигомеров с сшинами соединениями.

Таблица 3. Средняя молекулярная масса и температура размягчения олигомеров на основе I–V

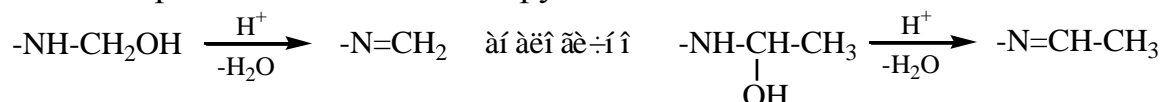
Олигомеры на основе соединений	Средняя мол. массы олигомеров и температура размягчения при разных рН							
	3,5		5,0		7,0		8,5	
	$\bar{M} \times 10^{-3}$	т.р. °С	$\bar{M} \times 10^{-3}$	т.р. °С	$\bar{M} \times 10^{-3}$	т.р. °С	$\bar{M} \times 10^{-3}$	т.р. °С
I	0,72	345	0,54	290	0,25	180	-	-
I	1,1	285	0,72	215	0,31	190	-	-
III	1,29	360	1,03	315	0,52	210	0,18	185
IV	2,4	>375	1,6	340	0,8	280	0,3	210
V	1,4	330	1,05	300	0,58	250	0,23	200

Таблица 4. Зависимость содержания сшитых продуктов от природы альдегидных реагентов и рН реакционной среды

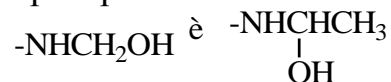
Сшитые полимеры на основе соединений	Содержания сшитых соединений в смеси полимеров, %, при P ^H			
	3,5	5,0	7,0	8,5
I	80,0	63,0	30,0	-
II	64,0	48,0	24,0	-
III	87,0	72,0	33,0	2,0
IV	85,0	56,0	32,0	3,5
V	82,0	61,0	29,0	1,5

Из табл.4 следует, что независимо от природы альдегидов содержание сшитых продуктов в смеси олигомер-сшитый соединений выше там, где взаимодействия Мч с альдегидами проводятся при пониженных рН. Как отмечается в работе [1], наиболее высокие лабильности в кислых средах проявляют метилольные производные Мч.

В наших исследованиях в кислых средах проявляют лабильность продукт взаимодействия Мч с УА. Лабильность выше указанных соединений выражается элиминированием воды и образованием иминевых реакционноспособных групп:



В дальнейшем имины, вступая в реакции полимеризации, образуют как пространственные, так и сшитые структурные соединения. Кроме иминовых групп в процессе олигомеризации и образования пространственных и сшитых структур могут участвовать также

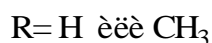
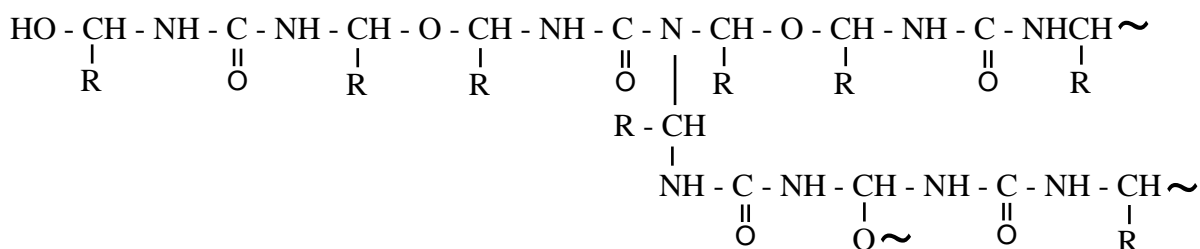
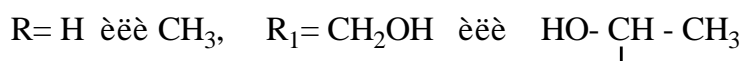
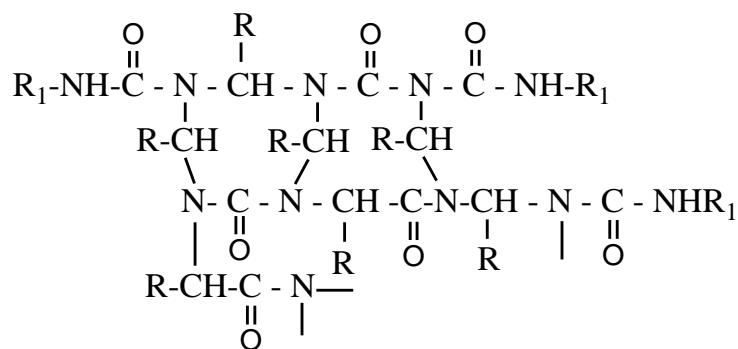


группы в реакциях поликонденсации. Как олигомерные, так и сшитые продукты исследованы ИК спектроскопическим методом. На ИК спектрах обнаружены поглощения в таких областях, см⁻¹: 1085–1120(-CH₂OH, >CH-OH), 1140–1200 (-C-O-C), 1420 (>N-C(O)-N<), 1625–1645 (-C=N-), 1685–1695 (>C=O), 2850–2920 (-

CH₂-, -CH₃), 3060–3100 (N-H монозамещенные амиды), 3182 (-NH₂ первичные амиды), 3300–3450 (ОН).

Следует отметить, что в кислых средах имеются наиболее сильные интенсивности поглощения в областях 1625–1645см⁻¹, относящихся функциональным группам -C=N-. В ИК спектрах области поглощения при 1140–1200см⁻¹ относящиеся функциональным группам -C-O-C- появляется, когда олигомерные и сшитые продукты образуются при рН=8,5.

Основываясь на вышеизложенное, при взаимодействии Мч с соответствующими альдегидами структура и механизм образования олигомерных и сшитых продуктов непосредственно зависят от рН реакционной среды. В кислых средах олигомеры и сшитые продукты, по-видимому в основном образуются полимеризацией -C=N-функциональных групп. В основных средах растворимые и сшитые полимеры образуются реакцией поликонденсации между спиртовыми и амидными (в том числе и монозамещенными амидами) функциональными группами:



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК и ПМР спектры сняты на спектрофотометре «UR-20» в вазелиновом масле и «Varian Mercury-300» в ДМСО соответственно. Использовали УА марки «ХЧ», Мч- «чда». Моно- и диметилолмочевина получены согласно [1]. Использован 38% водный раствор формальдегида. Мол. массы растворимых олигомеров определены методом криоскопии [6]

$$\bar{M} = K \frac{m_2}{m_1} \times \frac{10^3}{\Delta T},$$

где m_1 и m_2 – масса сополимера и растворителя, ΔT – разность температур замерзания раствора и растворителя. Для криоскопических измерений использована вода, для которой криоскопическая константа $K = 1,863$.

