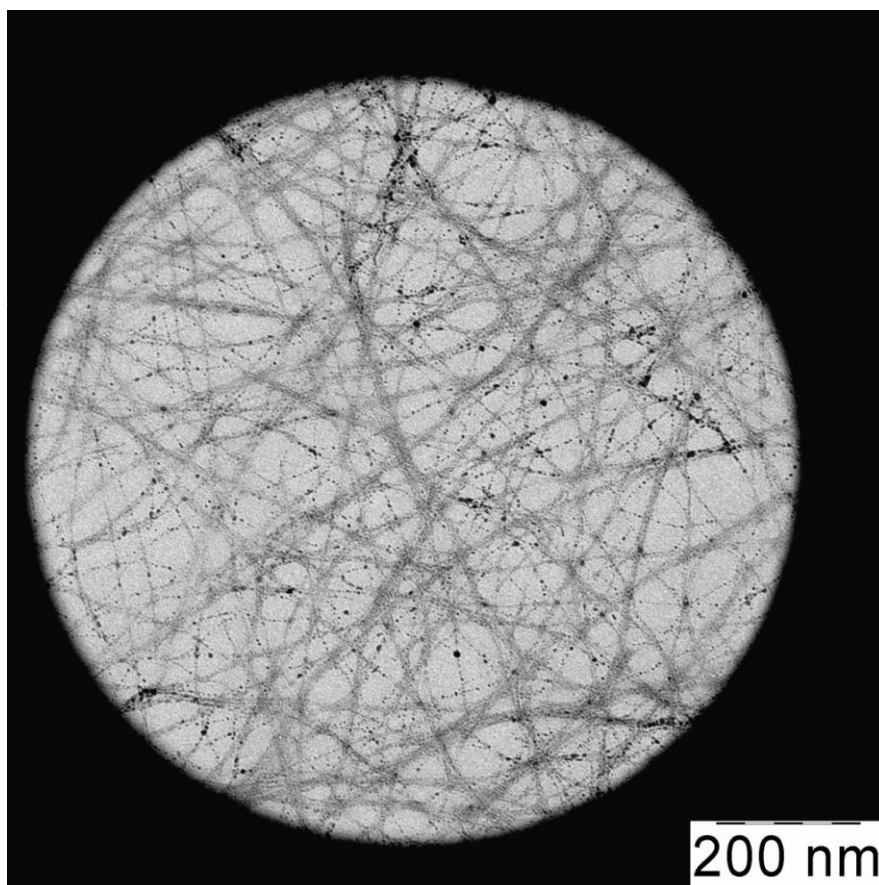


ISSN 19979–7271

ФИЗИКО–ХИМИЯ ПОЛИМЕРОВ

синтез, свойства и применение

Выпуск 20



Тверь 2014

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 20

Сборник научных трудов

ТВЕРЬ 2014

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, 2014. Вып. 20. –302 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 № 13–03–06201г).

УДК 541.69:539

ISBN 978–5–7609–0576–5

ББК

ISSN 19979–7271

©Тверской государственной
университет, 2014
©Авторы статей, 2014

I. СТРУКТУРНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ И СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ

УДК 541.64:539(199+2)

В.В. Жиженков, Н.Г. Квачадзе., И.А. Горшкова, Э.Е. Томашевский

ФТИ им. А.Ф. Иоффе, г. Москва

КВАЗИСЕГМЕНТАЛЬНОЕ ДВИЖЕНИЕ И ОРИЕНТАЦИОННОЕ УПОРЯДОЧЕНИЕ В ТЕРМОТРОПНЫХ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРАХ

Рассматривается вопрос о взаимосвязи квазисегментального движения макромолекул и процесса ориентационного упорядочения мезофазы в термотропном жидкокристаллическом полимере. Квазисегментальное движение размораживается при высоких температурах, когда полимер стремится перейти в состояние жидкокристаллического расплава, при этом фрагменты цепи не выходят за пределы «виртуальной трубки» нанометрового диаметра. Такое крупномасштабное движение может способствовать случайным репационным перемещениям цепей и в направленных полях, созданных мезогенными группами, может приводить к спонтанному увеличению ориентационного порядка. Рост числа ориентированных фрагментов макромолекул вдоль направления преимущественной ориентации был зафиксирован методом протонного магнитного резонанса в не полностью ориентированном ЖК сополиэфире с мезогенами в основной цепи. Упорядочение мезофазы происходит именно в той области температур, где регистрируется интенсивное квазисегментальное движение. Установлено, что рост ориентации в образце происходит самопроизвольно и не требует приложения внешней ориентирующей силы.

Жидкокристаллические (ЖК) термотропные полимеры обладают уникальными физико-химическими свойствами и способны к промышленной переработке, их используют для создания современных конструкционных материалов [1].

В полимерных системах вопросы структурной организации и молекулярной подвижности часто взаимосвязаны. Подвижность макромолекул должна быть достаточно высокой, чтобы система перестраивалась во внешних или внутренних полях без разрывов цепей. В то же время молекулярное движение должно в нужный момент тормозиться, чтобы зафиксировать достигнутый порядок и не приводить к хаотизации. Представления о переходе полимерных тел из упорядоченного «твёрдого» состояния в упорядоченное «жидкоподобное» развивались Вундерлихом. В работе [2] предложена наглядная схема таких превращений.

Вопросы переходов в мезофазе, связанные с крупномасштабным изгибным ограниченным движением макромолекул, названным нами «квазисегментальным», обсуждались в работах [3–5].

Цель данной работы заключалась в выявлении связи между квазисегментальным движением макромолекул и процессом ориентационного упорядочения ЖК полимера.

В качестве метода исследования был использован протонный магнитный резонанс (ПМР). Он давал возможность следить как за крупномасштабным молекулярным движением при высоких температурах, так и за структурными

изменениями в полимере. Спектры ПМР регистрировали в температурном диапазоне от 20 до 300°С на спектрометре ЯМР широких линий, разработанном и изготовленном в ФТИ им. А.Ф. Иоффе [6].

В качестве исходного материала был взят слабо ориентированный термотропный ЖК сополиэфир *n*-гидроксibenзойной кислоты (ГБК) с полиэтилентерефталатом (ПЭТФ) с мольным соотношением компонентов 80 / 20. Сополиэфир представлял собой промышленный материал Rodrun LC-500 фирмы “Unitika LTD” (Япония). Звенья ГБК придают цепям сополимера повышенную жесткость и склонность к образованию ЖК состояния, а также высокую способность к ориентации.

Из расплава исходного сополиэфира методом экструзии были получены образцы для исследования [7]. Образцы Родрана обладали слабой кристалличностью (менее 10%) и преимущественной ориентацией цепей в направлении экструзии (ось образца). Об этом свидетельствовали записанные нами при комнатной температуре ПМР спектры при расположении оси образца под разными углами к магнитному полю спектрометра. При измерениях ось преимущественной ориентации располагали вдоль магнитного поля спектрометра.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис.1 приведены ПМР спектры поглощения ЖК сополиэфира Родрана зарегистрированные при ступенчатом нагреве образца.

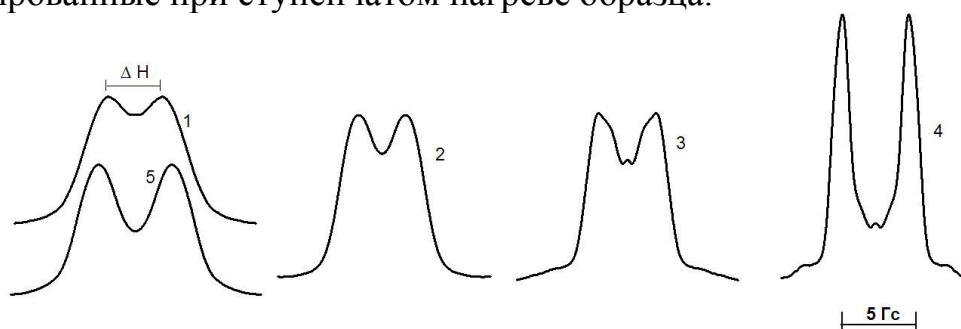


Рис. 1. Спектры поглощения ПМР для образца ЖК-сополиэфира.
1 – 20°С; 2 – 200°; 3 – 250°; 4 – 300°; 5 – 20° после нагревания

При изменении температуры от комнатной до 200°С форма спектра соответствует твёрдому состоянию с хорошо разрешённым дублетом. При температурах 250° – 300°С в спектрах прослеживается характерная для ЖК расплавов «тонкая структура» широкого спектра (появляются дополнительные компоненты) [4], размораживается квазисегментальное движение. При 300°С движение охватывает весь объём. Судя по изменениям в спектрах можно предположить, что в мезофазе возрастает количество фрагментов макромолекул, ориентированных в направлении оси.

Сравнение спектров 1 и 5 при комнатной температуре до и после нагревания образца (рис. 2) показывает, что в результате нагрева с полимером произошли изменения. Улучшение разрешения дублета (сужение линий дублета и возрастание расстояния ΔH между максимумами) означает увеличение доли макромолекул, ориентированных в направлении оси [8–10].

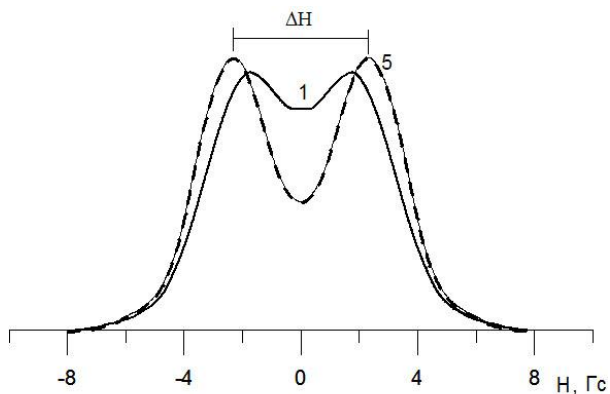


Рис. 2. Сравнение ПМР спектров сополиэфира при комнатной температуре. Нумерация спектров 1 и 5 соответствует рис. 1

всего одним числом. При размораживании молекулярного движения с температурой параметр M_2 уменьшается, если не происходит структурных изменений.

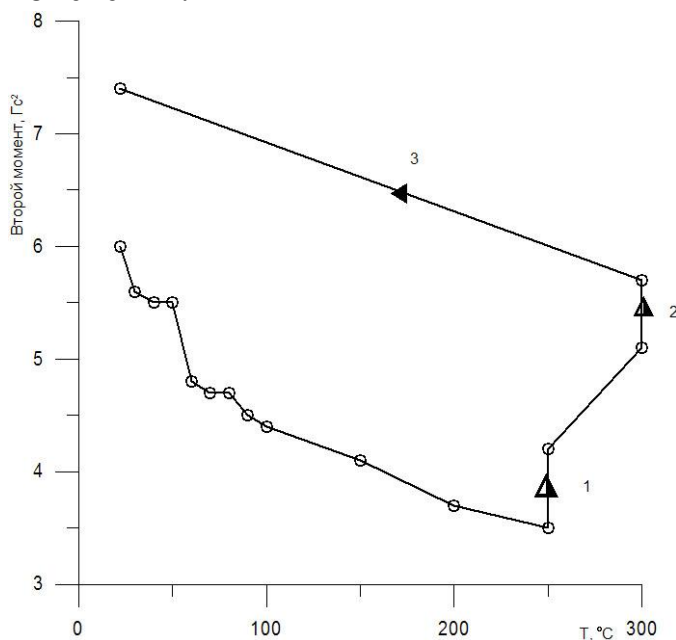


Рис. 3. Изменение M_2 в процессе опыта (регистрации спектров)

запись спектра на любой температурной ступени не приводит к изменению его формы.

Однако при 250° в образце появляется жидкокристаллический расплав, образуется мезофаза, которая живёт во времени. Следующий спектр, полученный при этой же температуре приблизительно через 15 минут, отличается по форме от предыдущего. Второй момент линии возрастает (рис. 3, скачок 1). Увеличение температуры до 300° даёт дополнительный рост M_2 , повторная запись спектра опять регистрирует изменение формы линии ПМР, разрешение компонент в спектре улучшается. Второй момент снова возрастает (рис. 3, скачок 2). По-видимому, при этих температурах

Опытами с перпендикулярной ориентацией аналогичных образцов ЖК сополиэфира в магнитном поле и нагревом в отсутствие поля было доказано, что улучшение ориентации не связано с влиянием магнитного поля спектрометра.

В качестве интегральной характеристики молекулярного движения в ЯМР спектроскопии используется второй момент спектра (M_2) – средняя квадратичная ширина линии [8–10]. В этом случае спектр любой сложности характеризуется

На рис. 3 представлена картина изменения второго момента ПМР спектра в процессе ступенчатого нагрева и охлаждения сополиэфира.

От комнатной температуры до 200°C второй момент спектра M_2 , как и положено, падает. Переходы наблюдаются там, где начинается новый характерный тип движения макромолекул. Усиление подвижности ведёт к усреднению межмолекулярного магнитного взаимодействия и уменьшению M_2 . В указанном температурном диапазоне ситуация стабильна. Повторная

квазисегментальная подвижность макромолекул достигла таких значений, что позволяет подстраиваться отдельным цепям в мезофазе в направлении преимущественной ориентации. Ориентирующим полем в нашем случае является внутреннее ЖК поле. Охлаждение образца до комнатной температуры отражает переход 3 (рис. 3). Возрастание ориентации в полимере фиксируется при охлаждении образца.

Следует подчеркнуть, что изменения спектров со временем наблюдаются непосредственно в той области температур, где в ЖК сополиэфирах реализуется интенсивное квазисегментальное движение. В результате квазисегментального движения цепь совершает изгибные, змееподобные перемещения в пределах узкой распрямлённой вдоль оси ориентации виртуальной «нанотрубки», её диаметр был оценен в работе [3] и составил величину порядка 2 нм. Рептационные перемещения вдоль «нанотрубки» вследствие квазисегментального движения поддаются оценке, если использовать для этого случая представления о рептации гибкой цепи вдоль изогнутой трубки [11; 12].

Для получения количественной информации о росте числа упорядоченных фрагментов (доли «ориентированной фазы») в процессе нагревания образца мы провели детальный анализ формы ПМР спектров, основываясь на работах [3–5]. При расчётах использовали тот факт, что площадь ПМР спектра пропорциональна числу протонов в образце, а ширина и форма линии поглощения определяются взаимным расположением протонов и молекулярным тепловым движением.

При анализе спектра учитывали взаимодействие только в группах близко расположенных протонов, так как магнитное взаимодействие ядер сильно спадает, обратно пропорционально кубу расстояния между протонами [8–10]. Предполагалось, что взаимодействие с остальным окружением вызывает уширение каждой отдельной линии по закону Гаусса с разбросом β . Величины β^2 равны вкладу во второй момент M_2 от протонов, внешних по отношению к протонам рассматриваемой группы [9]. Мы выделили следующие группы ближайших протонов (см. рис. 4): отдельные пары протонов в фениленовых циклах ГБК– и ПЭТФ– фрагментов (таких пар четыре), и группа из 4-х метиленовых протонов ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$) внутри ПЭТФ–фрагментов макромолекулы.

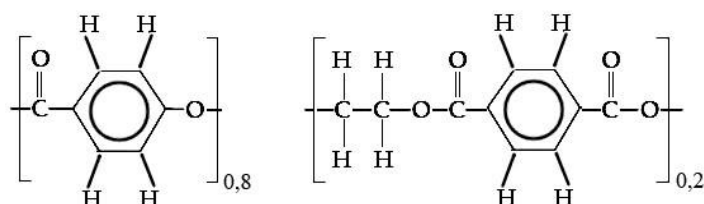


Рис. 4. Химическая формула ЖК сополиэфира

Спектры поглощения разлагали на 3 основные составляющие (рис. 5).

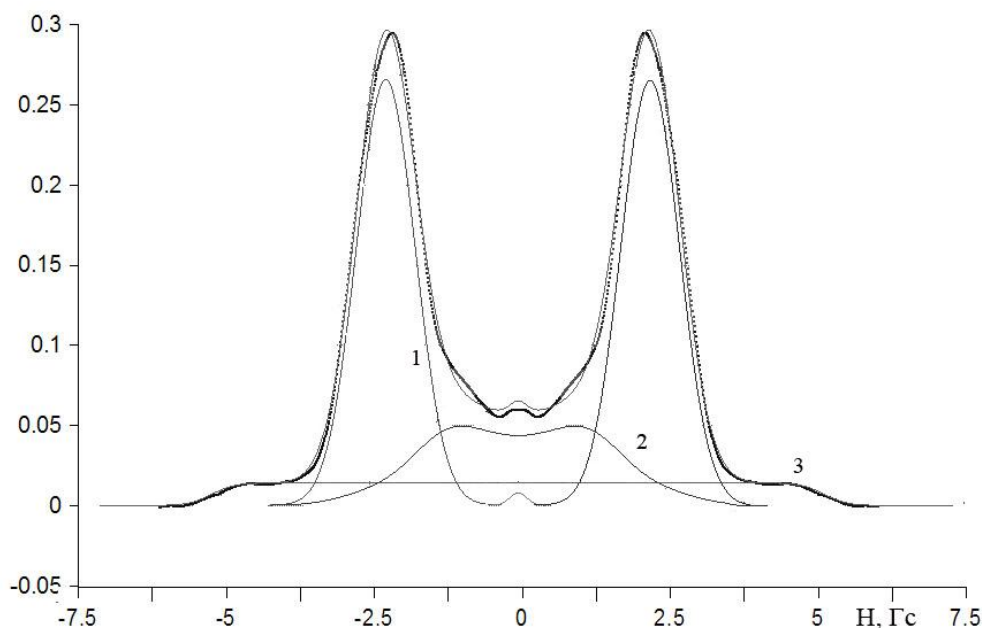


Рис. 5. Разложение ПМР спектра ЖК сополиэфира при температуре 300°C на составляющие для выделенных групп протонов:

1. Протонные пары в ориентированных вдоль оси пара-фениленовых звеньях (ориентированная фаза).
2. Протонные пары в изотропно ориентированных пара-фениленовых звеньях (изотропная фаза).
3. Группа из 4-х протонов $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ участков.