Синтез монометилкарбинолмочевины. В реактор загружают 50 мл воды, 9 г (0,15 моль) Мч и 6,75 г (0,15 моль) УА. Перемешивают до растворения содержимого колбы, затем рН реакционной массы доводят до 3,5. При перемешивании реакцию проводят в интервале температур 55–65°C в течение 2 ÷ 2,5 ч. При выше приведенных составах и температур реакцию между Мч и УА проводят при рН 5,0; 7,0 и 8,5 соответственно. После завершения реакции рН реакционную массу доводят до 7,0 и под вакуумом (14 ÷ 15 мм.рт.ст.) отгоняют воду. Желтого оттенка массу переносят в теплый этиловый спирт, в котором растворяется монометилкарбинолмочевина. Затем ее фильтруют и из фильтрата под вакуумом (15–20 мм.рт.ст.) при 30–40°C отгоняют этиловый спирт и выделяют желтого оттенка монометилкарбинолмочевину. Сушат под вакуумом (1,5–2 мм.рт.ст.) при 50–55°C до постоянной массы. Выход монометилкарбинолмочевины, полученной при разных рН приводится в табл.1. После фильтрации осадок, являющийся смесью олигомерных и сшитых продуктов, обрабатывают теплой водой (~35°C), в которой хорошо растворяется олигомерный продукт, а сшитый полимер переходит в осадок. Его фильтруют и из фильтрата под вакуумом (10–15 мм.рт.ст.) при 35–40°C отгоняют воду, выделяют желтого оттенка продукт и сушат его под вакуумом (1,5–2 мм.рт.ст.) до постоянной массы. Осадок сшитого продукта неоднократно промывают теплой водой и сушат под вакуумом (1,5–2 мм.рт.ст.) до постоянной массы. Согласно табл. 4 выход олигомерных и сшитых продуктов непосредственно зависит от рН реакционной среды.

Синтез диметилкарбинолмочевины. Реакция между Мч и УА и выделение полученных мономерных, олигомерных и сшитых продуктов проводится по выше изложенному примеру с той разницей, что 3 г (0,15 моль) Мч взаимодействуют с 13,5 г (0,3 моль) УА. Выхода результатов реакции приводится в табл. 1 и 4.

Синтез N-гидроксиметил-N-метилкарбинолмочевины. В реактор загружают 9 г (0,15 моль) Мч, 6,75 г (0,15 моль) УА и 30 мл. воды, перемешивают и температуру реакционной массы доводят до 40–45°C. При указанной температуре перемешивание продолжают 20–25 минут, а затем в реакционную массу вводят 11,8 мл формалина и водой объем реакционной массы доводят до 50 мл. Реакцию между указанными реагентами и при различных рН реакционной среды (3,5; 5,0; 7,0 и 8,5) и

температурах проводят 1,5 часа. Затем pH реакционной среды доводят до 7,0 и под вакуумом при 14–15 мм.рт.ст. при 40–45°C отгоняют воду с непрореагировавшими альдегидами. Осадок обрабатывают теплым этиловым спиртом, в который практически полностью переходит N-гидроксиметил-N-метилкарбинолмочевина, а в остаточном осадке остаются олигомерные и сшитые продукты. Осадок обрабатывают теплой водой, из которого олигомер количественно переходит в водную фазу, фильтруют и из фильтрата под вакуумом (14–15мм.рт.ст.) при 45–50°C удаляют воду и выделяют олигомер желтого оттенка. Как олигомер, так и осадок сушат под вакуумом (1,5–2мм.рт.ст.) при 50–55°C до постоянной массы. Выход мономера, олигомера и сшитого продукта приведен в табл. 1 и 4.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Николаев А.Ф. Синтетические полмеры и пластические массы на их основе. М., 1964. С. 377-411
2. Лазарев А.И., Сорокин М.Ф. Синтетические смолы для лаков. М., 1953.
3. Crowe G.A., Lynch C.C. // J Am. Chem. Soc, 1948. V. 70 P. 3731–3795.
4. Гюрджян Л.А., Мелконян Л.Т., Акопян Г.В., Ерицян М.Л. // Журнал прикладной химии. 2006. Т.79, вып.10. С. 1686–1688.
5. Акопян Г.В., Карамян Р.А., Григорян С.К., Енгибарян Р.Н., Ерицян М.Л. // Ученые записки ЕГУ. 2005. N 2. С. 66.
6. Рафиков С.Р., Павлова С.А., Твердохлебова И.И. Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений. М., 1963. С.335.

УДК 541.64+547.759.32

О.В. Ротарь, К.А. Самарова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

ИЗУЧЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННОЙ НЕОДНОРОДНОСТИ СОПОЛИМЕРОВ 9-ВИНИЛКАРБАЗОЛА С ФЕНИЛАЦЕТИЛЕНОМ

Рассмотрены вопросы повышения фоточувствительности слоев на основе поливинилкарбазола методом структурной сенсбилизации. Практический интерес представляют сополимеры 9-винилкарбазола с фенилацетиленом, в результате чего возможно получение материалов, обладающих повышенными фоточувствительными характеристикам, за счет наличия двойных сопряженных связей.

Поливинилкарбазол (ПВК) по-прежнему является объектом многочисленных исследований. Если раньше в основном изучались его диэлектрические, прочностные и теплофизические свойства, то с открытием фоточувствительных свойств, исследования направлены на изучение ПВК и его производных как фотопроводников. Имеется ограниченное число научно-обоснованных данных по взаимосвязи фоточувствительности со строением поливинилкарбазолов, полученных различными путями с использованием инициаторов радикального типа и катионных катализаторов.

Спектр фотоэлектрической чувствительности самого ПВК охватывает близкую УФ-область и по величине чувствительности без добавок сенсбилизаторов ПВК уступает аморфному селену. Все работы, связанные с использованием полимеров на основе карбазола в качестве фоточувствительного материала, касаются в основном введением различных заместителей в ароматическое кольцо ПВК. Для повышения фоточувствительности слоев поливинилкарбазола применяют сенсбилизацию: инъекционную, спектральную и структурную. В частности, инъекционная сенсбилизация предполагает введение в фотопроводник сенсбилизаторов. Чувствительность ПВК может быть значительно увеличена, а его спектр смещен в видимую область путем введения акцепторов электронов. Как правило, использовались низкие (до 10%) концентрации тринитрофлуоренона. Но введение в матрицу полимерного донора низкомолекулярного компонента для образования, например комплекса с переносом заряда, ухудшает физико-механические характеристики слоя.

Для улучшения пленкообразующих свойств необходимо добавлять пластификаторы, которые способствуют понижению температуры размягчения, но вызывают ухудшение фоточувствительных характеристик слоев. Кроме того, степень понижения температуры ограничивает совместимость полимера с пластификатором. При введении большого количества пластификатора происходит резкое ухудшение качества пленки – она мутнеет, делается непрозрачной, теряет эластичность, трескается,

изменяется растворимость. Появление даже одного из перечисленных недостатков резко ограничивает возможность применения полимера как фоточувствительного материала. Известны попытки использования сополимеризации винилкарбазола (ВК) с винильными соединениями для улучшения физико-механических свойств полимеров. Путем подбора соответствующих сомономеров и регулирования их соотношения удается варьировать свойства конечных продуктов. С этой точки зрения практический интерес представляют сополимеры ВК с фенилацетиленом (ФА), в результате чего возможно получение материалов, обладающих повышенными фоточувствительными характеристиками по сравнению с ПВК, за счет наличия двойных сопряженных связей. Изучение процесса полимеризации ацетиленовых углеводородов привлекает внимание как способ получения полимеров с большим числом сопряженных связей в основной цепи.