Форму первых двух компонент нетрудно рассчитать [8; 9]. Последняя линия 3 (рис. 5) наиболее широкая, ею определяются выступающие крылья спектров. Площадь её составляет около 17% от общей площади спектра. Вкладу в спектр от метиленовых групп мы приписали трапециевидную форму, что часто оказывается близким к реальности для 4-х и более взаимодействующих ядер [8]. Форма этой линии она мало влияет на оценку доли ориентированной фазы,

Из спектров определяли две величины: долю ориентированной фазы γ и разориентацию «ориентированных» фрагментов, которую описывали параметром порядка S . Долю γ ориентированной фазы в образце вычисляли как отношение площади компоненты 1 к полной площади спектра.

Линия 1 от фрагментов ориентированной фазы при высоких температурах представляет собой хорошо разрешённый дублет (рис. 5), уширенный межмолекулярным взаимодействием. Расщепление дублета (расстояние между максимумами) $\Delta H_{\text{дубл}}$ равно [8]:

$$\Delta H_{\text{дубл}} = 3\mu r^{-3}(3\langle \cos^2\theta \rangle - 1) = 5,74 (3\langle \cos^2\theta \rangle - 1)/2 \quad (\text{Гс}) \quad (1)$$

Здесь $\mu = 1,41 \cdot 10 \text{ Гс} \cdot \text{см}^3$ – магнитный момент протона [9], $r = 2,45 \text{ \AA}$ – расстояние между ближайшими протонами в пара-фенилене [13], θ – угол колебаний векторов r относительно оси ориентации (и магнитного поля). Параметр порядка легко найти из формулы (1):

$$S = (3\langle \cos^2\theta \rangle - 1)/2 = \Delta H_{\text{дубл}} / 5.74.$$

Результаты вычислений величин γ и S приведены в таблице 1, обе величины характеризуют ориентацию фрагментов цепей.

Таблица 1. Ориентация фрагментов цепей в сополиэфире в зависимости от температуры

Т, °С	$\Delta N_{\text{дубл}}$, Гс	Доля ориентированной фазы γ , %	Параметр порядка S
20	4,7	37	0,81
200	4,29	32,3	0,747
250	4,21	31,3	0,733
300	4,46	66,0	0,777
20	4,8	78	0,84

Из таблицы следует, что при высоких температурах от 250 до 300°С резко увеличивается доля γ упорядоченных фрагментов в мезофазе (с 31 до 66%). Одновременно растёт параметр порядка S . Именно в этой области температур в результате квазисегментального движения межмолекулярное (межгрупповое и межцепное) магнитное взаимодействие сильно ослабевает, параметр β достигает значений ~ 0.5 характерных для ЖК расплава [3, 4]. После охлаждения образца повышенная ориентация, как видно из таблицы 1, сохранилась и даже возросла, несмотря на то, что численные значения γ и S при комнатной температуре определяются с большей погрешностью.

Полученные нами результаты позволяют утверждать, что вследствие размораживания квазисегментального молекулярного движения цепей ориентационный порядок в мезофазе термотропного ЖК сополиэфира с мезогенами в основной цепи улучшается самопроизвольно. Мы полагаем, что этому способствуют случайные рептации макромолекул в виртуальных нанотрубках. Очевидно, для поиска подходящих мест и образования устойчивых связей во внутреннем ЖК поле в мезофазе макромолекулы должны обладать достаточной свободой перемещения, которая в большой степени определяется квазисегментальным движением.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пахомов П.М. Высокопрочные и высокомодульные полимерные волокна. Тверь, 2012. 328 с.
2. Wunderlich B., Grebovich J. // *Adv. Polym. Sci.* 1984. V.60/61. P. 1–59.
3. Егоров Е.А., Жиженков В.В. // *Высокомолек. соед.* 2004. Т.46 Б, №11. С.1965–1970.
4. Егоров Е.А., Жиженков В.В., Горшкова И.А., Савицкий А.В. // *Высокомолек. соед.* 2004. Т.46А, № 8. С. 1312–1321.
5. Егоров Е.А., Жиженков В.В. // *Физика твердого тела.* 2005. Т. 47, № 5. С. 914–920.
6. Egorov E. A. Zhizhenkov V. V. // *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.* 1982. V.20, № 7. P. 1089–1106.
7. Руднев С.Н., Саламатина О.Б., Котомин С.В., Жиженков В.В., Егоров Е.А., Олейник Э.Ф. // *Высокомолек. соед. Сер.А.* 2007. Т.49, №11. С. 1927–1945.
8. Эндрю Э. Ядерный магнитный резонанс. М., 1957. 300 с.
9. Лёше А. Ядерная индукция. М., 1963. 684 с.
10. Слоним И.Я., Любимов А.Н. Ядерный магнитный резонанс в полимерах. М., 1966. 340 с.
11. Де Жен П. Идеи скейлинга в физике полимеров. М., 1982. 368 с.
12. Doi M., Edwards S.F. Dynamics of concentrated polymer systems // *Journ. Chem. Soc., Faraday Trans.* 1978. II. 74. P. 1789–1818.
13. Biswas A., Blackwell J. // *Macromolecules.* 1988. V. 21, №11. P. 3146–3152.

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

ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНАЯ ИК СПЕКТРОСКОПИЯ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ ДЕНДРИМЕРОВ

Путем сравнения ИК спектров серии из 12 поколений фосфорсодержащих дендримеров, содержащих P=S и P=O связи с концевыми альдегидными и P–Cl группами, установлены основные закономерности их структуры, которые определяются как строением ядра, повторяющегося звена и терминальной группы, так и их соотношением в молекуле дендримера данного поколения. Благодаря предсказуемой, контролируемой и воспроизводимой структуре дендримеров получена новая информация. Анализ дифференциальных спектров позволяет выполнить отнесение характеристических полос $\nu(P=S)$ и $\nu(P=O)$ для связей в ядре, повторяющемся звене и концевых группах дендримеров.

Дендримеры – сферические полимеры с регулярной структурой – обладают широким рядом необычных физических и химических свойств главным образом благодаря присутствию определенного числа функциональных концевых групп [1]. Дендримеры успешно применяются в качестве катализаторов, для доставки лекарств, гербицидов, добавок, тоннеров и контрастных агентов [1]. Молекулы дендримера имеют преимущественно трехмерное древовидное строение, исходящее из одного центра – ядра, с экспоненциально возрастающим числом повторяющихся звеньев и концевых групп, которые строго определяются номером поколения [1].

В данной работе представлена информация, которая может быть получена из экспериментальных ИК спектров различных типов фосфорсодержащих дендримеров. Мы опирались на спектральные данные по двенадцати поколениям двух серий фосфорсодержащих дендримеров с P=S и P=O связями. Благодаря предсказуемой, контролируемой и воспроизводимой структуре дендримеры могут быть использованы в качестве новых стандартов молекулярной спектроскопии и таким образом может быть получена новая информация. Концепции, возникающие из такого анализа, необходимы для понимания структурных и динамических изменений во время трансформации от обычной молекулы–ядра, через ряд олигомерных молекул к монодисперсным макромолекулам.

Синтез и основные характеристики элементоорганических дендримеров описаны ранее [2] (рис. 1). 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 $-O-C_6H_4-CHO$ для

$G'_i(P=S)$ серии или атомы хлора для $G_i(P=S)$ серии. В серии поколений $G_i(P=S)$ все $P=S$ связи замещены $P=O$ группами. Изученные дендримеры представляют собой аморфные соединения.

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 приготавливались в виде таблеток с KBr (растирались в ступке, а затем прессовались под давлением 120 кг/см^2).

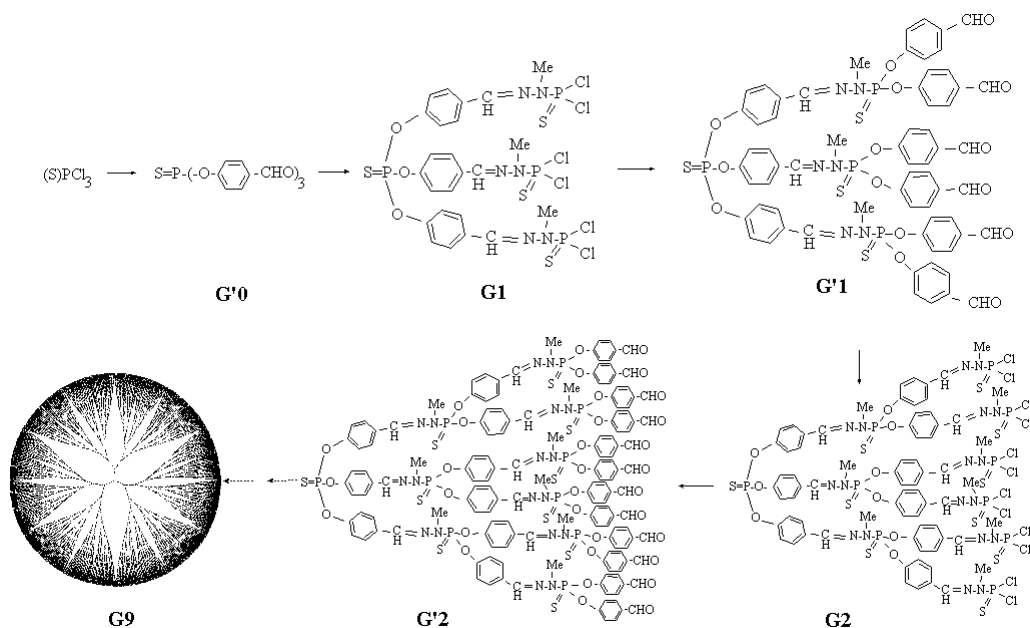


Рис.1. Схема роста числа поколений фосфорсодержащих дендримеров

ИК спектры $G'_0(P=S)$ (начального «мономера») и $G'_1(P=S)$ (дендримера первого поколения с оксибензальдегидными концевыми группами) показаны на рис. 2. Положительные пики в дифференциальном ИК спектре $G'_1(P=S) - G'_0(P=S)$ связаны с колебаниями повторяющихся звеньев и концевых групп дендримера. Отнесение полос выполнено на основе расчета потенциальной энергии [3]. Сильная полоса, отнесенная к валентным колебаниям $C=O$ карбонильных групп, имеет положительную компоненту у 1700 см^{-1} и отрицательную – у 1684 см^{-1} . Одиочная полоса 1598 см^{-1} в ИК спектре $G'_1(P=S)$ расщепляется на две полосы $1584, 1602\text{ см}^{-1}$ в дифференциальном ИК спектре $G'_1(P=S) - G'_0(P=S)$.

Слабая положительная полоса 1368 см^{-1} и отрицательная полоса 1389 см^{-1} в дифференциальном ИК спектре $G'_1(P=S) - G'_0(P=S)$ отнесены к деформационным колебаниям связей, присоединенных к атому азота повторяющегося звена и карбонильному атому концевой альдегидной группы.

Положительные полосы $1223, 1192, 1158$ и 1141 см^{-1} в дифференциальном ИК спектре $G'_1(P=S) - G'_0(P=S)$ отнесены к $C-O$, CC_{ar} растяжению и CNH, NCH деформационным колебаниям. Положительные

полосы 917, 946, 972 cm^{-1} в дифференциальном ИК спектре $G'_1(\text{P}=\text{S}) - G'_0(\text{P}=\text{S})$ отнесены к валентным колебаниям P–N, N–N and P–O. Положительная полоса 788 cm^{-1} в дифференциальном ИК спектре $G'_1(\text{P}=\text{S}) - G'_0(\text{P}=\text{S})$ обусловлена валентными колебаниями связей C–O, P=S и P–O.

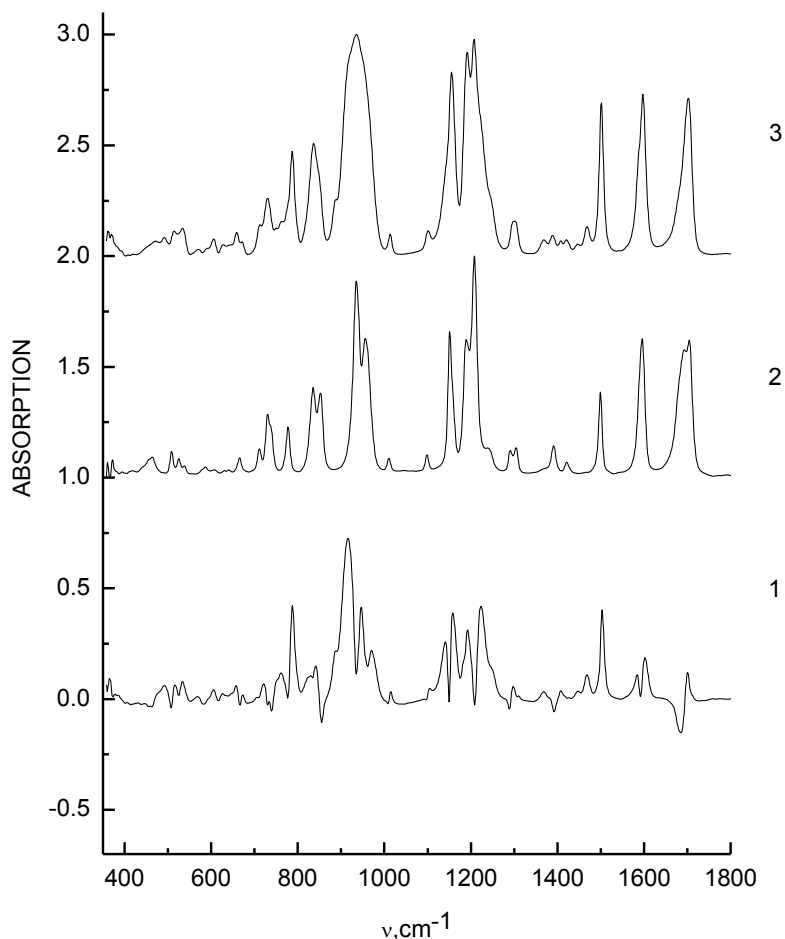


Рис. 2. Экспериментальные ИК спектры поколений $G'_2(\text{P}=\text{S})$ (2), $G'_2(\text{P}=\text{O})$ (3) и дифференциальный ИК спектр $G'_2(\text{P}=\text{O}) - G'_2(\text{P}=\text{S})$ (1)

Сравнение экспериментальных ИК спектров дендримеров $G'_2(\text{P}=\text{O})$ и $G'_2(\text{P}=\text{S})$ показывает, что они очень похожи друг на друга (рис. 3). Но изучение дифференциального ИК спектра $G'_2(\text{P}=\text{O}) - G'_2(\text{P}=\text{S})$ обнаруживает некоторую информацию, которую нелегко получить из обычных спектров. Очень интенсивная в ИК спектре $G'_2(\text{P}=\text{O})$ полоса 1598 cm^{-1} относится к СС валентным колебаниям пара-замещенного ароматического кольца. Сильная полоса 1503 cm^{-1} в ИК спектре $G'_2(\text{P}=\text{O})$ вызвана ССН деформацией и валентными колебаниями $\text{C}\text{C}_{\text{ar}}$.

В дифференциальном ИК спектре $G'_2(\text{P}=\text{O}) - G'_2(\text{P}=\text{S})$ эти полосы не полностью скомпенсированы из-за зависимости частот и интенсивностей полос от заместителя у атома фосфора. Замещение атома серы на кислород, который менее отрицателен, приводит к небольшим сдвигам этих полос к более высоким частотам. Слабые положительные полосы 1444 и 1468 cm^{-1} в дифференциальном ИК спектре $G'_2(\text{P}=\text{O}) - G'_2(\text{P}=\text{S})$

относятся к антисимметричным и симметричным колебаниям CH_3 групп повторяющегося звена.

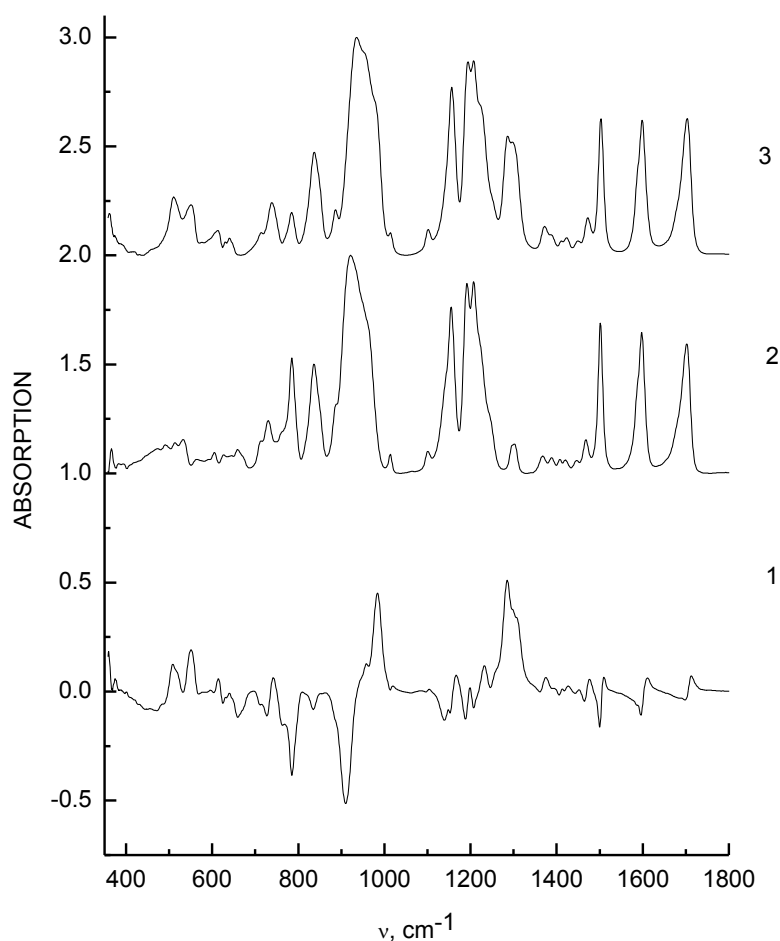


Рис. 3. Экспериментальные ИК спектры поколений $G'_2(\text{P}=\text{S})$ (2), $G'_2(\text{P}=\text{O})$ (3) и дифференциальный ИК спектр $G'_2(\text{P}=\text{O}) - G'_2(\text{P}=\text{S})$ (1)

Характерной чертой ИК спектра дендримера $G'_2(\text{P}=\text{O})$ является сильная полоса 1287 cm^{-1} с плечом 1299 cm^{-1} , отнесенная к $\text{P}=\text{O}$ валентным колебаниям. Каждое структурное звено дендримера $G'_2(\text{P}=\text{O})$ содержит $\text{P}=\text{O}$ группы. Благодаря низкому относительному содержанию ядра в $G'_2(\text{P}=\text{O})$ вряд ли оно проявится в ИК спектре. Поэтому остается два типа связей $\text{P}=\text{O}$ в повторяющихся звеньях и концевых группах дендримера. Их окружение слегка различается, поскольку имеются альдегидный ($-\text{CH}=\text{O}$) или азометиновый заместители ($-\text{CH}=\text{N}-$) в ароматическом кольце в концевой группе и повторяющемся звене дендримера. Частоты валентных колебаний фосфорила зависят главным образом от электронных эффектов заместителей. Полоса 1287 cm^{-1} может быть осторожно отнесена к $\text{P}=\text{O}$ валентным колебаниям концевых оксибензальдегидных групп, и плечо 1299 cm^{-1} обусловлено $\text{P}=\text{O}$ связью повторяющегося звена. Большая интенсивность низкочастотной полосы согласуется с меньшим содержанием концевых групп в $G'_2(\text{P}=\text{O})$ дендримере.