Основные кинетические закономерности ацетиленовой полимеризации существенно отличаются от винильной полимеризации [1]. Кинетические особенности связаны с ослаблением реакционной способности полимерного радикала по мере его удлинения. Кинетические особенности проявляются и при полимеризации ФА в присутствии термических инициаторов. Наличие первого порядка по концентрации инициатора отвечает линейному характеру обрыва цепей и отличает исследованный процесс от иницированной полимеризации винильных мономеров, для которых скорость полимеризации пропорциональна корню квадратному из концентрации инициатора.

Основная направленность работы состоит в том, чтобы, отправляясь от статистических характеристик сополимеризации, выражаемых кривыми распределения по составу (КРС), установить природу и механизм сополимеризации 9-винилкарбазола (ВК) с фенилацетиленом (ФА) под действием различных инициаторов, а также установить принадлежность данной системы к неосложненным («классическим») или осложненным («особым») процессам. Анализ композиционной неоднородности также может дать ценную информацию о кинетике и механизме сополимеризации. Тем не менее в литературе, посвященной проблемам сополимеризации, число работ, в которых исследована композиционная неоднородность, невелико.

Основываясь на экспериментальных данных нами подобраны оптимальные условия радикального иницирования (инициатор ДАК при температуре $80 \pm 0,5^\circ\text{C}$, продолжительность процесса 1 ч, концентрация инициатора 0,5 – 1 % весовых). Методом турбидиметрического титрования доказано получение истинных сополимеров, о чем свидетельствует ПМР и ИК-спектры сополимеров. Определение состава сополимеров проводилось по данным спектрометрического анализа, измерялось поглощение карбазолильных колец при длине волны $\lambda=345$ нм. Методами Келена и

Тюдеша, Файнемана и Росса, Майо и Льюиса рассчитаны константы сополимеризации, приведенные в табл. 1. Расчет кажущихся констант сополимеризации был проведен с предположением, что система подчиняется уравнению Майо и Льюиса, так как для всех составов исходной смеси мономеров существует однозначная связь между составом образующихся сополимеров. Это следует из анализа положения и формы кривой диаграммы составов, т.е. выполняется первый отличительный признак «классической» системы. Исследование прямолинейной зависимости в координатах уравнения Келена и Тюдеша показало, что сополимеризация 9-ВК с ФА соответствует простой двухпараметрической модели сополимеризации и относится к 1 группе.

Таблица 1. Константы сополимеризации 9-ВК с ФА

№ п/п	Метод расчета	r_1	r_2
1.	Келена и Тюдеша	0,175	1,300
2.	Файнемана и Росса	0,125	1,100
3.	Майо и Льюиса	0,450	0,720
4.	Схема Q-e	0,420	1,300

Используя диаграмму состава сополимеров, построили теоретическую интегральную кривую распределения по составу (ИКРС). Для этого весь интервал значений состава сополимера разбивался на участки. Для каждого участка подсчитывалась степень превращения мономеров с учетом того, что для любого инкремента часть 9-ВК или ФА уже израсходована на предыдущих полимеризационных инкрементах. С помощью параметра Харвуда была оценена микрогетерогенность структуры сополимеров. Он равен числу последовательностей из одинаковых звеньев, приходящихся на все звенья цепи:

$$R = 200 / [2 + r_1(m_1/m_2) + r_2(m_2/m_1)],$$

где m_1 , m_2 – мольные доли 9-ВК и ФА в мономерной смеси;

r_1 , r_2 – константы сополимеризации, рассчитанные по методу Келена и Тюдеша; R – параметр Харвуда.

В табл. 2 приведены значения молярных концентраций диад M_1 и M_2 в сополимере в %:

$$\% (M_1 - M_2) = R/2$$

$$\% (M_2 - M_1) = R/2$$

$$\% (M_1 - M_1) = \% M_1 - R/2$$

$$\% (M_2 - M_2) = \% M_2 - R/2$$

$$\% (M_1 - M_2) = 100 - \sum \% (M_1 + M_2)$$

Таким образом, при сравнении полученных данных установлено, что в случае радикальной сополимеризации ФА является более реакционноспособным мономером и содержание диад ФА–ФА в сополимере больше, чем содержание диад 9-ВК – 9-ВК. С увеличением степени превращения происходит накопление в смеси мономеров менее

реакционноспособного мономера. Это приводит к аналогичным превращениям в составе сополимера.

Таблица 2. Молярные концентрации диад-9-ВК ФА в сополимере

Соотношение 9-ВК-ФА	R-параметр Харвуда	% (M1 - M1)	% (M2 - M2)
0,07-0,93	11,14	1,43	67,43
0,22-0,78	31,80	6,10	62,10
0,35-0,65	46,50	11,75	41,75
0,46-0,54	56,90	17,55	25,55
0,72-0,28	72,00	36,00	-

При различных исходных соотношениях мономеров, был определен мгновенный состав сополимера во времени. На основании полученных данных можно сделать вывод, что сополимеризация 9-ФА с ВК является не осложненным процессом. Полученные сополимеры были испытаны на возможность применения их в качестве фотополупроводников. Результаты испытаний приведены в табл.3.

Таблица 3. Фоточувствительные свойства сополимеров 9-винилкарбазола

№ п/п	Сомономер, 25 % вес	Потенциал зарядки, В	Фоточувств. м ² / Дж * с
1	Винилбутиловый эфир	300-400	23,5
2	фенилацетилен	500-700	35,0
3	Акрилат 9-(2-оксиэтил)карбазол	200-400	27,0

Как и следовало ожидать, фоточувствительные характеристики сополимеров оказались выше по сравнению со значениями для ПВК (25 мДж /с). Таким образом, путем подбора соответствующих количеств ФА возможно получение материалов, пригодных для электрофотографических способов записи информации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сутягин В.М., Лопатинский В.П. Полимеры на основе карбазола. Томск, 2003.
2. Рогачева С.С., Ротарь О.В., Сутягин В.М., Ляпков А.А. // Региональные проблемы. Биробиджан, 2010. Т.13, №1. С.82–87.

И.Н. Сиреканян, Г. В. Акопян, М. Л. Ерицян

Армянский государственный педагогический университет им. Х.Абовяна, г. Ереван

ПОЛИМЕР-МИНЕРАЛЬНЫЕ СОРБЕНТЫ НА ОСНОВЕ АКРИЛЛОВОЙ КИСЛОТЫ И ПРОИЗВОДНОЙ АКРИЛАМИДА

Синтезирован водопоглощающий сополимер на основе акрилловой кислоты и новой производной акриламида. Получены полимер-минеральные сорбенты на основе сополимеров мономеров и неорганических наполнителей для разделения ионов тяжелых металлов из промышленных сточных вод.

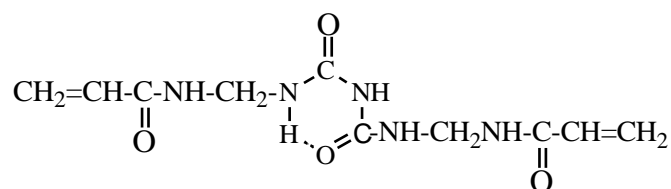
В прикладном отношении сополимеры акрилловой кислоты (АК) с производными акриламида (АА) представляют особый интерес. Сополимеры различных мономерных звеньевых составов АК с АА широко используются в нефтедобывающей промышленности, в сельском хозяйстве при создании водонакопительных водных микробассейнов для обеспечения растений водой в период их вегетации, при закреплении грунтов водоканалов с целью предотвращения фильтрации воды через них и в других областях [1–4].

Пространственно сшитые сополимеры АК с АА отличаются высокопоглощающей способностью. Степень удельного водопоглощения таких сополимеров резко повышается, когда часть карбоксильных групп (до 30%) АК звеньев под воздействием щелочей переводится в карбоксилатные группы [3]. По данным авторов [3], каждый грамм такого сополимера способен поглощать до 800–850 г воды. В работе [5] отмечаются полимер-минеральные композиции на основе сополимеров АК с АА и минеральных наполнителей, способных поглощать до 80 г воды. Известно, что сшитые сополимеры на основе АК с производными АА являются эффективными сорбентами тяжелых металлов [6–8]. Как отмечается в работах авторов [1; 6], введение в состав сополимеров азотсодержащих фрагментов приводит к улучшению технологических и сорбционных способностей акриловых сополимеров.

Авторами была поставлена задача получить новые звеньевые составы сшитых сополимеров, отличающиеся высокой сорбционной способностью. Они могут быть использованы для очистки производственных сточных вод от ионов тяжелых металлов. Для решения поставленной задачи проводились следующие исследования:

- получение сшитых сополимеров на основе АК, Na-АК (натриевая соль АК) и нами синтезированной новой производной АА (п-АА);
- изучение водопоглощающей способности полимер-минеральной композиции, зависимой как от звеньевых составов сополимеров, так и от природы наполнителей и массовых соотношений сополимер/наполнитель.

Структура п-АА представляется в следующем виде:



Условия сополимеризации между АК, п-АА, Na-АК и их водопоглощающая способность приводятся в табл.1.

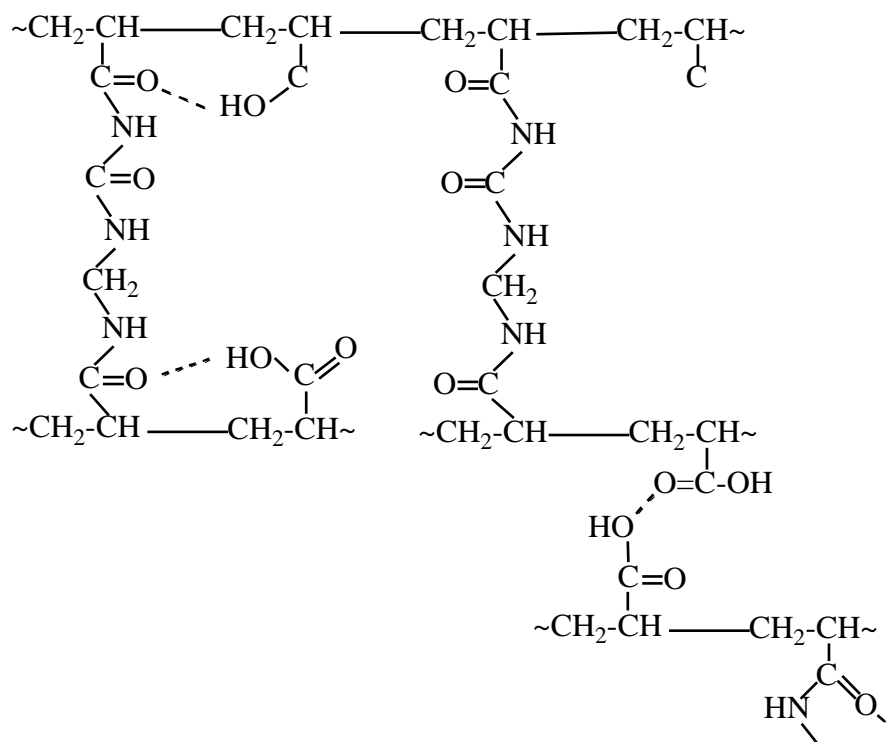
Таблица 1. Водопоглощающая способность частично щелочью (NaOH) обработанных сополимеров АК с п-АА

Мольное соотношение [АК]*/п-АА в сополимерной цепи	Водопоглощение сополимеров г H ₂ O /1 г сопол. содержащих –COONa функциональных групп, %					
	10,0	20,0	30,0	40,0	50,0	60,0
100,0	310,0	460,0	540,0	500,0	330,0	180,0
40,0	390,0	560,0	610,0	560,0	420,0	290,0
20,0	320,0	400,0	480,0	400,0	310,0	220,0
13,3	260,0	350,0	360,0	300,0	240,0	160,0
10,0	105,0	180,0	290,0	250,0	180,0	120,0
5,0	95,0	110,0	210,0	170,0	160,0	95,0
4,0	95,0	100,0	180,0	165,0	140,0	80,0
3,3	90,0	110,0	150,0	150,0	110,0	75,0

Примечание: [АК] во всех опытах при получении сополимеров равнялась 1,5 м/л.

Из таблицы вытекает, что водопоглощающая способность сополимеров связано непосредственно с их мономерными звеньевыми составами. Повышением АА мономерных звеньев симбатно повышается и их водопоглощаемость, а затем, наоборот, понижается. Понижение водопоглощаемости сополимеров, по-видимому, связано с повышением плотности образующихся внутри- и межцепных полиасоциатов. Эти полиасоциаты образуются за счет и -COOH функциональных групп.

На ИК-спектрах сополимеров АК с п-АА широкая полоса поглощения в областях 1660–1685 см⁻¹ и 1690–1710 см⁻¹ говорит в пользу того, что между собой ассоциированы именно вышеуказанные функциональные группы. Структуру этих полиасоциатов можно представить в следующем виде:



В табл. 1 приведенные сополимеры обработаны разной концентрацией водного раствора NaOH и получены сополимеры, содержащие $-\text{COONa}$ функциональные группы. В дальнейшем на основании $-\text{COONa}$ групп, содержащих сополимеры и наполнители неорганического происхождения, получены полимер-минеральные композиции (ПМК) и изучены их водопоглощающие способности (табл. 2).