Сильная в ИК спектре $G'_2(P=O)$ полоса 1208 см^{-1} связана в основном с C–O растяжением. Интенсивная полоса 1156 см^{-1} в экспериментальном ИК спектре $G'_2(P=O)$ относится к C–C и CC_{ar} валентным колебаниям оксибензальдегидной концевой группы. В дифференциальном ИК спектре $G'_2(P=O) - G'_2(P=S)$ эти полосы не полностью скомпенсированы, поскольку их частоты в ИК спектре $G'_2(P=O)$ слегка выше чем в ИК спектре $G'_2(P=S)$.

Очень интенсивная, широкая и сложная в ИК спектре $G'_2(P=S)$ полоса 922 см^{-1} сдвинута к 934 см^{-1} в ИК спектре $G'_2(P=O)$. Эта полоса относится к C–O и P–O валентным колебаниям. В дифференциальном ИК спектре $G'_2(P=O) - G'_2(P=S)$ пара полос 984 и 910 см^{-1} с противоположными знаками отнесена к валентным колебаниям связей C–O, P–O и P–N в $G'_2(P=O)$ и $G'_2(P=S)$. Большой сдвиг частот может быть приписан переносу электронной плотности от атомов O и S на связи P–O и P–N.

Отрицательные в дифференциальном ИК спектре $G'_2(P=O) - G'_2(P=S)$ полосы 659 и 785 см^{-1} включают вклад от P=S растяжения. Частоты 740 и 723 см^{-1} приписаны валентным колебаниям P–O и C–O связей в спектрах $G'_2(P=O)$ и $G'_2(P=S)$ соответственно.

Положительные в дифференциальном ИК спектре $G'_2(P=O) - G'_2(P=S)$ полосы 510 , 552 см^{-1} относятся к деформационным колебаниям скелета молекулы.

Таким образом, анализ интенсивности полос в дифференциальных ИК спектрах различных поколений дендримеров обнаруживает их довольно быстрое насыщение и отражает высокую степень однородности макромолекул дендримеров. Благодаря контролируемой хорошо определенной структуре дендримеров может быть изучено влияние электронных эффектов различных заместителей на частоты и интенсивности полос.

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.

В.А Рыжов

Физико–технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, г. Москва

ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПОЗИТА ПОЛИВИНИЛПИРРОЛИДОНА С НАНОЧАСТИЦАМИ ДВУОКСИ КРЕМНИЯ МЕТОДОМ ДЛИННОВОЛНОВОЙ ИК СПЕКТРОСКОПИИ

Изучались динамика и взаимодействия в композитах типа «оксидное ядро–полимерная оболочка» с наночастицами двуокиси кремния в качестве ядра и поливинилпирролидона в качестве оболочки с вариацией толщины последнего от 1–2 нм до 25 нм. Длинноволновые ИК–спектры показывают, что в изученных системах в основном (кроме дисперсионных сил) проявляются два вида межфазных взаимодействий: водородное связывание и Льюис–Брендстедовские взаимодействия. Обнаружена прямая корреляция таких взаимодействий с конформационным состоянием и динамикой макромолекул в приповерхностном слое полимера.

В настоящее время, начиная с пионерских работ [1–4], выполнена большая серия экспериментальных исследований динамики в ультратонких полимерных пленках, адсорбированных на твердых подложках. Было показано, что динамика стеклования в этих условиях может значительно отличаться от динамики в объеме полимера из–за наноразмерных ограничений. Причем в приповерхностном нанослое наблюдаются как замедление сегментальной динамики с ростом T_g , так и её ускорение с уменьшением T_g по сравнению с чистым полимером. Кроме того, многочисленные исследования своеобразия динамики в адсорбированных тонких пленках с использованием Фурье–ИК спектров и спектров рассеяния нейтронов показали, что в отличие от трехмерной конфигурации цепей, свойственной аморфным полимерам, для макромолекул на наночастицах более характерными являются плоские конформации.

Таким образом, в настоящее время основные особенности систем оксидное ядро–полимерная оболочка достаточно хорошо изучены. И тем не менее, ещё много предстоит сделать, чтобы проследить прямые связи между межфазными взаимодействиями, конформационным состоянием макромолекул на твердой подложке и своеобразием полимерной динамики в межфазном 1–2 нм слое полимера. Решение этой проблемы может рассматриваться в качестве одной из важнейших задач для развития высокопроизводительных полимерных нанокомпозитов, клеев и покрытий.

Нанокомпозит поливинилпирролидона (PVP) с наночастицами оксида кремния, исследованный в настоящей работе, был приготовлен и охарактеризован ранее [5], мы лишь кратко остановимся на полученных в ней результатах, а затем представим новые данные по анализу межфазных взаимодействий и динамики полимерной PVP оболочки,

выполненному на основе изучения длинноволновых ИК–спектров её нанокompозита с SiO₂.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Наночастицы SiO₂ 99.9% чистоты и с удельной площадью поверхности 0.342 м²/г были получены на опытном заводе института химии поверхности (Кауш, Украина), а коммерческий поливинилпирролидон из Биофарма, Киев. Сами нанокompозиты были изготовлены в псевдо–жидком состоянии по методу, описанному в [6], обеспечивавшему равномерное распределение PVP на поверхности кремнезема, т.е. максимальное количество контактов между его компонентами.

Изготовленные таким образом нанокompозиты затем были хорошо охарактеризованы по стандартной методике как по распределению и размерам наночастиц, так и по толщине полимерного слоя, его морфологии и температуре стеклования, используя ДСК и спектры среднего ИК–диапазона. Чтобы охарактеризовать межфазные взаимодействия и особенности молекулярной динамики и конформационного состояния PVP оболочки в нанокompозитах нами были использованы длинноволновые ИК–спектры, зарегистрированные на спектрометре FIS–21 Hitachi в интервале от 20 до 500 см⁻¹ с разрешением 1–2 см⁻¹. При этом водородное связывание дополнительно контролировалось по поглощению в области 3800–2600 см⁻¹ с использованием спектрофотометра Perkin–Elmer 577.

Исследовались образцы с содержанием PVP 20, 40, 80 и 90 весовых %, обозначенные здесь как 20 PVP/80SiO₂, 40 PVP/60SiO₂, 80 PVP/20SiO₂ и 90 PVP/10SiO₂, соответственно. Все образцы для измерений нагревались до 220⁰С со скоростью 20 ⁰С/мин, чтобы удалить воду, и сразу охлаждались до комнатной температуры со скоростью 320⁰С/мин. Затем каждый образец в соотношении 1:100 смешивался с порошком ПЭ, а после выдержки в течение 3 часов при 95–100⁰С эта смесь прессовалась при 110⁰С для получения монолитных пленок толщиной от 100 до 300 мкм в зависи–мости от состава образца. Спектрами сравнения служили спектры пленок ПЭ и ПЭ/SiO₂ такой же толщины, как и пленки образцов. Для спектров средней ИК использовались пленки толщиной 10–30 мкм. Воспроизводи–мость записи контролировалась трехкратным повтором. Коэффициент поглощения k определяли по формуле: $k = (1/d_{эфф})\ln(I/I_0)$, где $d_{эфф}$ –эффективная толщина PVP слоя, которая оценивалась исходя из состава нанокompозита, I – пропускание образца, I_0 – пропускание пленки сравнения (ПЭ или ПЭ/SiO₂).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как отмечалось ранее, в работе [7] методом Фурье–ИК спектроскопии уже было детально изучено водородное связывание между пирролидоновыми кольцами PVP и силанолами на поверхности кремния (NC=O...HOSi) на разных стадиях формирования нанокompозита PVP с оксидом кремния. При этом Н–связь контролировалась по изменению узкой полосы при $\nu_{\text{OH}} = 3730\text{--}3750\text{ см}^{-1}$ силанолов, свободных от Н–связей. После обработки композита в парах этанола, воды или их смеси (в так называемом псевдожидком состоянии) картина радикально меняется. Набухание PVP ведет к увеличению сегментальной подвижности и миграции молекул с их перераспределением на свободной поверхности кремнезема с образованием на ней мономолекулярной пленки. В результате практически все силаноламы на поверхности кремния оказываются занятыми уже при 20% PVP в композите, а в спектре полностью исчезает узкая полоса свободных силанолов.

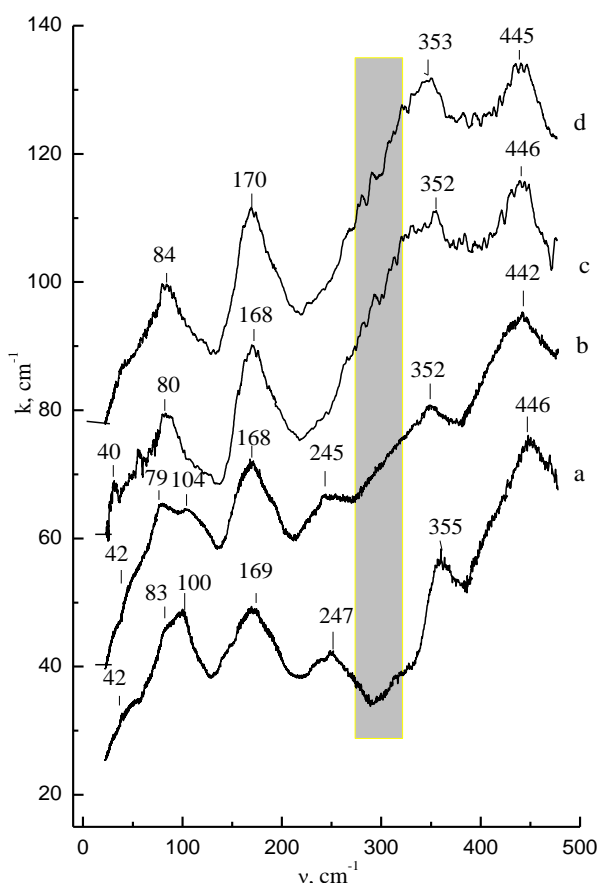


Рис.1. Длинноволновые ИК–спектры чистого PVP (a) и PVP оболочки в PVP/SiO₂ в образцах с $C_{\text{PVP}} = 40\%$ (b), 20% (c) и 20% после отжига при 150⁰C (d). Спектры (b), (c) и (d) сдвинуты относительно спектра (a) вдоль оси ординат

Согласно квантово–химическим расчетам энергия взаимодействия между PVP молекулами равна 7 kJ/mol, а энтальпия Н–связи в PVP + H₂O комплексе порядка 25 kJ/mol, тогда как энергия Н–связи между NC=O

группами PVP и SiOH группами ядра достигает 40–50 kJ/mol [7]. Именно этим объясняется предпочтительность связывания PVP с поверхностью кремнезема. И многократная разница энергий взаимодействия PVP–PVP и PVP–кремнезем может рассматриваться как главная движущая сила образования полимерной пленки на последнем.

Новая информация о межфазных взаимодействиях и динамике в при–поверхностном слое нанокомпозита была получена из длинноволновых ИК–спектров. Эти спектры и результаты их анализа представлены на рис.1 и в таблице. Семь частично перекрывающихся полос поглощения при 42, 83, 100, 170, 247, 355 и 446 см⁻¹ можно видеть в спектре чистого PVP. Их отнесение может быть представлено как следующее. Дублетная полоса при 83 и 100 см⁻¹ относится к заторможенным малоугловым крутильным колебаниям (либрации) повторяющегося звена PVP с основным вкладом пирро–лидинового кольца в это движение. Действительно, для линейных полимеров с углерод–углеродной цепью и полярными боковыми группами (ПС, ПММА, ПМА, ПВА и др.) частоты либрации регистрируются в области 80–100 см⁻¹ [8]. Это отнесение подтверждается расчетом, использующим модель Бро–Дармона, согласно которой частота либрационного движения может быть определена по формуле:

$$v_{\text{либр}} = (\pi c \phi)^{-1} (Q_{\text{либр}} / 2I)^{1/2},$$

где ϕ – угол либрации, Q – потенциальный барьер либрации, равный $E_{\text{кор}}/3$, I – момент инерции мономерного звена, равный $2mR^2/5$ (m и R – молекулярная масса и эквивалентный радиус мономерного звена PVP), а c – скорость света. Для $\phi=12.5^\circ$ и $E_{\text{кор}}= 26$ kJ/mol частота либрации мономерного звена PVP $v_{\text{либр}}= 80$ см⁻¹. Дублетная структура полосы в чистом PVP может быть связана с усложненным конформационным состоянием макромолекул. Полосы при 42 и 170 см⁻¹ могут быть отнесены к крутильным и валентным колебаниям N–связи, которые обычно проявляются в интервале 40–60 и 110–180 см⁻¹, соответственно. Полоса при 247 см⁻¹ может быть отнесена к крутильным скелетным колебаниям, которые проявляются в карбоцепных полимерах в области 200–250 см⁻¹. Тогда как полосы при 355 и 446 см⁻¹ с большой вероятностью могут быть связаны с деформационными колебаниями самих пирролидиновых колец. И наконец, спектральные изменения в области 250–350 см⁻¹ (она на рисунке выделена цветом) следует, исходя из аргументации приведенной ниже, по–видимому, связать с проявлением Льюисовских взаимодействий.

Рис.1 (спектры b, c и d) и таблица иллюстрируют, как изменяется длинноволновый ИК–спектр PVP при переходе PVP в нанодисперсное состояние, т.е. для 1–2 и 2–5 нм толщины полимерного слоя на поверхности кремнезема (образцы 20 PVP/80SiO₂ и 40 PVP/60SiO₂ соответственно). Эти изменения, отражающие динамику, другое

конформационное состояние цепей и межфазные взаимодействия в приповерхностном полимерном слое растут в ряду 40 PVP/60SiO₂ композит, 20 PVP/80SiO₂ композит и композит 20 PVP/80SiO₂, отожженный при 150⁰. Таблица показывает, как изменяются интенсивности полос, характеризующих Н-связывание, и поглощения, характеризующего Льюисовские взаимодействия по отношению к интенсивности полос при 80 и 445 см⁻¹, которая практически не меняется.

Изменение коэффициента поглощения (k) полос, характеризующих межфазные взаимодействия в нанокompозите PVP/диоксида кремния.

Образец	Н-связь <hr/> k ₁₇₀ /k ₈₀	Льюисовские взаимодействия в нанокompозите PVP/SiO ₂ (область ~250–350 см ⁻¹)		
		k ₃₁₈ /k ₈₀	k ₃₅₀ /k ₈₀	k ₃₅₀ /k ₄₄₄
PVP	1.06	0.85	1.15	1.15
40PVP/60SiO ₂	1.14	1.20	1.23	0.82
20PVP/80SiO ₂	1.22	1.50	1.31	0.92
20PVP/80SiO ₂ (отжиг при 150 ⁰)	1.25	1.53	1.35	0.96

В этом ряду дублетная полоса при 83 и 100 см⁻¹ становится одиночной при ~ 80 см⁻¹, а полоса крутильных скелетных колебаний при ~245 см⁻¹ уменьшается по интенсивности вплоть до полного исчезновения, отражая упрощение конформационного состояния большинства PVP сегментов в адсорбированном монослое и преобладание «плоских» растянутых, более связанных цепей. При этом растет число Н-связей между NC=O группами пирролидиновых колец и силанолами оксида кремния, о чем свидетельствует увеличение интенсивности поглощения при ~ 170 см⁻¹, особенно в отожженном при 150⁰С композите.

Другой упомянутый выше эффект, наблюдаемый в длинноволновых ИК-спектрах PVP нанокompозитов, – это появление и рост дополнительного поглощения в области 250–350 см⁻¹, который может быть связан с проявлением «мягких» Льюисовских взаимодействий между поверхностью диоксида кремния и адсорбированными сегментами PVP.

Современная трактовка адсорбции, адгезии и смешивания полимеров с другими материалами (наполнители, пигменты и т.п.) во многом основывается на идеях о кислотно-щелочных взаимодействиях. В частности, такие взаимодействия на границах между оксидами и полярными полимерами обсуждаются в [9; 10], где отмечаются и упрощение конформационного состояния полимерных цепей и переход *trans-gauche* конформаций в *trans-trans* конформации, а PVP рассматривается как сильное Льюисовское основание.

С другой стороны, наночастицы оксида кремния, полученного при высоких температурах, могут содержать наряду с одиночными силаноль-

ными группами также двойные силанолы, проявляющие повышенную кислотность, а также активные центры на поверхности атомов кремния. Также известно, что адсорбция разных полярных органических веществ на частично гидролизованной поверхности кремния осуществляется за счет Льюисовских взаимодействий [11].

И последний аргумент в пользу сделанного отнесения нового поглощения при $\sim 250\text{--}350\text{ см}^{-1}$ к проявлению Льюисовских взаимодействий на поверхности композита PVP/SiO₂. Такие взаимодействия особенно сильны при адсорбции PVP на окислах металла, о чем свидетельствует исследование адсорбции PVP на поверхности оксидов титана, железа и алюминия [12]. Механизм адсорбции во всех случаях контролировался взаимодействием между подложкой и NC=O группами PVP в качестве Льюисовского основания.

Таким образом, можно предположить, что два основных вида межфазных взаимодействий (помимо Лондоновских дисперсионных) проявляются при адсорбции PVP на кремнеземе: (1) единичные или кооперативные Н–связи пирролидиновых колец с поверхностными гидроксильными группами кремния и (2) адсорбция с переносом электрона на Льюисовские кислотные центры. Прямая корреляция таких взаимодействий с конформационным состоянием и динамикой макромолекул в приповерхностном монослое существенна для развития высокопроизводительных полимерных нанокомпозитов, клеев, покрытий и т.п.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jackson C.L., McKenna G.B. // J. Non-Cryst. Solids. 1991. V.131. P. 221.
2. Keddie J.L., Jones R.L., Corey R.A. // Europhys Lett. 1994. V. 27. P. 59.
3. Wallace W.E., Zanten J.H., Wu W.L. // Phys. Rev. E. 1995. V.52. P. R3329.
4. Forrest J.A., Verres K., Stevens J.R. // Phys. Rev. Lett. 1996. V.77. P.3002.
5. Gun`ko V.M., Voronin E.F., Zarko V.I., Goncharuk E.V., Turov V.V. et al. // Colloids Surf. A. 2004. V.233. P. 63.
6. Gun`ko V.M., Voronin E.F., Nosach L.V., Pakhlov E.M., Guzenko N.V. et al. // Adsorp. Sci. Technol. 2006. V.24. P.143.
7. Gun`ko V.M., Voronin E.F., Nosach L.V., Pakhlov E.M., Voronina O.E. et al. //Appl. Surf. Sci. 2006. V. 253. P. 2801.
8. Bershtein V.A., Ryzhov V.A. // Adv. Polym. Sci. 1994. V. 114. P. 43.
9. Chehimi M., Cabet-Deliry E., Azione A., Abel M.L. // Macromol. Symp. 2002. V.178. P. 169.
10. Acid–base Interactions: Relevance to Adhesion Science and Technology. / Ed. by Mittal K.L. Utrecht. 2000. V. 2.
11. Morrow B.A., Cody I.A. // J. Phys. Chem. 1976. V. 80. P. 1995.
12. Pattanaik M., Bhaumik S.K. // Mater. Lett. 2000. V. 44. P. 352.

УДК 539.3+543.42

К.А. Прохоров¹, Ю.В. Завгороднев², С.Н. Чвалун³, Г.Ю. Николаева¹, Е.А. Сагитова¹, П.П. Пашинин¹, С.А. Гордеев⁴

¹Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, г. Москва

²МАТИ – Российский государственный технологический университет им. К.Э. Циолковского, г. Москва

³Научно–исследовательский физико–химический институт им. Л.Я. Карпова

⁴UWI Technology Ltd, Edinburgh, UK

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПИИ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА ОБЛАСТИ ШЕЙКИ В СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОМ ПОЛИЭТИЛЕНЕ

Методом спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) света исследуется структура области шейки в монокристаллических матах сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ). Проводится сравнение с пленками СВМПЭ, полученными прессованием промышленного порошка.

СВМПЭ является интереснейшим объектом для академических и прикладных исследований, так как сверхвысокая молекулярная масса приводит к особым по сравнению с другими марками полиэтилена (ПЭ) механизмам кристаллизации, формирования надмолекулярной структуры и деформации и соответственно свойствам. СВМПЭ обладает исключительно высокой прочностью, химической и температурной стойкостью, низкими коэффициентами трения и истираемостью, является физиологически инертным. В настоящее время СВМПЭ применяется во многих высокотехнологичных производствах, например, таких, как производство протезов и легких высокопрочных волокон. Однако возможности использования СВМПЭ далеко не исчерпаны, а ограничиваются только сложностью его технологической обработки.

Спектроскопия КР — удобный, информативный и неразрушающий метод анализа структуры различных материалов, не требующий подготовки образца. Наиболее важным преимуществом спектроскопии КР при исследовании полимеров является то, что спектры КР содержат информацию о структуре и о кристаллической и аморфной фазах. Кроме того, метод спектроскопии КР позволяет исследовать структуру образца с пространственным разрешением до единиц микрон как по поверхности, так и по глубине.

Спектр КР ПЭ хорошо изучен, практически все линии надежно отнесены [1; 2]. Спектр КР кристаллического ПЭ состоит из линий со смешанной симметрией: $A_g + B_{1g}$ и $B_{2g} + B_{3g}$. Наличие межмолекулярного взаимодействия в элементарной ячейке, содержащей две молекулы, приводит к расщеплению линий в спектре кристаллического ПЭ. При

комнатной температуре это расщепление наблюдается только для дублета линий с частотой 1415 см^{-1} (симметрия A_g) и 1440 см^{-1} (симметрия B_{1g}).

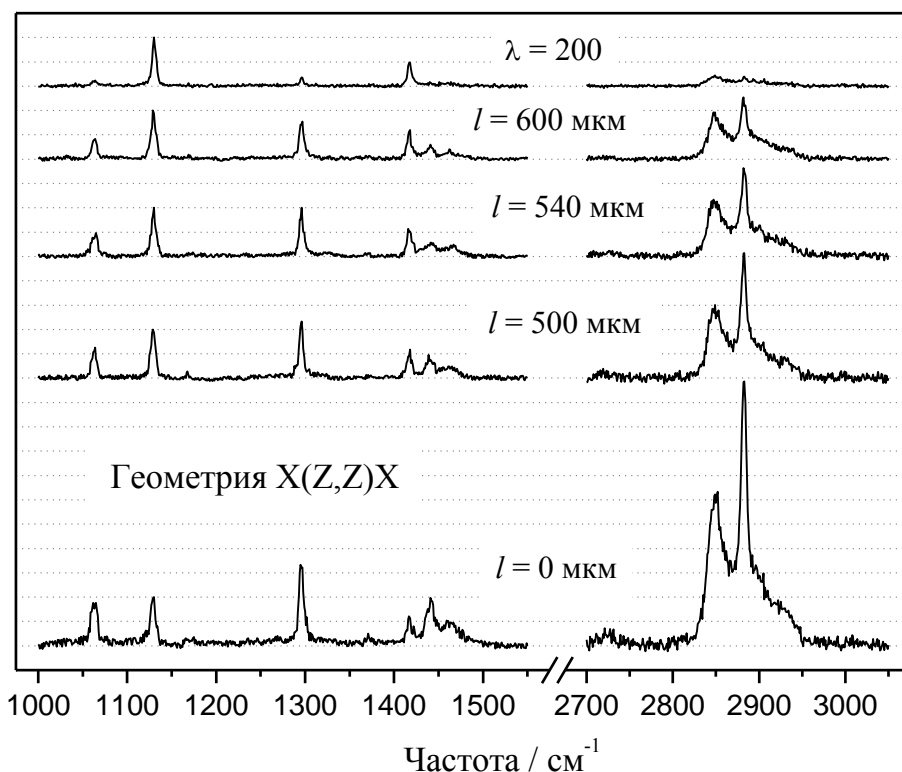


Рис. 1. Спектры КР для пленки монокристалльных матов N 1 в геометрии X(Z,Z)X. Спектры зарегистрированы в области шейки на расстоянии $l=0, 500, 540$ и 600 мкм от изотропной части. Верхний спектр – спектр пленки монокристалльных матов N 1, растянутой до кратности растяжения $\lambda=200$

При одноосной деформации происходит перестройка многоуровневой, многокомпонентной и многофазной структуры ПЭ [3]. Опубликовано большое количество работ, посвященных исследованию механизма неупругой деформации СВМПЭ различными методами (например, [4–15]). Однако за исключением публикаций нашей группы [16; 17], нет работ, в которых проводилось бы исследование методом спектроскопии КР структуры ПЭ в области шейки.

В данной работе методом спектроскопии КР исследуются монокристалльные маты СВМПЭ, представляющие собой стопки складчатых ламелей, однородных по толщине и связанных небольшим количеством проходных цепей [18; 19]. Из-за отсутствия перепутанности цепей в аморфных областях полимера и малого количества физических зацеплений при деформации образца макромолекулы имеют возможность относительно легко выпрямиться и выстроиться в направлении растяжения, что позволяет достичь высоких значений кратности растяжения и модуля упругости. В растянутых монокристалльных матах имеется большое количество выпрямленных проходных цепей, что объясняет их высокие механические свойства [18; 19].

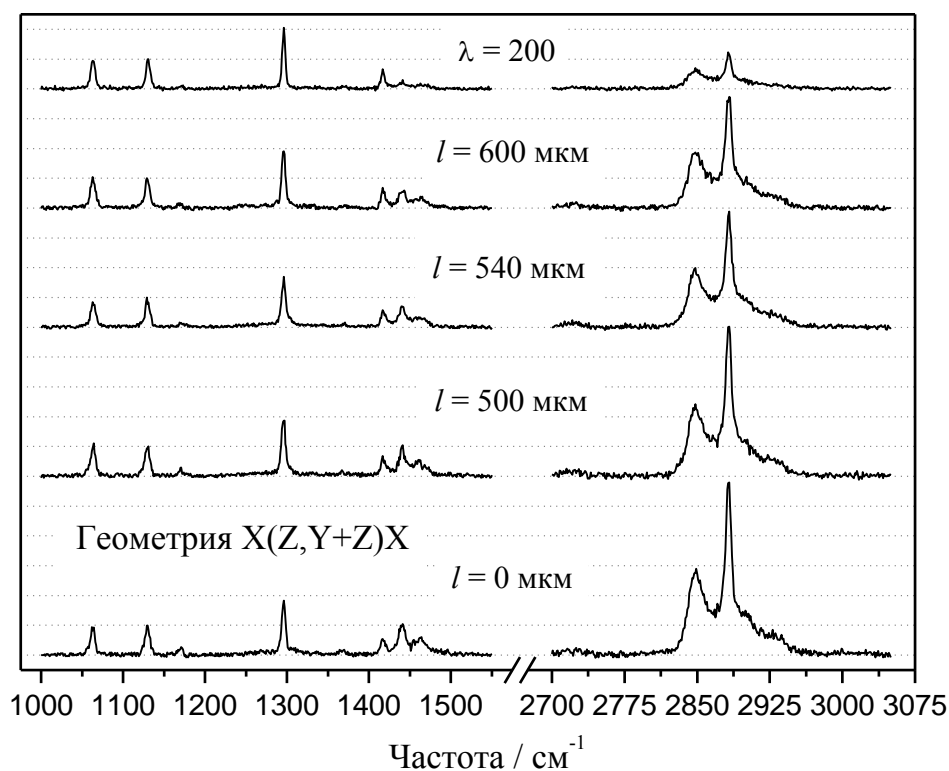


Рис. 2. Спектры КР для пленки монокристалльных матов N 1 в геометрии X(Z,Y+Z)X. Спектры зарегистрированы в области шейки на расстоянии $l=0, 500, 540$ и 600 мкм от изотропной части. Верхний спектр – спектр пленки монокристалльных матов N 1, растянутой до кратности растяжения $\lambda=200$

Результаты для монокристалльных матов сравниваются с данными о механизме деформации пленок СВМПЭ, изготовленных прессованием промышленного порошка [16; 17].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе исследуются две пленки монокристалльных матов СВМПЭ с $M_w=10^6$ г/моль, деформированные до образования шейки. Способ изготовления образцов детально описан в работе [18]. Пленки N 1 и 2 были получены из раствора СВМПЭ в диметилбензоле с концентрацией 0.05 и 0.20 масс.% и деформировались при температурах 130 и 110 °С. Длина области шейки в обеих пленках составляла около 600 мкм.

Для сравнения структуры и механизма деформации образцов СВМПЭ дополнительно исследовалась пленка N 3, полученная прессованием при 200°С промышленного порошка СВМПЭ с $M_w=2.2 \times 10^6$ г/моль и деформированная при 130°С до появления шейки. Длина области шейки в этом образце составляла 150 мкм.

Для регистрации спектров КР использовались Ar⁺-лазер, двойной монохроматор (U1000, Jobin Yvon), микроскоп «Olympus», охлаждаемый ФЭУ, работающий в режиме счета фотонов. Спектры были записаны при рассеянии на 180° со спектральным разрешением 3 см⁻¹ при возбуждении излучением с длиной волны 514.5 нм. Возбуждающее и рассеянное

излучение фокусировалось микрообъективом с увеличением 100 и числовой апертурой 0.95. Мощность на образце составляла около 50 мВт. Диаметр лазерного пучка на образце составлял 10 мкм. Для избежания влияния краевых эффектов лазерный пучок фокусировался на середину образца по ширине пленки. При регистрации спектров в области шейки за расстояние l обозначено расстояние от изотропной части ($l=0$, $\lambda=1$) при сканировании по направлению к ориентированной части. В данной работе исследовались две наиболее информативные области спектра КР ПЭ – от 1000 до 1550 см^{-1} и от 2700 до 3050 см^{-1} .

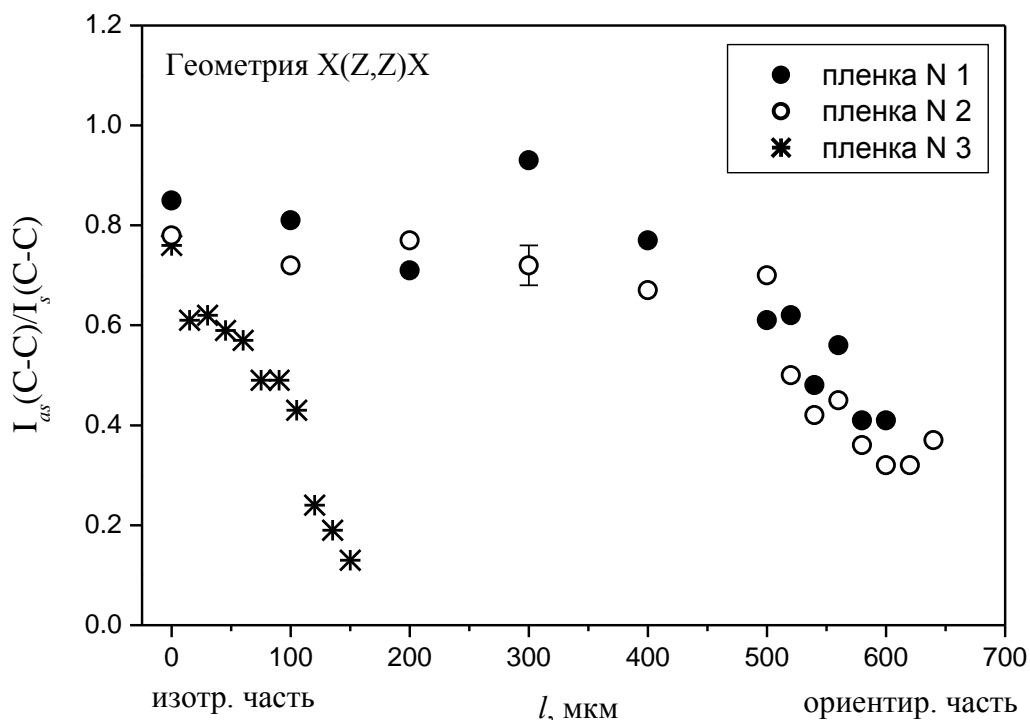


Рис. 3. Отношение $I_{as}(C-C)/I_s(C-C)$ пиковых интенсивностей асимметричного и симметричного валентных колебаний C–C связи в геометрии X(Z,Z)X в области шейки для трех пленок СВМПЭ. l – расстояние от изотропной части ($l=0$) при сканировании по направлению к ориентированной части

Спектры КР регистрировались в двух геометриях рассеяния – X(Z,Z)X и X(Z,Y+Z)X. В данных обозначениях ось X перпендикулярна плоскости пленки, ось Z лежит в плоскости пленки и совпадает с направлением растяжения образца. Для обеих геометрий направление поляризации лазерного излучения было параллельно оси Z, а направления волновых векторов возбуждающего и рассеянного излучения были параллельны оси X. В геометрии X(Z,Z)X направление поляризации рассеянного излучения было параллельно оси Z. Для выделения нужной поляризации рассеянного излучения перед выходной щелью монохроматора ставился поляризатор. При регистрации спектров в геометрии X(Z,Y+Z)X вместо поляризатора ставилась пластинка $\lambda/4$, что позволило минимизировать влияние на интенсивности линий КР

селективности оптических элементов установки по отношению к различным направлениям поляризации рассеянного света.