Из табл. 2 вытекает, что ПМК на наполнителях монтморрилонита по сравнению со вспученным перлитом и туфом при разных мольных соотношениях сополимер/наполнитель обладает более высокой водопоглощающей способностью. Независимо от типа наполнителя максимальным водопоглощением обладают ПМК в которых сополимер составляет не менее 15%.

Основываясь на данные приведенные в табл. 1 и 2, нетрудно заметить, что наиболее высокой водопоглощающей способностью обладают сополимеры, имеющие в полимерной цепи звеньевые мольные соотношения $\frac{[\text{AK}] + [\text{Na-AK}]}{[\text{п-AA}]} = 40$. $[\text{Na-AK}]$ звенья в сополимере составляют 30% от АК. Высокое водопоглощение имеют также ПМК (независимо от природы наполнителей или их смесьевых составов), в состав которых входит сополимер с вышеуказанным звеньевым составом. ПМК разных составов использованы в качестве сорбентов для извлечения из воды ионов тяжелых металлов. В табл.3 составы ПМК и их сорбционная способность при очистке вод от ионов металлов.

Таблица 2. Водопоглощения ПМК от массовых соотношений сополимер/наполнитель

№	Мольные соотношения [АК]+[Na-АК] [БААБ] в сополимере	Водопоглощения гр.Н ₂ О/1 гр.компози. при весовом соотношении сополимер/наполнитель																	
		наполнители									Весовые соотношения наполнителей								
		глина монтморрилонита (м-мт)			вспученный перлит (в. пер.)			туф			м-мт/в. пер			м-мт/туф			туф/в.пер.		
		0,01	0,08	0,17	0,01	0,08	0,17	0,01	0,08	0,17	0,3	1,0	3,0	0,3	1,0	3,0	0,3	1,0	3,0
1	100,0	28,0	47,0	65,0	21,0	40,0	52,0	23,0	47,0	57,0	26,0	43,0	59,0	27,0	45,0	56,0	20,0	42,0	54,0
2	40,0	36,0	52,0	72,0	31,0	49,0	61,0	35,0	54,0	68,0	32,0	47,0	63,0	30,0	44,0	65,0	25,0	33,0	60,0
3	20,0	30,0	42,0	59,0	25,0	37,0	46,0	28,0	44,0	52,0	27,0	36,0	45,0	29,0	34,0	48,0	25,0	32,0	49,0
4	13,3	25,0	38,0	46,0	19,0	30,0	41,0	21,0	35,0	44,0	18,0	25,0	31,0	17,0	20,0	30,0	15,0	20,0	26,0
5	10,0	15,0	23,0	32,0	12,0	20,0	28,0	14,0	22,0	38,0	13,0	21,0	27,0	11,0	18,0	20,0	10,0	17,0	22,0
6	5,0	14,0	19,0	26,0	11,0	17,0	24,0	13,0	20,0	26,0	10,0	13,0	19,0	8,0	15,0	18,0	8,0	14,0	15,0
7	4,0	14,0	18,0	23,0	12,0	15,0	19,0	14,0	17,0	28,0	8,0	12,0	15,0	7,0	11,0	18,0	5,0	10,0	13,0
8	3,3	9,0	14,0	20,0	7,0	11,0	17,0	9,0	12,0	19,0	5,0	9,0	11,0	6,0	9,0	14,0	4,0	8,0	12,0

Таблица 3. Адсорбция ионов металлов на системах сополимер-наполнитель

н	Мольное соотношение [АК] + [Na - АК] [БААБ] в сополимерной цепи	Исходная концентрация ионов в сточных водах м/л	Остаточная концентрация ионов после сорбции м/л при использовании наполнителей																	
			Монтморрилонит			Вспученный перлит			Туф			Весовые соотношения наполнителей								
												М-мт/в. пер			М-мт/туф			Туф/в. пер.		
			Fe³⁺ *10⁻⁴, Cu²⁺ *10⁻⁴, Co²⁺ *10⁻⁴																	
			Fe ³⁺	Cu ²⁺	Co ²⁺	Fe ³⁺	Cu ²⁺	Co ²⁺	Fe ³⁺	Cu ²⁺	Co ²⁺	Fe ³⁺	Cu ²⁺	Co ²⁺	Fe ³⁺	Cu ²⁺	Co ²⁺	Fe ³⁺	Cu ²⁺	Co ²⁺
1	100,0	1*10 ⁻²	1,42	1,0	1,2	3,5	5,0	4,0	1,1	0,9	0,9	1,6	1,5	1,3	1,5	1,1	1,8	2,0	2,2	2,1
2	40,0	1,5*10 ⁻²	1,1	0,8	1,0	2,3	3,5	1,8	1,0	0,7	0,8	1,8	0,7	1,0	1,0	1,0	1,1	1,5	1,9	1,9
3	20,0	2,0*10 ⁻²	1,0	0,7	0,9	2,1	3,1	1,6	0,9	0,7	0,8	1,6	0,7	0,9	0,9	0,8	1,0	1,3	1,7	1,7
4	13,3	1*10 ⁻²	0,8	0,7	0,8	2,0	2,7	1,4	0,9	0,65	0,7	1,4	0,6	0,8	0,9	0,8	0,9	1,3	1,7	1,6
5	10,0	2,0*10 ⁻²	0,7	0,6	0,7	1,8	2,1	1,2	0,8	0,6	0,6	1,0	0,6	0,7	0,8	0,7	0,9	1,2	1,5	1,5
6	5,0	2,5*10 ⁻²	0,6	0,6	0,6	1,7	1,8	1,2	0,7	0,55	0,5	0,8	0,5	0,65	0,7	0,7	0,9	1,1	1,4	1,5
7	4,0	5,0*10 ⁻²	0,4	0,5	0,5	1,3	1,6	1,0	0,7	0,5	0,4	0,6	0,5	0,5	0,6	0,6	0,9	1,0	1,2	1,4
8	3,3	7,5*10 ⁻²	0,3	0,36	0,4	1,2	1,2	0,8	0,6	0,3	0,4	0,4	0,35	0,4	0,3	0,5	0,9	0,6	1,1	1,0

Согласно данным табл. 3 можно сделать заключение, что сорбционная способность ПМК ионов металлов не только зависит от звеньевых составов сополимеров АК с п-АА, но и от природы ионов металлов и неорганических наполнителей. Из указанной таблицы также видно, что с повышением содержания п-АА звеньев в составе указанных сополимеров (несмотря на то что понижается водопоглощение ПМК на их основе, см. табл. 2) существенно увеличивается сорбционная способность соответствующих металлов.