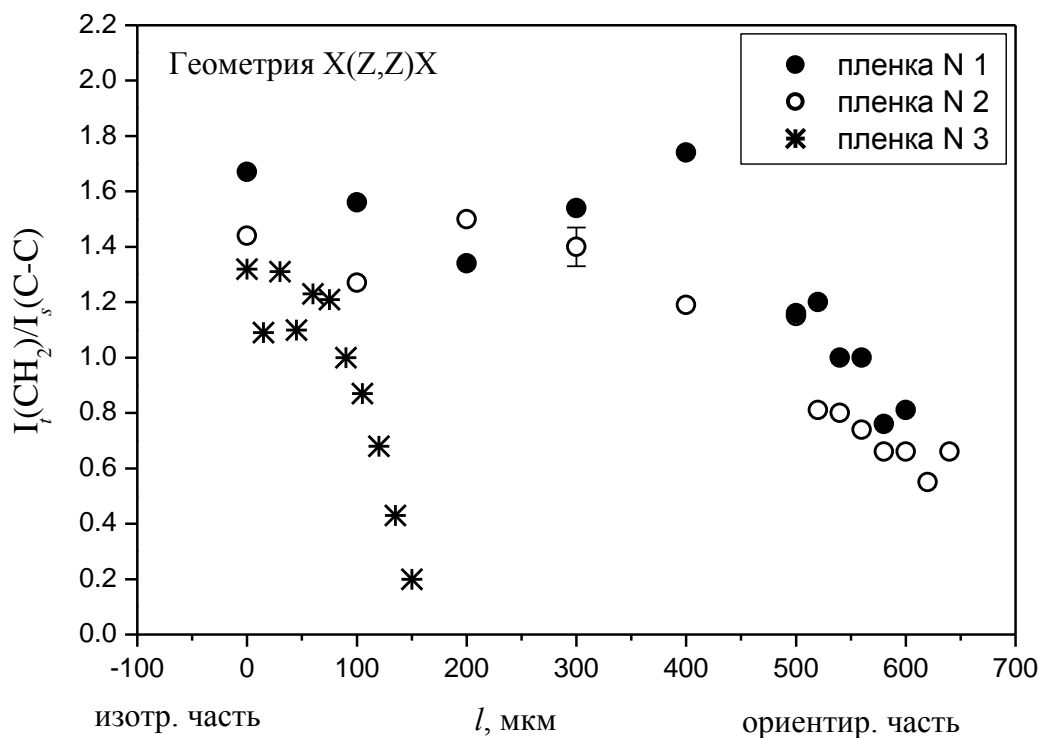


Рис. 4. Отношение $I_l(CH_2)/I_s(C-C)$ пиковых интенсивностей крутильного колебания CH_2 групп и симметричного валентного колебаний $C-C$ связи в геометрии $X(Z,Z)X$ в области шейки для трех пленок СВМПЭ. l – расстояние от изотропной части ($l=0$) при сканировании по направлению к ориентированной части

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Типичные спектры КР для пленки монокристалльных матов N 1, зарегистрированные в области шейки, и спектр этой же пленки, растянутой до кратности растяжения $\lambda=200$, представлены на рис. 1 для геометрии рассеяния $X(Z,Z)X$ и на рис. 2 для геометрии $X(Z,Y+Z)X$. Интенсивность всех линий нормирована на пиковую интенсивность линии с максимумом 1130 см^{-1} . Эта линия была выбрана для нормировки, так как ее интенсивность мало меняется в обеих геометриях рассеяния при увеличении расстояния l .

Изменения интенсивностей линий КР для пленок N 2 и 3 с увеличением расстояния l аналогичны изменениям в спектре пленки N 1. В соответствии с теорией в геометрии $X(Z,Z)X$ в случае изотропной ориентации макромолекул могут проявляться все линии КР ПЭ, т.е. линии симметрии A_g , B_{1g} , B_{2g} и B_{3g} . Когда оси всех макромолекул ПЭ ориентированы вдоль направления растяжения (оси Z), в этой геометрии могут проявляться только линии с ненулевой компонентой α_{cc} тензора производной поляризуемости (где ось c параллельна оси макромолекулы в *транс*-конформации в кристаллической или аморфной фазе). То есть могут проявляться только линии симметрии A_g , а интенсивность линий

симметрии V_{1g} , V_{2g} и V_{3g} должна быть равна нулю. Таким образом, простое сравнение интенсивностей линий смешанной симметрии $V_{2g}+V_{3g}$ и A_g+V_{1g} в геометрии рассеяния $X(Z,Z)X$ позволяет оценить степень ориентации макромолекул ПЭ. В геометрии рассеяния $X(Z,Y+Z)X$ в случае изотропной молекулярной ориентации разрешены все линии КР ПЭ, а в случае ориентации всех цепей вдоль оси Z должны наблюдаться линии симметрии A_g , V_{2g} и V_{3g} . Регистрация спектров в геометрии $X(Z,Y+Z)X$ производилась для того, чтобы убедиться, что изменения в интенсивностях линий в геометрии $X(Z,Z)X$ вызваны изменением молекулярной ориентации, а не какими-то другими структурными изменениями в ПЭ.

Как видно на рис. 1, в геометрии $X(Z,Z)X$ при увеличении расстояния l или кратности растяжения λ наблюдается уменьшение интенсивностей линий с максимумами 1062, 1295, 1440, 2848 и 2882 см^{-1} по сравнению с интенсивностями линий с максимумами 1130 и 1415 см^{-1} . В геометрии рассеяния $X(Z,Y+Z)X$ наблюдается уменьшение интенсивности линий с максимумами 1440, 2848 и 2882 см^{-1} .

Линия с максимумом 1130 см^{-1} отвечает симметричному валентному колебанию С–С связи в *транс*-конформерах, локализованных в кристаллических и аморфных областях, и имеет симметрию A_g+V_{1g} , а линия с максимумом 1415 см^{-1} – веерным колебаниям CH_2 групп в кристаллической фазе ПЭ и имеет симметрию A_g . Таким образом, эти линии разрешены в двух используемых геометриях при любой степени одноосной ориентации макромолекул.

Линия с максимумом 1062 см^{-1} отвечает асимметричному валентному колебанию С–С связи, а линия с максимумом 1295 см^{-1} – крутильному колебанию CH_2 групп. Обе линии относятся к колебаниям *транс*-конформеров, локализованных в кристаллических и аморфных областях, и имеют симметрию $V_{2g}+V_{3g}$. Эти линии разрешены в обеих геометриях рассеяния при изотропной ориентации макромолекул. В случае идеальной одноосной ориентации цепей вдоль направления растяжения линии 1062 и 1295 см^{-1} запрещены в геометрии рассеяния $X(Z,Z)X$ и разрешены в геометрии $X(Z,Y+Z)X$.

Из рис. 1 видно, что в геометрии $X(Z,Z)X$ интенсивность линий с максимумами 1062 и 1295 см^{-1} заметно уменьшается в области шейки и эта закономерность сохраняется для образца с кратностью растяжения $\lambda=200$. На рис. 3 и 4 приведены зависимости от расстояния l отношений пиковых интенсивностей $I_{as}(C-C)/I_s(C-C)$ линий 1062 и 1130 см^{-1} и $I_t(\text{CH}_2)/I_s(C-C)$ линий 1295 и 1130 см^{-1} в геометрии $X(Z,Z)X$ в области шейки для трех исследуемых пленок СВМПЭ. Небольшая немонотонность в изменении отношений интенсивностей, по-видимому, связана с пространственной неоднородностью этой области.

Интенсивность линий 1062 и 1295 см^{-1} уменьшается значительно быстрее для пленки N 3 по сравнению с пленками N 1 и 2. Этот факт объясняется не только меньшей длиной области шейки для пленки N 3 (150 мкм) по сравнению с двумя пленками монокристалльных матов (600 мкм). Минимальные значения отношений $I_{as}(\text{C}-\text{C})/I_s(\text{C}-\text{C})$ и $I_t(\text{CH}_2)/I_s(\text{C}-\text{C})$ для монокристалльных матов более чем в 2.5 раза превышают минимальные значения этих отношений для пленки N 3. В геометрии X(Z, Y+Z)X (рис. 2) интенсивность линий 1062 и 1295 см^{-1} с увеличением l меняется незначительно.

Линии с максимумами 2848 и 2882 см^{-1} отвечают соответственно симметричному валентному колебанию CH_2 групп симметрии A_g и асимметричному валентному колебанию CH_2 групп симметрии B_{1g} [20]. На частоте около 1440 см^{-1} проявляется вторая компонента дублета веерных колебаний CH_2 групп, находящихся в кристаллической фазе ПЭ, симметрии B_{1g} . Как и следовало ожидать, в соответствии со свойствами симметрии при увеличении l интенсивность линий симметрии B_{1g} уменьшается заметно быстрее в геометрии X(Z, Z)X по сравнению с геометрией X(Z, Y+Z)X. Так как интенсивность линии с максимумом 2848 см^{-1} симметрии A_g также заметно уменьшается при увеличении l , то для этой линии компонента α_{cc} тензора производной поляризуемости должна быть значительно меньше двух других компонент. Этот вывод подтверждается результатами работ [21; 22].

Таким образом, методом спектроскопии КР показано, что степень одноосной ориентации молекул в области шейки в двух пленках монокристалльных матов ниже, чем для пленки, полученной прессованием промышленного порошка. При этом длина области шейки в пленках монокристалльных матов в четыре раза превышает длину области шейки в пленке, полученной прессованием промышленного порошка. Степень ориентации молекул в конце области шейки для пленки монокристалльных матов, полученной из раствора СВМПЭ с концентрацией 0.20 масс.%, немного выше, чем для пленки, полученной из раствора СВМПЭ с концентрацией 0.05 масс.%.

Такое отличие в деформационном поведении, по-видимому, может быть объяснено различиями в структуре этих образцов. В пленках, полученных прессованием промышленного порошка, сверхвысокая молекулярная масса приводит к возникновению большого числа молекулярных зацеплений и перепутанности цепей в аморфных областях, что препятствует разворачиванию складок цепей при одноосной деформации и ограничивает кратность растяжения. В монокристалльных матах практически отсутствуют физические зацепления и перепутанность цепей. Поэтому при растяжении складки цепей в кристаллитах исходной пленки в значительной степени разворачиваются, как предполагалось в

модели Кобаяси [19]. Таким образом, более низкая степень ориентации макромолекул монокристалльных матов в области шейки по сравнению с пленкой, полученной прессованием промышленного порошка, может быть объяснена преобладанием процесса разворачивания складок цепей кристаллитов над процессом ориентирования макромолекул за счет согласованной перестройки структуры кристаллической и аморфной фаз, происходящей при участии проходных цепей.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (код проекта 11-02-01097а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kurelec L., Rastogi S., Meier R.J., Lemstra P.J. // *Macromolecules*. 2000. V. 33, № 15. P. 5593.
2. Gall M.J., Hendra P.J., Peacock C.J., Cudby M.E.A., Willis H.A. // *Spectrochim. Acta*. 1972. V. 28A, № 8. P. 1485.
3. Олейник Э.Ф. // *Высокомолек. соед.* 2003. Т. 45С, № 1. С. 17.
4. Kestenbach H.-J., Petermann J. // *Polymer*. 1994. V. 35, № 24. P. 5217.
5. Anandakumaran K., Roy S.K., Manley R.St.J. // *Macromolecules*. 1988. V. 21, № 6. P. 1746.
6. Van Aerle N.A.J.M., Braam A.W.M. // *J. Mater. Sci.* 1988. V. 23, № 12. P. 4429.
7. Sajkiewicz P., Wasiak A. // *Colloid Polym. Sci.* 1999. V. 277, № 7. P. 646.
8. Wasiak A., Sajkiewicz P. // *J. Mater. Sci.* 1993. V. 28, № 23. P. 6409.
9. Fagnano C., Rossi M., Porter R.S., Ottani S. // *Polymer*. 2001. V. 42, № 13. P. 5871.
10. Gao P., Mackley M.R., Nicholson T.M. // *Polymer*. 1990. V. 31, № 2. P. 237.
11. Ogita T., Suzuki N., Kawahara Y., Matsuo M. // *Polymer*. 1992. V. 33, № 4. P. 698.
12. Чвалун С.Н., Пошастенкова А.Б., Бакеев Н.Ф. // *Высокомолек. соед.* 1992. Т. 34, № 2. С. 161.
13. Пахомов П.М., Хижняк С.Д., Голикова А.Ю., Галицын В.П. // *Физика твердого тела*. 2005. Т. 47, № 6. С. 994.
14. Pakhomov P.M., Khizhnyak S., Reuter H., Galitsyn V., Tshmel A. // *Polymer*. 2003. Т. 44, № 16. С. 4651.
15. Pakhomov P., Khizhnyak S., Galitsyn V., Rogova E., Hartmann B., Tshmel A. // *Macromol. Symp.* 2011. Т. 305. С. 63.
16. Гордеев С.А., Николаева Г.Ю., Прохоров К.А. // *Высокомолек. соед.* 1996. Т. 38А, № 5. С. 820.
17. Gordeyev S.A., Nikolaeva G.Yu., Prokhorov K.A. // *Laser Phys.* 1996. V. 6, № 1. P. 121.
18. Константинопольская М.Б., Чвалун С.Н., Селихова В.И., Озерин А.Н., Зубов Ю.А., Бакеев Н.Ф. // *Высокомолек. соед.* 1985. Т. 27Б, № 7. С. 538.
19. Зубов Ю.А., Чвалун С.Н., Селихова В.И., Константинопольская М.Б., Бакеев Н.Ф. // *Журнал физической химии*. 1988. Т. 62, № 10. С. 2815.
20. Abbate S., Zerbi G., Wunder S.L. // *J. Phys. Chem.* 1982. V. 86, № 16. P. 3140.
21. Prokhorov K.A., Nikolaeva G.Yu., Gordeyev S.A., Pashinin P.P., Nikolaev D.P. // *Laser Phys.* 2001. V. 11, № 1. P. 86.
22. Nikolaeva G.Yu., Semenova L.E., Prokhorov K.A., Gordeyev S.A. // *Laser Phys.* 1997. V. 7, № 2. P.403.

К.А. Прохоров¹, Е.А. Сагитова¹, Г.Ю. Николаева¹, П.П. Пашинин¹,
Л.А. Новокшонова², П.Н. Бревнов², Г.Р. Юхаева², А.А. Аверин³

¹ Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, г. Москва

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

³ Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва

ВОЗМОЖНОСТИ СПЕКТРОСКОПИИ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА ПО ИССЛЕДОВАНИЮ СТРУКТУРЫ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА И НАНОГРАФИТА

Впервые представлены результаты исследования структуры нанокomпозитов на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) и нанопластин графита (НПГ) методом спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) света.

Интерес к разработке полимерных композитов с нанопластинами графита обусловлен перспективой существенного повышения жесткости полимера и придания полимерным материалам новых функциональных свойств. Так как физические свойства любого полимерного композита зависят от большого количества характеристик (фазовый состав и конформационный порядок макромолекул полимерной матрицы, содержание, анизотропия формы, степень диспергирования наполнителя и т.д.), то одним из важных этапов при разработке нового материала является всестороннее изучение его структуры. Спектроскопия КР света широко применяется для изучения фазового и конформационного составов чистого полиэтилена (ПЭ), а также является эффективным методом при анализе структуры различных форм углерода (графена, нанотрубок, нанографита, и т.п.) [1–5]. Вместе с тем она сравнительно редко используется для анализа структуры полимерных нанокomпозитов с нанографитом и графеном, что, по-видимому, связано с тем, что эти материалы синтезированы недавно.

В данной работе впервые представлены результаты исследования структуры нанокomпозитов СВМПЭ/НПГ методом спектроскопии КР света. При этом особое внимание уделяется анализу влияния условий регистрации спектров на возможности по диагностике структурных особенностей материала. Необходимость подобного анализа обусловлена тем, что положения максимумов линий КР в спектрах углеродных материалов и, как следствие, вид спектров КР полимерных композитов с графитовыми наполнителями могут зависеть от длины волны возбуждения. Кроме того, исследования углеродных материалов методами КР–спектроскопии в основном проводят с использованием микроскопов и объективов с большим увеличением, которые собирают сигнал с площади

образца порядка нескольких десятков микрон. Этот способ регистрации спектров позволяет получить важную информацию о локальной структуре образца, особенно в случае наличия пространственных микронеоднородностей и представляет интерес для широкого круга задач. Тем не менее если требуется определить усредненные по всему объему структурные характеристики материала, то данные, получаемые из спектров КР, зарегистрированных с использованием объективов с большим увеличением, могут оказаться недостоверными из-за сильного влияния микроструктуры на вид спектров КР. Ввиду этого бывает целесообразно собирать сигнал КР с большой площади поверхности композитного материала.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Композиты СВМПЭ/НПГ с содержаниями НПГ 2.6, 3.7 и 7.7 масс.% были синтезированы методом полимеризации *in situ*. Степень кристалличности ПЭ матрицы в композитах по данным дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) составляла около 60%, по данным рентгеноструктурного анализа (РСА) — около 80%.

Нанопластины графита получали путем терморасширения окисленного графита при температуре 500°C с последующей ультразвуковой обработкой в водно-спиртовой (50/50%) смеси. Полученные НПГ имели удельную поверхность 25.6 м²/г, толщина нанопластин (L₀₀₂) по данным РСА составляла 21 нм, продольные размеры по данным электронной микроскопии составляли 1–10 мкм.