Основываясь на приведенных в данной статье результатах, можно заключить, что предложенные сополимеры АК с п-АА и ПМК на их основе пригодны для очистки загрязненных промышленных сточных вод от ионов металлов переменной валентности.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры сополимеров АК с п-АА записывались на спектрофотометре «Specord-75 IR» на мазоке и вазелиновом масле. После возгонки АК использована фракция с температурой кипения 144°C , $n_D=1,4224$. Наполнители м.-мг, в. пер. и туф использованы после термообработки при $850\text{--}950^{\circ}\text{C}$. Для сополимеризации использован $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$. Сополимеризация АК с п-АА и определение составов полученных сополимеров проведены согласно [2]. ПМК получены совмещением в воде набухающих сополимеров с соответствующими наполнителями, а затем высушиванием до постоянной массы. Ионы металлов Fe^{3+} , Cu^{2+} и Co^{2+} в фильтрате определены методом колориметрии согласно [9]. Водопоглощение (x) как сополимеров, так и ПМК определено гравитационным методом согласно уравнению: $x=m - m_0$, где m и m_0 – масса сорбента с поглощенной водой и масса чистого сорбента, используя данные табл. 1. Сополимеризация между АК и п-АА проведена как в работе [2].

1. Показано, что водопоглощающие свойства сополимеров АК с п-АА непосредственно зависят от мольных звеньевых соотношений АК/п-АА в сополимерной цепи.

2. Установлено, что концентрация п-АА звеньев в сополимерной цепи выше «критичного» значения приводит к понижению удельного водопоглощения сополимеров, что по-видимому связано повышением плотности образовавшихся внутри- и межмолекулярных полиассоциатов в сополимерных цепях.

3. Показано, что ПМК на основе сополимеров АК с п-АА и неорганических наполнителей является хорошим сорбентом при очистке сточных вод от ионов металлов переменной валентности. Установлено, что повышение содержания акрилламидных звеньев в сополимерной цепи приводит к существенному повышению сорбционной способности ПМК.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пат. 2128191 (Россия) МПК С 08 F 220/60 /Шданкович Е. Л., Анненкова В. М., Ерофеева Л. Г., Владимиров В. А., Владимиров Д. В. Бюллетень. 1999. № 9.
2. Галстян Г. Г., Карамян Р.А., Ерицян М.Л. \\ Высокомолек.соед. Б, 2003. Т. 45, № 7. С. 1202–1204.
3. Акопян Г. В., Карамян Р. А., Енгибарян Р.Н., Ерицян М. Л.// Ж. прикладной химии. 2007. № 6. С. 1024–1026.
4. Акопян Г. В., Ерицян К. М., Галстян Г. Г., Мелконян Л. Т., Карамян Р. А., Ерицян М. Л.// Ж. прикладной химии. 2006. Т.29. Вып. 2.С. 298–304.
5. Пат. №1157 (Республика Армения) МКИ С08F20/06 и С08I33/08 / Ерицян М. Л., Карамян Р. А., Ядоян Р. Б., Ерицян Л. Н., Погосян К. С., Ерицян Н.П., Нерсисян Т. 2002.
6. Мартиросян К. А., Ерицян Э. Л., Кармян Р. А., Ерицян М. Л. // Полимер-минеральные сорбенты. Кризисное управление и технологии. Сб. науч. и метод. Ст.. Ереван, 2011. №2(3) С. 68–72.
7. А. С. 1595851 (СССР) МКИ С08/Ф 289/00/ Драчанова Е.К., Топчиев Д. А., Галушко Т. В. Оп. 30.09.90. Бюлл. №36
8. Пат. 4902779 (США), МКИ С 08G 73/00 //NeldwannJohu. Оpubл. 20.02.90.
9. Сендэл Е.Б. Колориметрическое определение следов металлов. М.,1949.

СОДЕРЖАНИЕ

1. СТРУКТУРНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ И СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ

<i>Pakhomov P., Khizhnyak S., Jehnichen D., Hofmann T., Galitsyn V., Tshmel A.</i> Recrystallization in isometrically heated gel-spun polyethylene fibers.....	3
<i>Цобкалло Е.С., Москалюк О.А., Степашикина А.С., Юдин В.Е., Иванькова Е.М., Алешин А.Н.</i> Влияние формы и размеров электропроводящих наночастиц на свойства композиционных материалов, полученных на основе термопластичной матрицы.....	11
<i>Ситникова В.Е., Хижняк С.Д., Ruehl E., Пахомов П.М.</i> Оценка размеров рассеивающих частиц наполнителя внутри полимерной матрицы методом спектроскопии КР.....	17
<i>Пручкина Е.Н., Власова Е.Н., Волчек Б.З.</i> Проницаемость плоских полимерных щеток для различных органических веществ.....	24
<i>Селина Т.Ю., Ситникова В.Е., Хижняк С.Д., Пахомов П.М.</i> Применение методов УФ спектроскопии и динамического светорассеяния для оценки агрегации частиц порошков в водной суспензии.....	30
<i>Прохоров К.А., Сагитова Е.А., Николаева Г.Ю., Пашинин П.П., Власова Т.В., Jones С.А., Shilton S.J., Гордеев С.А., Шклярук Б.Ф., Стрельченко А.А., Крит Б.Л.</i> Анализ структуры поливинилхлорида методом спектроскопии комбинационного рассеяния света.....	39
<i>Рыжов В.А.</i> Свободное вращение простых молекул и характеристические температуры в стеклообразных полимерах.....	50
<i>Фурер В.Л., Вандюков А.Е., Majoral J.-P., Caminade A.-M., Коваленко В.И.</i> Инфракрасные спектры элементоорганических дендримеров.....	57
<i>Ашуров Н.Ш., Югай С.М., Юнусов Х.Э., Сарымсаков А.А., Рашидова С.Ш.</i> Структурные исследования полимерметаллокомплексов на основе карбоксиметилцеллюлозы с серебром.....	63
<i>Шановал Е.С., Зуев В.В.</i> Полимерные нанокомпозиты на основе полиамида 12, модифицированного наночастицами никеля.....	69
<i>Погудкина А.А., Межеумов И.Н., Хижняк С.Д., Иванова А.И., Гречишкин Р.М., Галицын В.П., Пахомов П.М.</i> Исследование влияния давления на процесс компактизации реакторных порошков СВМПЭ.....	75
<i>Костромин С.В., Бронников С.В.</i> Эволюция частиц минорной фазы в системе полиэтилен/сополимер этилена с пропиленом при смешении.....	81
<i>Подшивалов А.В., Зуев В.В., Бронников С.В.</i> Статистический анализ размера полиуретановых микрокапсул, содержащих каланговое масло.....	88
<i>Ярышева А.Ю., Банко В.В., Рухля Е.Г., Гроховская Т.Е.</i> Теплофизические свойства смесей пэвп с пэо, полученных методом крейзинга в жидких средах.....	94
<i>Астахов Е.Ю., Калачева А.А., Клишипонт Э.Р., Колганов И.М., Царин П.Г.</i> Полиморфизм при фазовом распаде растворов поливинилиденфторида.....	100
<i>Иовлева М.М., Смирнова В.Н., Шишкина Н.Г., Бандурян С.И.</i> Исследование растворов ароматических полиамидов в аспекте критических температур растворения.....	106
<i>Спирина Т.Н., Сапрыкина Н.Н., Андреева О.А., Новоселова А.В., Крутов С.М., Сазанов Ю.Н.</i> Синтез композитов на основе гидролизного лигнина и полиакрилонитрила.....	110
<i>Завадский А.Е.</i> Особенности анализа ориентации кристаллитов в природных целлюлозных волокнах методом рентгеновской дифрактометрии.....	115
<i>Насонов А.Г., Бронников С.В.</i> Кинетика роста упорядоченной фазы в жидкокристаллической смеси при фазовом переходе из изотропной жидкости.....	120
<i>Лирова Б.И., Лютикова Е.А., Филина Т.Э., Котельникова О.А.</i> Межмолекулярное взаимодействие ацетатов целлюлозы с диметилсульфоксидом.....	125