Для КР-исследований образцы композитов и НПГ были спрессованы в таблетки методом холодного прессования при давлении 100 МПа и T=20°C. Спектры КР были зарегистрированы в двух режимах: в макрорежиме (диаметр лазерного пятна на образце составлял около 1 мм) и микрорежиме (диаметр лазерного пятна составлял около 30 мкм). Спектры в макрорежиме были зарегистрированы на спектрометре Jobin Yvon U1000 со спектральным разрешением 6 см⁻¹. В качестве источника возбуждающего излучения использовался аргон-криптоновый лазер с длиной волны излучения 488 нм, угол падения возбуждающего излучения на образец составлял 45°, угол между падающим и рассеянным излучением составлял 90°. Для подавления в спектре КР разрядных линий лазера, находящихся в одном диапазоне с линиями исследуемых образцов, использовался интерференционный светофильтр. Для регистрации спектров КР в микрорежиме был использован спектрометр Senterra фирмы «Bruker», оборудованный микроскопом с 20x объективом. Для возбуждения спектров использовались лазеры с длинами волн излучения 532 и 785 нм. Спектральное разрешение составляло 4 см⁻¹.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

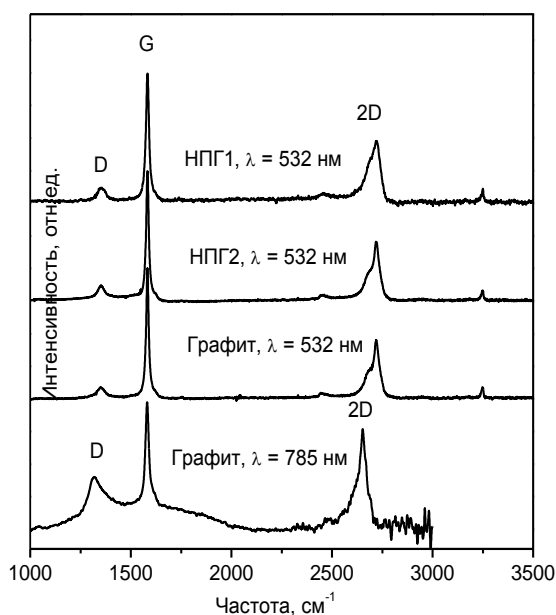


Рис. 1. Спектры КР НПГ и графита при возбуждении $\lambda = 532$ и 785 нм

Полоса G всегда присутствует в спектрах графитовых материалов и соответствует колебанию симметрии E_{2g} в sp^2 C=C связи [2–4].

В исследованных образцах НПГ полоса G имела частоту 1583 см^{-1} при возбуждении $\lambda=532$ нм и частоту 1580 см^{-1} при возбуждении $\lambda=785$ нм. Хотя этот сдвиг сравним с величиной спектрального разрешения, однако он превосходит ошибку определения частоты на спектрометре. Результат говорит о том, что положение полосы G может зависеть от длины волны возбуждения, что наблюдали и другие авторы [3].

Полоса D обусловлена конечными поперечными размерами кристаллитов графита. Она появляется в спектрах микрокристаллического графита и графена, но не наблюдается в монокристалле графита. Отношение I_D/I_G интенсивностей полос D и G обратно пропорционально размеру L_a и может быть использовано для его оценки [4].

Для НПГ1, НПГ2 и графита при возбуждении излучением с $\lambda=532$ нм положение максимума полосы D наблюдалось на частоте 1352 см^{-1} , ее ширина на половине высоты составила $40\text{--}43 \text{ см}^{-1}$. Мы оценили один из поперечных размеров L_a для графита и двух участков НПГ, используя соотношение (1), предложенное в работе [3; 4]:

$$I_D/I_G = [2.4 \times 10^{-10} \times \lambda^4]/L_a. \quad (1)$$

В формуле (1) длина волны λ и размер L_a пластин НПГ измеряются в нанометрах. Для исследованных графита и НПГ размер L_a оказался равным 240 и 160 нм.

В спектрах графита, зарегистрированных при возбуждении излучением с $\lambda=785$ нм, положение максимума полосы D наблюдалось на частоте 1318 см^{-1} .

В соответствии с результатами работ [2–4] при уменьшении длины волны возбуждения положение максимума полосы D смещается в сторону больших частот. И наоборот, при увеличении длины волны возбуждения частота полосы D уменьшается. Спектр КР ПЭ содержит полосу $\tau(\text{CH}_2)$ на частоте 1295 см^{-1} , которая используется для количественного анализа фазового состава и конформационного порядка молекул ПЭ. Если необходим такой анализ композитов ПЭ/графитовый материал, то длина волны 785 нм не подходит для возбуждения спектра КР из-за перекрытия $\tau(\text{CH}_2)$ и D полос. Тем не менее эта длина волны может быть полезна при анализе степени разделения графитовых материалов в полимерной матрице. Этот анализ основывается на том, что основные спектральные характеристики 2D полосы чувствительны к количеству графеновых слоев. При возбуждении спектров КР графита излучением с $\lambda=785 \text{ нм}$ полоса 2D наблюдалась на частоте 2653 см^{-1} и не перекрывалась с линиями КР ПЭ. Однако недостаточная чувствительность используемого спектрометра в ИК-области не позволила нам зафиксировать спектры КР композитов СВМПЭ/НПГ удовлетворительного качества для частот свыше 2740 см^{-1} .

Для образцов НПГ мы обнаружили, что спектры, зарегистрированные для различных точек образца (спектры НПГ1 и НПГ2), различаются формой полосы 2D. Это указывает на неоднородность структуры наполнителя по толщине графитовых пластин. Форма 2D полосы в НПГ2 и графите оказалась полностью идентичной и характерной для монокристалла графита или кристаллитов графита с большим количеством (80–96) графеновых слоев [3]. А именно при декомпозиции этой полосы с использованием двух лоренцовских контуров была выделена линия 2D₁ с частотой 2862 см^{-1} и линия 2D₂ с частотой 2721 см^{-1} . С другой стороны, при декомпозиции 2D полосы в спектре НПГ1 линия 2D₁ обнаруживается на частоте 2689 см^{-1} , что свидетельствует об уменьшении количества углеродных слоев в НПГ1 по сравнению с НПГ2 [3].

На рис. 2 и 3 показаны зарегистрированные в макро- и микрорежимах спектры КР композитов СВМПЭ/НПГ с содержанием НПГ 2.6, 3.7 и 7.7 масс.%. Для сравнения на рис. 2 показан также спектр КР чистого СВМПЭ. Для возбуждения спектров в макро-режиме (рис. 2) и микро-режиме (рис. 3) использовались соответственно длины волн 488 и 532 нм . Мы обнаружили, что в спектрах, зарегистрированных в макро-режиме, присутствует дополнительная линия с максимумом около 1550 см^{-1} . В работе [3] подобная линия наблюдалась в спектрах высокоориентированного графита и была отнесена к колебаниям кислородсодержащих групп, образующихся в процессе изготовления образца. По-видимому, эта линия не появляется в спектрах, зарегистрированных в микро-режиме, из-за низкой концентрации кислородсодержащих групп в объеме детектирования.

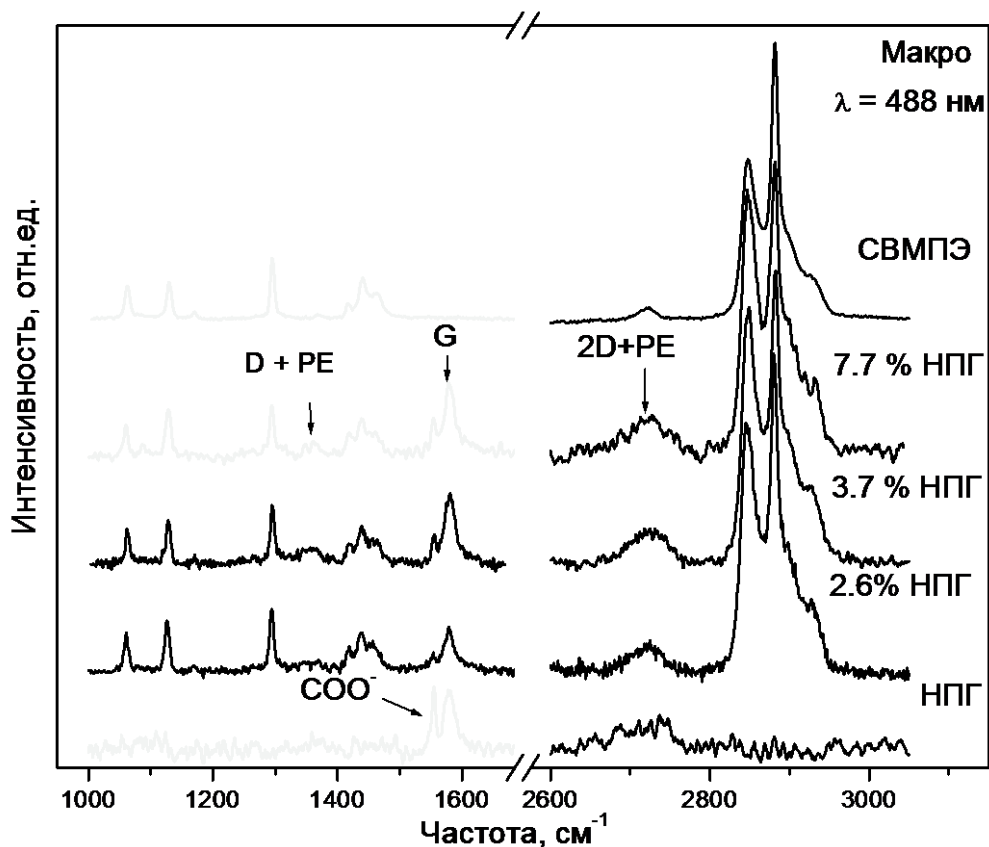


Рис. 2. Спектры КР композитов СВМПЭ/НПГ с различным содержанием НПГ, СВМПЭ (верхний спектр) и НПГ (нижний спектр), зарегистрированные в макрорежиме при возбуждении излучением с $\lambda = 488$ нм

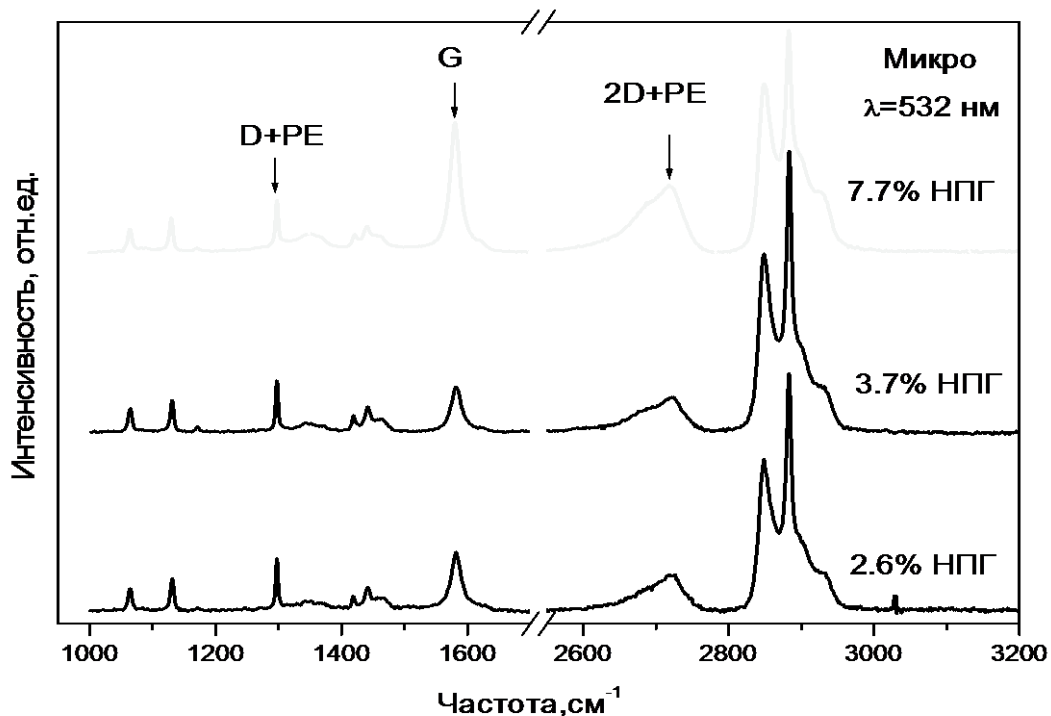


Рис. 3. Спектры КР композитов СВМПЭ/НПГ с различным содержанием НПГ, зарегистрированные в микрорежиме при возбуждении излучением с $\lambda = 532$ нм

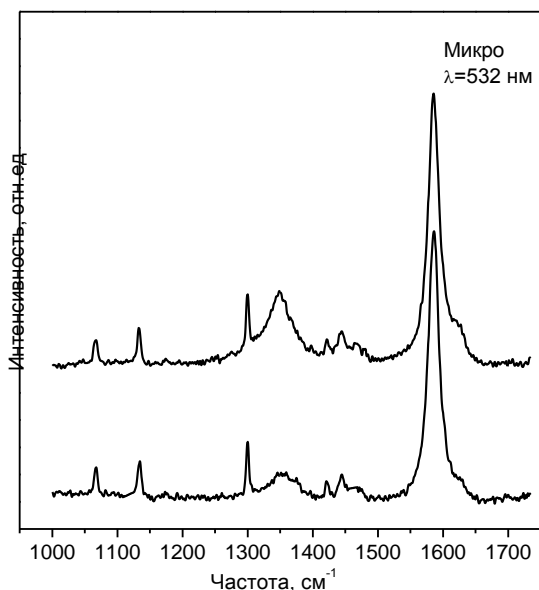


Рис. 4. Спектры КР СВМПЭ/НПГ с содержанием НПГ 7.7 масс %, зарегистрированные в микрорежиме для двух различных точек образца

спектры СВМПЭ/НПГ не обладают подобным недостатком, и их характеристики не зависят от места сбора сигнала с образца.

В табл. 1 для изученных композитов приведено содержание орторомбической кристаллической фазы $\alpha_{кр-ПЭ}$ ПЭ матрицы (степени кристалличности), рассчитанное по спектрам КР, зарегистрированным как в микро-, так и макрорежимах. Для случая микрорежима даны значения $\alpha_{кр-ПЭ}$ для различных точек сбора спектров КР на образце. В случае макрорежима значение $\alpha_{кр-ПЭ}$ оказалось одинаковым для всех опытов.

Таблица 1. Значения степени кристалличности ПЭ-матрицы $\alpha_{кр-ПЭ}$ в композитах СВМПЭ/НПГ по данным спектроскопии КР

Содержание НПГ в СВМПЭ/НПГ, масс. %	$\alpha_{кр-ПЭ}$, % (микрорежим)			$\alpha_{кр-ПЭ}$, % (макрорежим)
	опыт 1	опыт 2	опыт 3	
2.6	47	60	82	50
3.7	35	67	72	50
7.7	53	60	70	55

Значения $\alpha_{кр-ПЭ}$ вычислялись по методу, предложенному в работе [4] для чистого ПЭ, из соотношения

$$\alpha_{кр-ПЭ} = \frac{I_{1415}}{\gamma(I_{1295} + I_{1305})}, \quad (2),$$

где $\gamma = 0.43$ — нормировочный коэффициент, зависящий от условий записи неполяризованного спектра КР [5], I_{1295} , I_{1305} и I_{1415} — интегральные интенсивности линий КР ПЭ с максимумами 1295, 1305 и 1415 см^{-1} .

Как видно из табл. 1, для нанокompозитов СВМПЭ/НПГ характерны сильные микронеоднородности в фазовом составе ПЭ матрицы. Однако подобные локальные неоднородности практически не влияют на спектр КР

На рис. 4 показаны зарегистрированные в микрорежиме для двух различных точек образца спектры КР композита СВМПЭ/НПГ с содержанием наполнителя 7.7 масс. %, длина волны возбуждения $\lambda = 532$ нм. На примере этих спектров (рис. 3 и 4) видно, что зарегистрированные в микрорежиме спектры КР композитов СВМПЭ/НПГ меняются в зависимости от локальной структуры образца при изменении положения лазерного пятна. Мы обнаружили, что зарегистрированные в макрорежиме

при увеличении площади сбора сигнала до величин, типичных для регистрации спектров в макрорежиме.

В работе были исследованы спектры КР нанокomпозитов СВМПЭ/НПГ с содержаниями наполнителя — графита, равными 2.6, 3.7 и 7.7 масс.%, а также спектры самого наполнителя. Проанализировано влияние условий регистрации спектров КР на рассчитываемые структурные характеристики композитов СВМПЭ/НПГ.

Использование микрорежима позволило обнаружить значительные локальные микронеоднородности как в размерах пластин наполнителя, так и в фазовом составе полимерной матрицы. При использовании макрорежима спектры КР и рассчитанные по ним структурные характеристики композитов совпадали.

В зарегистрированных в макрорежиме спектрах КР нанокomпозитов и графита зафиксирована дополнительная линия на частоте около 1550 см^{-1} . Эта линия была отнесена к колебаниям кислородосодержащих групп, образующихся в процессе изготовления графита.

Для композитов обнаружено хорошее совпадение между значениями степени кристалличности ПЭ матрицы, вычисленных нами из зарегистрированных в макрорежиме спектров КР и термограмм ДСК.

Таким образом, при длине волне возбуждения в диапазоне 488 – 514 нм и регистрации спектров КР в макрорежиме КР–метод анализа фазового состава чистого ПЭ может быть использован для определения степени кристалличности полимерной матрицы в композитах СВМПЭ/графит.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (N 12–02–00238–а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Strobl G.R., W. Hagedorn W. // J. Polym. Sci.: Polym. Phys. 1978. V. 16. P. 1181.
2. Das A., Chakraborty B., Sood A.K. // Bull. Mater. Sci.: Indian Academy of Sciences Ed. V. 31. N. 3. P. 579.
3. Wang Y., Alsmeyer D.C., McCreery R.L. // Chem. Mater. 1990. V. 2. P. 557.
4. Cançado, L. G. // Raman spectroscopy of nanographite, Ph. D. Thesis, Universidade Federal de Minas Gerais, 2006.
5. Прохоров К.А., Сагитова Е.А., Николаева Г.Ю., Козлов Д.Н., Антипов Е.М., Герасин В.А., Гусева М.А. // Физико–химия полимеров: Синтез, свойства и применение. Тверь, 2004. Вып. 10. С. 22.

А.В. Подшивалов¹, С.В. Бронников², Т. Gerard³, Т.В. Будтова³

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

² Институт высокомолекулярных соединений РАН, г. Санкт–Петербург

³ Mines ParisTech, Centre de Mise en Forme des Matériaux (CEMEF), Sophia Antipolis, France

МОРФОЛОГИЯ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СМЕСИ ПОЛИЛАКТИД–СОПОЛИМЕР ПОЛИОКСИКИСЛОТ

Методом статистического анализа и последующего аналитического описания электронных микрофотографий изучена морфология смеси биоразлагаемых полимеров полилактид/сополимер оксикислот, а также механические свойства смеси при растяжении. Показано влияние состава смеси и диаметра частиц минорной фазы на механические свойства смеси.