<u>Пихуров Д.В., Зуев В.В.</u> Трибологические свойства полимерных нанокомпозитов, модифицированных фуллероидными материалами.....	131
<u>Сеничев В.Ю., Терешатов В.В.</u> Исследование деформационного поведения сшитых однофазных эластомеров.....	136
<u>Тиунова Т.Г., Батуева Т.Д., Горбунова М.Н.</u> Влияние среды на термические свойства сополимеров на основе 2,2-диаллил-1,1,3,3-тетраэтилгуанидиний хлорида и п-винилпирролидона.....	141

2. БИОПОЛИМЕРЫ, ГИДРОГЕЛИ

<u>Овчинников М.М., Хижняк С.Д., Пахомов П.М.</u> Гелеобразование в низкоконтрированных водных растворах, содержащих N-ацетил-L-цистеин и нитрат серебра.....	145
<u>Комаров П.В., Супрун А.Н., Хижняк С.Д., Пахомов П.М.</u> Разработка мезоскопической модели для изучения крупномасштабной структуры цистеин-серебряного раствора на базе метода диссипативной динамики частиц.....	152
<u>Баранова О.А., Хижняк С.Д., Пахомов П.М.</u> Синтез наночастиц серебра через стадию образования супрамолекулярного полимера.....	161
<u>Ашуров Н.Ш., Юнусов М.Ю., Шахобутдинов С.Ш., Холмуминов А.А., Югай С.М., Рашидова С.Ш.</u> Нановолокна на основе хитозана <i>bombux mori</i> и их структурные характеристики.....	167
<u>Кличева О.Б., Нургалиев И.Н., Рашидова С.Ш.</u> Молекулярное моделирование структуры карбоксиметилхитозана <i>bombux mori</i>	171
<u>Тавакалян Н.Б., Гюльмисарян С.Г., Хечоян С.А., Восканян П.С.</u> Влагопроницаемость и водопоглощение как критерии выбора полимерного покрытия на раны и ожоги.....	174
<u>Кудайбергенов С.Е., Бектуров Е.А.</u> Научно-практические вопросы композиционных полимерных материалов.....	179
<u>Сударева Н.Н., Попова Е.В., Сапрыкина Н.Н., Бронников С.В.</u> Оптимизация процесса инкапсулирования. Формирование карбонатных ядер.....	185
<u>Блохина А.С., Камалов И.А., Адамова Л.В.</u> Взаимодействие с водой полиэлектролитных гидрогелей на основе акриловой и метакриловой кислот.....	191
<u>Лачинян М.Л., Арутюнян Л.Р., Арутюнян Р.С.</u> Закономерности мицеллообразования в водных растворах поверхностно-активных веществ в присутствии аскорбиновой кислоты.....	197
<u>Казарян А.Г., Зейтагян Г.М., Арутюнян Р.С.</u> Закономерности комплексообразования в системе сульфат марганца – никотиновая кислота – вода.....	201
<u>Смирнова Т.И., Быковская Н.Г., Малахаев Е.Д.</u> Изменение содержания важнейших биополимеров в растительном сырье под влиянием борат-этилендиамин-дисукцинатного комплекса.....	205
<u>Оленева Ю.Г., Ильяшенко Н.В., Соловьева Н.А., Хижняк С.Д., Пахомов П.М.</u> Воздействие некоторых солей на химический состав ряски малой.....	208
<u>Феофанова М.А., Журавлев Е.В., Новикова В.В., Скобин М.И., Крюков Т.В.</u> Исследование химических равновесий в растворе высокомолекулярного гепарина-ампициллина- Ca^{2+}	214

3. СИНТЕЗ И ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

<u>Осадченко С.В., Межуев Я.О., Коршак Ю.В., Штильман М.И., Соловьева И.В., Страхов И.С.</u> Некоторые аспекты применения полианилина и композиционных материалов на его основе.....	218
<u>Пискарева А.И., Коршак Ю.В., Межуев Я.О., Штильман М.И.</u> Химические свойства полипиррола.....	222

<u>Межуев Я.О., Коршак Ю.В., Штильман М.И., Осадченко С.В., Страхов И.С.</u> О влиянии соотношения окислитель/мономер в реакционной системе на соотношение хинондииминных и аминокислотных фрагментов в цепи полианилина, поли-(2-метоксианилина) и полиантралиловой кислоты.....	226
<u>Максудова Ш.Д., Юнусов М.Ю., Рашидова С.Ш.</u> Сорбционные характеристики систем на основе лимонного пектина.....	229
<u>Межуев Я.О., Коршак Ю.В., Штильман М.И., Осадченко С.В., Страхов И.С.</u> Изучение влияния условий проведения окислительной полимеризации на выход и молекулярную массу полианилина, поли-(2-метоксианилина) и полиантралиловой кислоты.....	231
<u>Филиппов А.П., Беляева Е.В., Игнатьева А.В., Красова А.С., Симонова М.А., Тарабукина Е.Б., Ильгач Д.М., Мелешко Т.К., Богорад Н.Н., Якиманский А.В.</u> Свойства полиимидного макроинициатора в растворах в хлороформе.....	236
<u>Кличева О.Б., Милушева Р.Ю., Рашидова С.Ш.</u> Расчет скоростей реакции карбоксиметилирования хитозана <i>botbux mori</i>	240
<u>Федосеев М.С., Державинская Л.Ф., Тунова Т.Г.</u> Новые полимерные термоустойчивые материалы, полученные анионной полимеризацией эпоксидных олигомеров в присутствии имидазолов.....	244
<u>Терешатов В.В., Макарова М.А., Стрельников В.Н., Волкова Е.Р., Внутских Ж.А., Астафьева С.А., Слободинюк А.И.</u> Влияние микродисперсных наполнителей на физико-механические свойства полиуретановых композиций на основе смесей олигомеров...248	248
<u>Терешатов В.В., Бегиев В.П., Слободинюк А.И., Макарова М.А., Стрельников В.Н., Сеничев В.Ю., Федосеев М.С., Карманов В.И., Решетова Е.Н.</u> Влияние скорости деформирования на конечные физико-механические характеристики полиуретанмочевин на основе разных олигоэфирдиизоцианатов.....	251
<u>Терешатов В.В., Макарова М.А., Волкова Е.Р., Слободинюк А.И., Ситников П.А., Сеничев В.Ю., Стрельников В.Н., Гурьева Т.М.</u> Поведение во влажной среде полибутадиеуретановых морозостойких композитов с энергодиссипирующим минеральным наполнителем.....	255
<u>Стрельников В.Н., Макарова М.А., Терешатов В.В., Ситников П.А., Волкова Е.Р., Астафьева С.А., Кривошапкин П.В., Кисельков Д.М.</u> Влияние пластификаторов на структуру и свойства сегментированных эластомеров с неполярными гибкими сегментами и уретанмочевинными жесткими блоками.....	258
<u>Слободинюк А.И., Макарова М.А., Внутских Ж.А., Стрельников В.Н., Волкова Е.Р., Терешатов В.В., Рябков Ю.И.</u> Физико-химические и физико-механические свойства полибутадиеуретанмочевины на основе олигобутадиендиола, ароматического диамина и различных диизоцианатов.....	262
<u>Макарова М.А., Терешатов В.В., Внутских Ж.А., Федченко В.В., Бадаמיшина Э.Р.</u> Влияние химического строения простых олигоэфирдиолов на изменение физико-механических свойств полиэфируретанмочевин во влажной среде.....	266
<u>Волкова Е.Р., Терешатов В.В., Кондрашова Н.Б., Ситников П.А.</u> Влияние условий эксплуатации на физико-механические свойства жестких полиуретанов.....	270
<u>Внутских Ж.А.</u> Влияние условий термической деструкции на связывание галогена фторкаучука СКФ-26.....	274
<u>Страхов И.С., Губанов А.А., Устинова М.С., Кривцов Д.И., Варшавский В.Я., Ваграмян Г.А., Коршак Ю.В.</u> Химическая и электрохимическая обработка поверхности углеродного волокна.....	277
<u>Сазанов Ю.Н., Фёдорова Г.Н., Куликова Е.М., Новосёлова А.В., Нудьга Л.А.</u> Сокарбонизация полиакрилонитрила с азотсодержащими полисахаридами.....	283
<u>Сазанов Ю.Н., Фёдорова Г.Н., Куликова Е.М., Новосёлова А.В., Грибанов А.В.</u> Сокарбонизация полиакрилонитрила с лигнином.....	288

<u>Коньшин В.В.</u> , <u>Ефрюшин Д.Д.</u> , <u>Зонова В.Ю.</u> Ацелирование лигнина системой "уксусная кислота–тионилхлорид–трифторуксусная кислота".....	294
<u>Соломатин Д.В.</u> , <u>Кузнецова О.П.</u> , <u>Прут Э.В.</u> Влияние пластификатора на механические свойства пресс-материалов, полученных на основе резинового порошка.....	299
<u>Никифоров В.А.</u> , <u>Лагушева Е.И.</u> , <u>Панкратов Е.А.</u> Оптимизация процессов газожидкостного полиамидирования.....	304
<u>Рахманова В.Н.</u> , <u>Нудьга Л.А.</u> , <u>Милушева Р.Ю.</u> , <u>Холмунинов А.А.</u> , <u>Рашидова С.Ш.</u> Гидродинамические характеристики сульфата хитозана <i>bombux mori</i>	310
<u>Кудышкин В.О.</u> , <u>Футорянская А.М.</u> , <u>Мадиев Р.Х.</u> , <u>Сарымсаков А.А.</u> , <u>Рашидова С.Ш.</u> Комплексная технология переработки отхода низкомолекулярного полиэтилена.....	313
<u>Гафурова Д.А.</u> , <u>Мухамедиев М.Г.</u> Синтез и физико-химические свойства новых полимерных комплексонов на основе волокна нитрон.....	318
<u>Протопопов А.В.</u> , <u>Клевова М.В.</u> , <u>Фролова Я.В.</u> Химическая модификация целлюлозы янтарной кислотой.....	321
<u>Баранова О.А.</u> , <u>Подольская Т.И.</u> , <u>Самсонова Т.И.</u> , <u>Бровина Е.А.</u> Определение молочной кислоты и ее олигомеров в лактиде.....	325
<u>Самсонова Т.И.</u> , <u>Баранова О.А.</u> , <u>Подольская Т.И.</u> , <u>Бровина Е.А.</u> , <u>Боровиков Д.В.</u> Исследование зависимости количественного состава низкомолекулярных соединений в лактиде от условий хранения.....	331
<u>Орешкина А.В.</u> , <u>Стеблевский А.В.</u> Синтез и исследование кислого гексамолибденоникелата с кобальт-аммиачным катионом.....	337
<u>Вирабян А.С.</u> , <u>Карамян Р.А.</u> , <u>Ерицян М.Л.</u> Привитая сополимеризация АК в присутствии ПВС.....	340
<u>Бондалетов В.Г.</u> , <u>Бондалетов О.В.</u> , <u>Бондалетова Л.И.</u> , <u>Таванова М.Э.</u> Катионная сополимеризация фракций жидких продуктов пиролиза с бутилметакрилатом под действием тетрахлорида титана.....	344
<u>Мананкова А.А.</u> , <u>Бондалетов В.Г.</u> , <u>Задорожная Е.И.</u> , <u>Власова Н.В.</u> Исследование олигомеризации фракции жидких продуктов пиролиза под действием хлорэтоксититантрихлорида.....	350
<u>Петросян С.М.</u> , <u>Гаспарян К.Л.</u> , <u>Карамян Р.А.</u> , <u>Ерицян М.Л.</u> Влияние кислотности сна процесс взаимодействия мочевины с альдегидами.....	355
<u>Ротарь О.В.</u> , <u>Самарова К.А.</u> Изучение композиционной неоднородности сополимеров 9-винилкарбазола с фенилацетиленом.....	362
<u>Сиреканян И.Н.</u> , <u>Акопян Г.В.</u> , <u>Ерицян М.Л.</u> Полимер-минеральные сорбенты на основе акриловой кислоты и производной акриламида.....	366



Agilent Technologies

Лучшие решения для анализа полимеров!

Гель-проникающая хроматография



- ✓ Универсальная система с широким ассортиментом модулей и возможностью усовершенствования детекторами специального назначения (вискозиметр и детектор по светорассеянию),
- ✓ Интегрированные системы до 50°C и высокотемпературная система до 220 °C,
- ✓ Единое программное обеспечение для управления прибором, сбора и обработки данных,
- ✓ Широкий выбор хроматографических колонок, стандартов и других расходных материалов.

Молекулярная спектроскопия



- ✓ Уникальная конструкция оптических узлов дает непревзойденное отношение сигнал-шум >215,000:1
- ✓ Разрешение 0,06 см⁻¹
- ✓ Спектральный диапазон от 53 000 см⁻¹ до 10 см⁻¹
- ✓ Мощный инфракрасный источник >160 Вт,
- ✓ Высокая скорость сканирования > 110 скан/сек
- ✓ Идеальный инструмент для исследования полимеров
- ✓ Наличие фото-акустической приставки позволяет проводить профилирование многослойных полимеров.
- ✓ ИК-Микроскоп позволяет проводить картирование сложных интерфейсов

Agilent Technologies

115054, Москва, Космодамианская наб., 52/3; тел. +7 (495) 797 39 00

<http://www.agilent.com>