В настоящее время большой научный интерес вызывают биоразлагаемые полимеры, получаемые из возобновляемых природных ресурсов. Одним из представителей этого класса полимеров является полилактид (ПЛА), получаемый полимеризацией молочной кислоты. Главным недостатком ПЛА при производстве конструкционных материалов и упаковочной продукции является его достаточно быстрая деградация в условиях окружающей среды, при которой ухудшаются его механические показатели и снижается срок эксплуатации изделия [1]. По этой причине ПЛА часто используют в смеси с другими полимерами, особенно с армирующими и замедляющими его старение [2, 3].

Цель настоящей работы – получение и изучение морфологии и механических свойств смеси ПЛА с биоразлагаемым сополимером оксимасляной и оксивалериановой кислот (ПОМВ), синтезируемым микроорганизмами и обладающим большей устойчивостью к старению, чем ПЛА.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ПЛА (марка 3051D, производитель «NatureWorks») и ПОМВ (марка Enmat Y1000P, производитель «Tianan») были предоставлены для исследований компанией «Natureplast», Франция. Смеси ПЛА/ПОМВ с различным содержанием компонентов были приготовлены путем перемешивания расплава в смесителе периодического действия «Haake Rheomix 600» при температуре смешения 165°C и скорости перемешивания 60 об/мин в течение 6 мин в соответствии с методикой, описанной в [3].

Полученные смеси охлаждали до комнатной температуры и получали из них гранулы, используя гранулятор «Hellweg M 50/80». Гранулы охлаждали в жидком азоте, раскалывали и исследовали золото–палладиевые реплики сколов с использованием сканирующего электронного микроскопа ZEISS SUPRA 40 FEG–SEM (Carl Zeiss,

Германия). Полученные электронные микрофотографии реплик анализировали статистически с использованием программного обеспечения UTHSCSA ImageTool 3.0, в результате чего были получены гистограммы размеров частиц минорной фазы. Затем гистограммы описывали с использованием алгоритма, построенного на основании уравнений модели агрегации [4], выведенной в рамках термодинамики необратимых процессов.

Согласно модели статистическое распределение размера частиц минорной фазы $h(s)$ имеет вид [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 -том ансамбле, Δu_{0i} – энергия агрегации i -того ансамбля, T – абсолютная температура, N – количество статистических ансамблей, i – номер статистического ансамбля.

Использование уравнения (1) позволяет определить средний размер частиц минорной фазы $\langle s_i \rangle$ как нормированное математическое ожидание Ms_i :

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

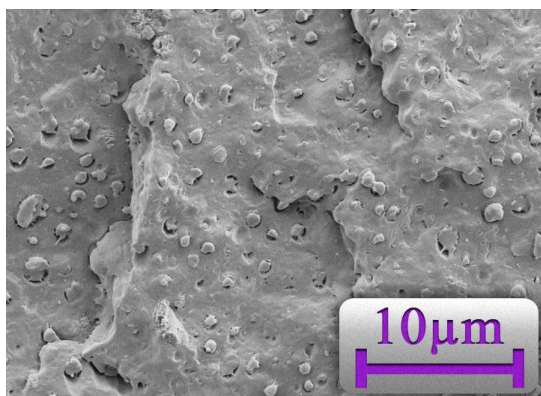
Принимая во внимание круговую форму проекции частиц минорной фазы на плоскость микрофотографии, можно определить средний диаметр микрокапсул $\langle d_i \rangle$ по уравнению

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

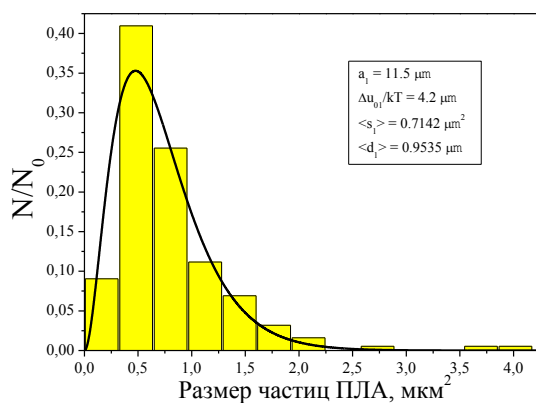
Механические свойства смеси определяли с использованием разрывной машины фирмы «Erichsen» на образцах, отлитых с помощью литьевой машины «Naake Mini Jet II» в соответствии со стандартом ISO 527–2 1BA при скорости растяжения 5 мм/мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

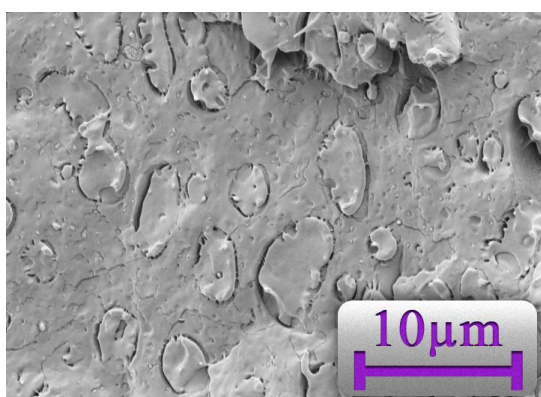
На рис. 1 представлены электронные микрофотографии реплик смеси ПЛА/ПОМВ различного состава, где минорным компонентом является ПЛА, и соответствующие им статистические распределения размера частиц минорной фазы, описанные с использованием уравнения (1). Из рис. 1, а и 1, б видно, что смешиваемые полимеры являются несовместимыми и частицы минорного компонента хорошо различимы.



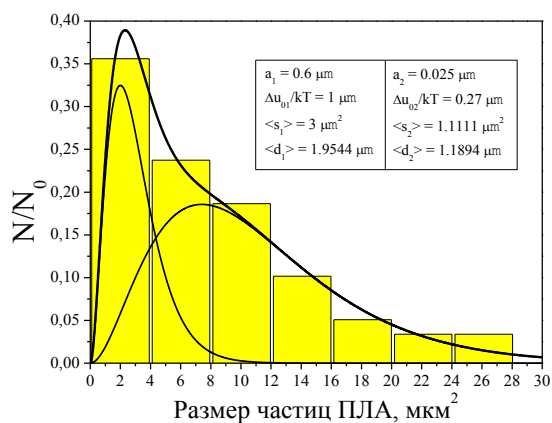
а)



в)



б)



г)

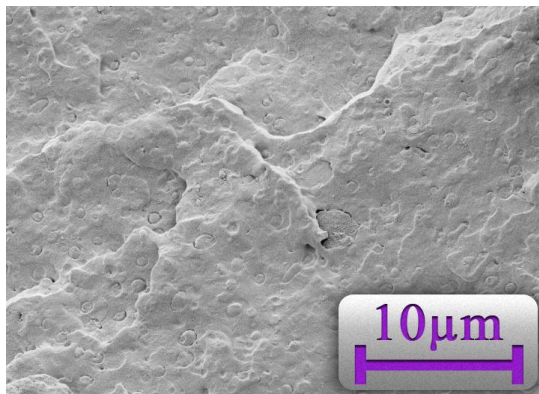
Рис. 1. Микрофотографии реплик смеси ПЛА/ПОМВ состава 30%/70% (а) и 40%/60% (б), а также соответствующие им статистические распределения, описанные с использованием уравнения (1) при $N = 1$ (в) и $N = 2$ (г). Параметры уравнения (1) представлены в боксах

Оказалось, что гистограммы, соответствующие содержанию фазы ПЛА до 30% (рис. 1, в), можно описать адекватно с использованием уравнения (1) в предположении существования одного статистического ансамбля частиц минорной фазы ($N=1$). Для описания гистограмм, соответствующих составам с большим содержанием ПЛА (рис. 1, г), была использована бимодальная версия уравнения (1) ($N=2$), предполагающая наличие двух статистических ансамблей частиц минорной фазы.

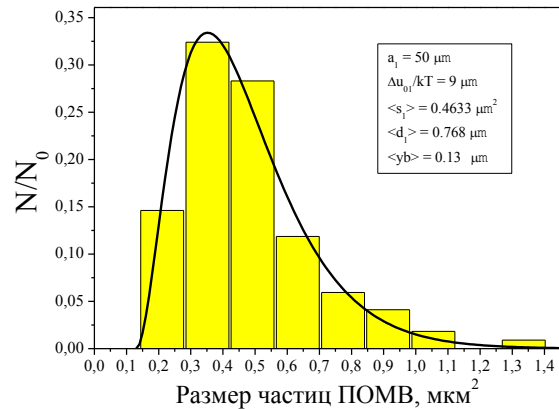
Известно, что в процессе смешения несовместимых полимеров возможно одновременное протекание двух процессов: диспергирование частиц минорной фазы и их коалесценция [2]. Принимая во внимание этот факт, становится ясным физический смысл двух статистических ансамблей частиц, наблюдаемых на рис. 1, б и 1, г: первый содержит индивидуальные диспергированные частицы, а второй – коалесцированные частицы.

На рис. 2 представлены электронные микрофотографии реплик смеси ПЛА/ПОМВ различного состава, где минорным компонентом выступает ПОМВ, и соответствующие им статистические распределения

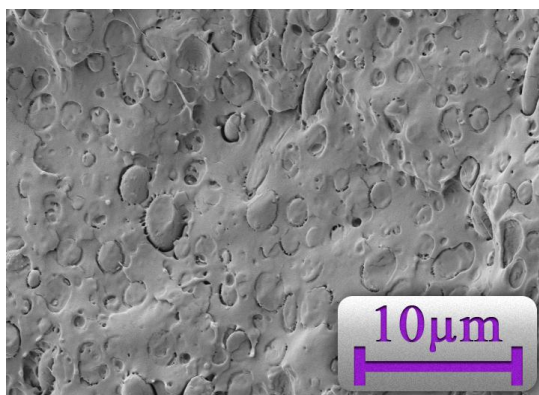
размера частиц минорной фазы, также описанные с использованием уравнения (1).



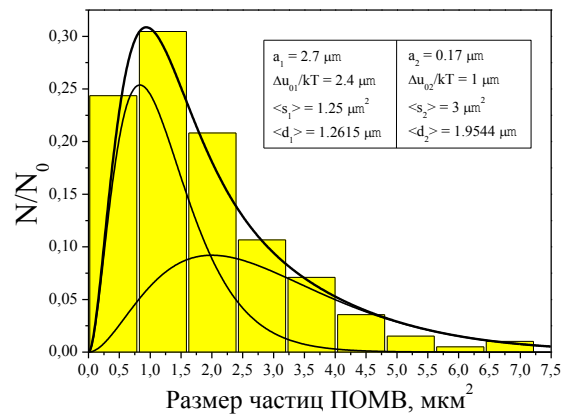
а)



в)



б)



г)

Рис. 2. Микрофотографии реплик смеси ПЛА/ПОМВ состава 90%/10% (а) и 75%/25% (б), а также соответствующие им статистические распределения, описанные с использованием уравнения (1) при $N = 1$ (в) и $N = 2$ (г). Параметры уравнения (1) представлены в боксах

Аналитическое описание гистограмм размера частиц ПОМВ в смеси показывает, что при малых концентрациях минорной фазы (10%, рис. 2, в), гистограммы можно адекватно описать с использованием уравнения (1) при $N=1$. Как и в предыдущем случае для описания гистограмм, соответствующих составам с большим содержанием минорной фазы ПОМВ (25%, рис. 2, г), была использована бимодальная версия уравнения (1) ($N=2$), что указывает на коалесценцию частиц ПОМВ при увеличении концентрации ПОМВ в смеси.

На рис. 3 представлена зависимость среднего диаметра диспергированных и коалесцированных частиц фазы минорного компонента, вычисленного с использованием уравнения (3), от состава смеси. Из рис. 3 видно, что средний диаметр диспергированных и коалесцированных частиц минорной фазы в смеси ПЛА/ПОМВ при малых добавках компонента минорной фазы невелик (до $\langle d \rangle = 1,5$ мкм). Однако при концентрации более 40% (в смеси с минорным компонентом ПЛА) и

более 30% (в смеси с минорным компонентом ПОМВ) средний диаметр всех частиц существенно возрастает, демонстрируя максимальную коалесценцию частиц минорной фазы, что свидетельствует о слабом взаимодействии фаз смеси [2].

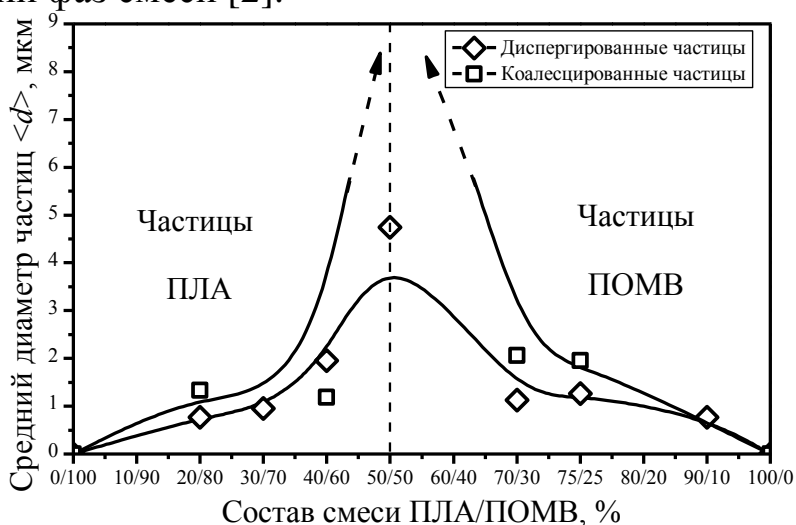


Рис. 3. Зависимость среднего диаметра диспергированных и коалесцированных частиц минорной фазы смеси ПЛА/ПОМВ от состава смеси

На рис. 4 приведены зависимости механических характеристик образцов смесей при испытании на растяжение от состава смеси. Видно, что значения прочности смеси возрастают по мере увеличения концентрации минорной фазы ПЛА.

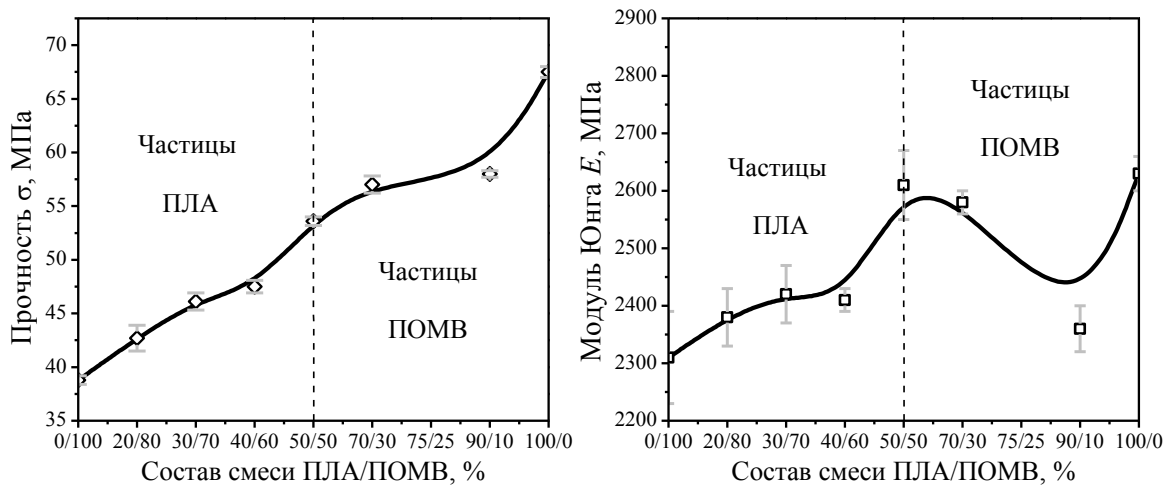


Рис. 4. Зависимость прочности и модуля Юнга образцов смеси ПЛА/ПОМВ при испытаниях на растяжение от состава смеси

Однако модуль Юнга возрастает лишь в интервале от 0 до 50% концентрации ПЛА, достигая значения 2600 МПа. При дальнейшем увеличении доли минорной фазы ПЛА модуль Юнга снижается в интервале до 2350 МПа (состав смеси 90%/10%), а при нулевой концентрации ПЛА (чистый ПОМВ) значение модуля Юнга возрастает до 2620 МПа.

На рис. 5 представлены зависимости прочности и модуля Юнга смеси от среднего диаметра частиц минорной фазы. Видно, что с

увеличением диаметра частиц ПЛА прочность возрастает от 39 до 54 МПа. Если в качестве минорного компонента выступает ПОМВ, прочность, напротив, уменьшается от 67 до 54 МПа с увеличением диаметра частиц.

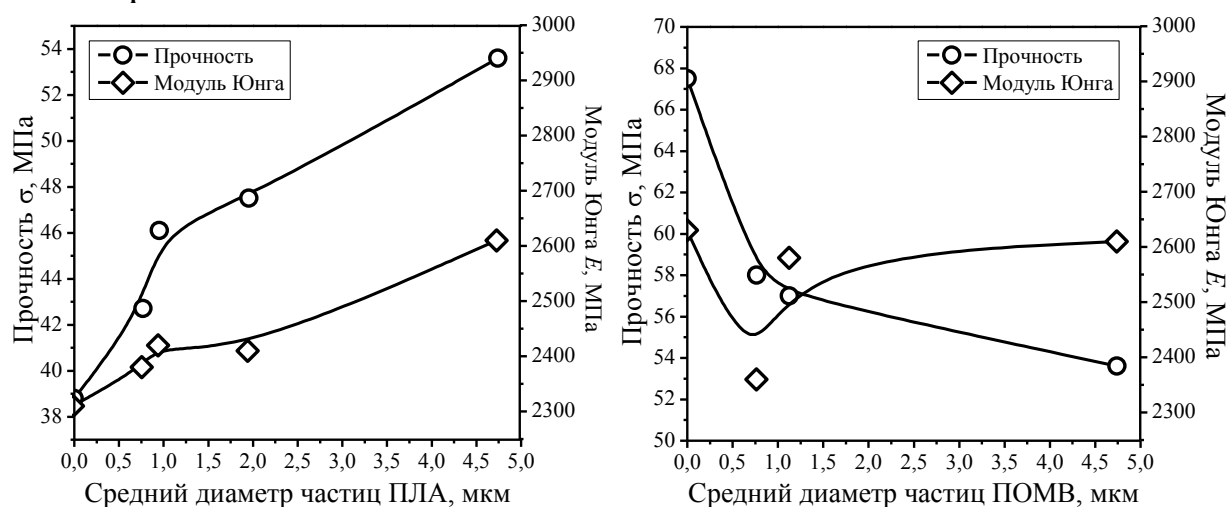


Рис.

5. Зависимости прочности и модуля Юнга образцов смеси ПЛА/ПОМВ при испытаниях на растяжение от среднего диаметра частиц минорной фазы

Аналогичные закономерности характерны и для характеристики упругости. Модуль Юнга при увеличении диаметра частиц ПЛА увеличивается от 2300 до 2620 МПа, но если в качестве минорного компонента используется ПОМВ, то с увеличением диаметра частиц до $\langle d \rangle = 0,75$ мкм модуль Юнга снижается в пределах от 2650 до 2350 МПа. С увеличением диаметра частиц ПОМВ в интервале от 0,75 до 4,7 мкм модуль Юнга увеличивается с 2350 до 2620 МПа.

Представленные результаты могут быть использованы при выборе оптимального состава для приготовления смеси биоразлагаемых полимеров ПЛА/ПОМВ в зависимости от требуемых механических параметров готового продукта.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dorgan J.R., Lehermeier H.J., Palade L.-I., Cicero J. // *Macromol. Symp.* 2001. V.175, №1. P.55 – 66.
2. Imre B., Renner K., Pukánszky B. // *eXPRESS Polym. Lett.* 2014. V.8, №1 .P. 2–14.
3. Gerard T., Budtova T. // *Eur. Polym. J.* 2012. V.48. P.1110–1117.
4. Kilian H.G., Bronnikov S., Sukhanova T. // *J. Phys. Chem. B.* 2003. V.107, №49. P. 13575–13582.

С.В. Костромин¹, В.В. Зуев¹, Н.В. Каманина², С.В. Бронников¹

¹Институт высокомолекулярных соединений РАН, г. Санкт–Петербург

²Государственный оптический институт, г. Санкт–Петербург

ВЛИЯНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ В СИСТЕМЕ ПОЛИСИЛАН– ФУЛЛЕРЕН C₆₀ НА СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ И ОПТИЧЕСКОЕ ОГРАНИЧЕНИЕ ИЗЛУЧЕНИЯ

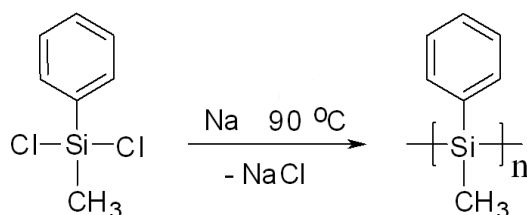
Изучена концентрационная зависимость оптических спектров поглощения полиметилфенилсилана (ПМФС), допированного фуллереном C₆₀. Показано, что при степени допирования, превышающей 0.8–1.0 мас.%, наблюдается сильный батохромный сдвиг, свидетельствующий об образовании комплекса ПМФС–C₆₀. Установлена возможность использования комплекса в качестве оптического ограничителя излучения в видимом диапазоне спектра.

В связи с интенсивным развитием органической нано– и микроэлектроники востребованы и развиваются исследования, связанные с синтезом, модификацией свойств и расширением областей применения сопряженных органических структур с развитой системой сопряженных σ – и π –связей. Известно, что введение малого количества наночастиц в сопряженные органические структуры способствует улучшению их электрооптических свойств [1; 2]. В настоящей работе расширен класс органических материалов, проявляющих новые уникальные свойства при допировании, с использованием современных сенсibilizаторов на основе фуллерена C₆₀. В качестве модельной системы для исследования был выбран полиметилфенилсилан (ПМФС), который является полимером с σ –сопряжением в основной цепи, что позволяет ему образовывать комплексы с переносом заряда и приводит к сильной зависимости абсорбционных спектров от конформации макромолекулы. В результате такие полимеры проявляют термо–, сольвато–, пьезо– и электрохромизм, что делает их перспективными материалами для применения в оптоэлектронике. Например, полисиланы обладают дырочной проводимостью и могут быть использованы как полупроводники p –типа для солнечных панелей [3]. Поскольку взаимодействие полисиланов с наночастицами должно приводить к изменению конформационных характеристик макромолекул и получению комплексов, целью работы является изучение влияния допирования фуллереном C₆₀ на абсорбционные характеристики ПМФС и изучение эффекта оптического ограничения излучения комплексом в видимом диапазоне спектра.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез ПМФС проводили по следующей методике: с помощью погружного диспергатора получали дисперсию частиц натрия в горячем оксидоле. Полученную дисперсию переносили в стеклянную ампулу и добавляли мономер – дихлорметилфенилсилан. Ампулу запаивали и помещали в термостат на 24 ч при температуре 150°C. После остывания ампулу вскрывали и высаживали полученный полимер в этанол. Полимер отфильтровывали на стеклянном фильтре, промывали этанолом, сушили при

60°C под вакуумом в течение 12 ч. Реакция протекает по нижеприведенной схеме:



Для проведения испытаний необходимо было изготовить образцы из чистого ПМФС и ПМФС, допированного фуллереном C_{60} , в виде тонких пленок. Для этого использовали 15% раствор полисилана в *o*-ксилоле и растворы фуллерена также в *o*-ксилоле. Растворы с различной концентрацией фуллерена получали разбавлением 0.3% раствора чистым *o*-ксилолом. Пленки толщиной 10–40 мкм с содержанием допанта 0.07–1.92 мас.% были получены из растворов ПМФС и C_{60} в ксилоле путем полива на стеклянные подложки.

Спектры поглощения записывали на спектрофотометре СФ–26. Нелинейное поглощение исследовали с применением излучения второй гармоники (532 нм) импульсного наносекундного неодимового лазера при вариации плотности энергии за счет применения калиброванных нейтральных фильтров.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1, *a* выборочно приведены спектры пропускания для полученных образцов в диапазоне длин волн 200–1200 нм. Рис. 1б для большей наглядности содержит только две кривые спектров – для чистого ПМФС и ПМФС с высокой концентрацией фуллерена. Видно, что при введении малого количества фуллерена (менее 0.8 мас.%) положение максимума в спектре практически не меняется, а при введении большего количества фуллерена (более 0.8 мас.%) максимум существенно сдвигается в сторону длинных волн, достигая 100 нм при содержании допанта 1.92 мас.%.

Зависимость максимума спектров пропускания допированной пленки ПМФС от количества допанта приведена на рис. 2. Наблюдаемый сдвиг максимума поглощения является батохромным и свидетельствует об образовании комплекса между полимером и фуллереном.

На основе анализа спектральных характеристик изучен процесс оптического ограничения излучения в видимом диапазоне спектра.

Результаты изменения уровня ограничения при разной концентрации допанта представлены на рис. 3. Видно, что эффект оптического ограничения излучения на длине волны 532 нм проявляется лишь для образцов с концентрацией сенсibilизатора 1.11 и 1.85 мас.%. Для них насыщение поглощения наступает уже при 25 мДж/см² (энергия вблизи 7 мДж). При превышении данного значения выходная энергия вновь начинает расти, что, по-видимому, обусловлено нагревом образцов за импульс и «включением» тепловых процессов, дающих вклад в рефрактивные параметры.

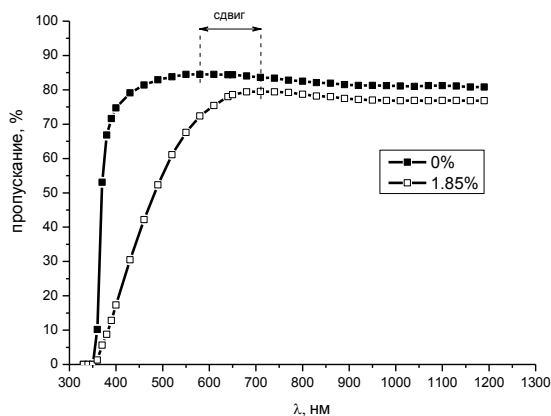
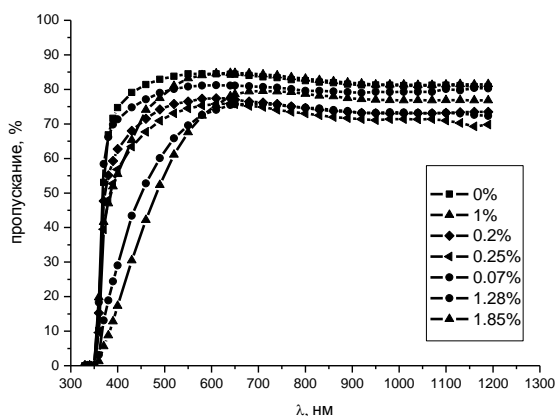


Рис. 1, а. Спектры пропускания образцов ПМФС

Рис. 1, б. Спектры пропускания образцов ПМФС: чистого и содержащего 1.85 мас.% фуллерена

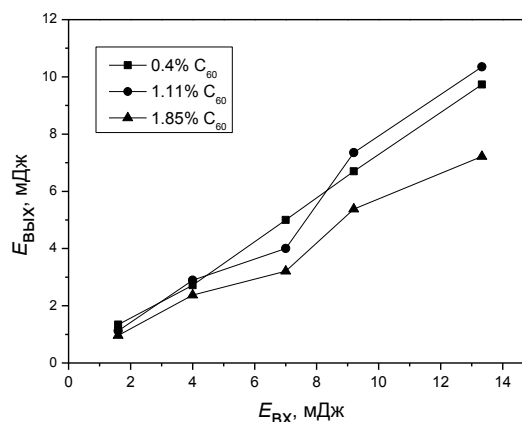
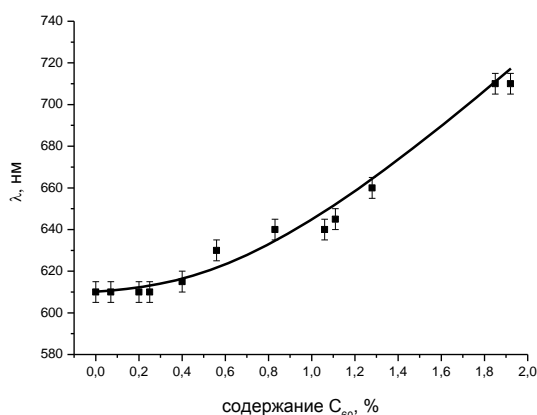


Рис. 2. Зависимость максимума спектров пропускания ПМФС от количества допанта

Рис. 3. Зависимость выходной энергии от входной при различных концентрациях допанта

Таким образом, в результате исследований спектров пропускания и проведенных экспериментов по нелинейному пропусканию лазерного излучения через среду изучаемого полимера, допированного фуллереном C_{60} , обнаружен спектральный сдвиг в сторону длинных волн, подтверждающий процесс комплексообразования в данной системе; установлен уровень оптического ограничения излучения и концентрационный диапазон допанта, при котором проявляется эффект ограничения. Полученные результаты свидетельствуют о возможности использования систем на основе исследованных материалов и используемых наноструктур в системах оптического ограничения, по крайней мере, в видимом диапазоне спектра.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №13-03-00033).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hegmann T., Qi H., Marx V.M.// J. Inorg. Organomet. Polym. Mater. 2007. V. 17. P. 483–508.
2. Каманина Н.В.// Успехи физ. наук. 2005. Т. 175, №4. С. 445–454.
3. Shen Y., Jiancheng Z., Feng G., Pingping H., Yiben X.// J. Phys. D: Appl. Phys. 2004. V. 37, P. 2579–2582.

Д. В. Соломатин, О.П. Кузнецова, Э.В. Прут

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, г. Москва, Россия

ВЛИЯНИЕ ПЛАСТИФИКАТОРА НА ПРОЦЕСС ВУЛКАНИЗАЦИИ ЭТИЛЕН–ПРОПИЛЕН–ДИЕНОВЫХ КАУЧУКОВ

Изучено влияние парафинового масла на процесс вулканизации этиленпропилендиеновых каучуков при 190°C с использованием серы, ускорителей и активаторов. Проведен анализ золь–фракции, определены значения плотностей сшивок и механических характеристик (модуль упругости, предел прочности и удлинения при разрыве) каучуков в зависимости от концентрации серы и содержания масла. Найдено, что величина плотности сшивок маслосодержащих вулканизатов ниже, чем их аналогов без содержания масла, что объясняется снижением эффективной концентрации компонентов вулканизирующей системы из-за их частичной растворимости в парафиновом масле. Присутствие масла в каучуке приводит к более равномерному распределению сшивок по объему вулканизата, к уменьшению модуля упругости, предела прочности и росту удлинения при разрыве.

В настоящее время особый интерес проявляется к тройному этилен–пропилен–диеновому каучуку (СКЭПТ). Это обусловлено тем, что в производстве синтетических материалов наблюдается тенденция к производству продуктов, физико–химические свойства которых можно варьировать в широком диапазоне [1].

Для улучшения различных эксплуатационных свойств в СКЭПТ вводят дополнительные ингредиенты, например масло. Так, для улучшения реологических свойств динамически вулканизованных смесей термопластичного полимера со СКЭПТ в каучук вводят парафиновое масло. При этом процесс динамической вулканизации протекает при повышенных температурах ($\geq 190^\circ\text{C}$) [2]. Однако вулканизация маслосодержащих СКЭПТ при повышенных температурах изучена недостаточно [1].

Поэтому в данной работе была исследована вулканизация маслосодержащих СКЭПТ при 190°C в зависимости от концентрации серы в вулканизирующей системе и содержания парафинового масла, введенного в процессе синтеза каучука.

В работе использовали следующие этилен–пропилен–диеновые эластомеры фирмы «Polimeri Europa» (Италия): 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).

Диеновым компонентом в каучуке являлся 5–этилиден–2–норборнен в количестве 3–5%.

Вулканизацию СКЭПТ проводили с помощью вулканизирующей системы (ВС) (в мас. ч. на 100 мас. ч. каучука): сера (содержание варьировали от 1,0 до

4,0 мас. ч.), тетраметилтиурамдисульфид (0,73 мас. ч.), ди-(2-бензтиазолил) дисульфид (0,25 мас. ч.), оксид цинка (2,53 мас. ч.), стеариновая кислота (1,0 мас. ч.)

Для маслonaполненных СКЭПТ содержание компонентов ВС рассчитывали на каучук без учета массовой доли масла.

ВС вводили в СКЭПТ в смесителе Plastograph® EC (Brabender®, Germany) для их гомогенного диспергирования в вязкой среде эластомера при 50°C в течение 10 мин, а вулканизацию осуществляли в прессе в течение 10 мин при температуре 190°C и давлении 10 МПа [3].

Количество золь-фракции определяли последовательной экстракцией вулканизатов в приборе Сокслета сначала ацетоном при 56°C в течение 12 ч, а затем толуолом при 111°C в течение 8 ч. Результаты усредняли по пяти образцам. При экстракции ацетоном из образцов извлекается основная масса не включенных в трехмерную сетку низкомолекулярных веществ, а при экстракции толуолом удаляются фрагменты сетки и не связанные молекулы каучука.

Значения плотности сшивок определяли из равновесной степени набухания гель-фракции, проводимой в циклогексане в течение 48 ч с последующей сушкой на воздухе при комнатной температуре.

Плотность сшивок n , т.е. число сшивок в единичном объеме каучука, вычисляли по формуле Флори-Ренера [4].

Образцы для механических испытаний вырезали из пленок толщиной 1,0 мм в виде двусторонних лопаток с длиной рабочей части 35 мм и шириной 5 мм. Одноосное растяжение образцов выполняли на испытательной машине «Инстрон-1122» при комнатной температуре и скорости перемещения верхнего траверса 50 мм/мин. Результаты эксперимента усредняли по шести-восемью образцам. Напряжение рассчитывали на начальное сечение.

Структурные исследования вулканизатов проводили при помощи метода атомно-силовой микроскопии (АСМ) на сканирующем зондовом микроскопе «MultiMode™ Nanoscope IIIa™» (Veeco / Digital Instruments, США) в режиме соударений или прерывистого контакта (tapping mode™) [5]. Предварительно блочные образцы вулканизатов препарировали, делая их поперечные срезы методом низкотемпературного микротомирования при $T = -100^\circ\text{C}$ на приборе «Microstar» (Microstar Technology, США). Для получения АСМ изображений использовали кремниевые зонды с жесткостью ~ 40 Н/м и резонансной частотой 150–200 кГц.

В данной работе приводятся так называемые «фазовые» изображения, контраст на которых обусловлен изменением фазы колебаний зонда при взаимодействии с областями поверхности образца, имеющими разные физико-механические свойства (жесткость или адгезию). При этом темные области на изображениях соответствуют наиболее мягким участкам, а светлые – более жестким [6]. Для усиления фазового контраста был выбран режим, при котором амплитуда сканирования составляла 0,4–0,5 от значения амплитуды свободных колебаний зонда.

При вулканизации серой в присутствии ускорителей и активаторов наряду с образованием моно- и полисульфидных поперечных связей может формироваться значительное количество серосодержащих шестичленных гетероциклических колец и сопряженных двойных олефиновых связей вдоль цепей каучука [1; 7].

Важной характеристикой структуры сетчатого полимера является золь-фракция. Анализ золь-фракции позволяет сделать выводы о механизме формирования и структуре образующегося сетчатого полимера [8].

В связи с этим в работе определяли содержание золь-фракций, экстрагированных ацетоном и толуолом, и плотность сшивок гель-фракций вулканизатов на основе СКЭПТ при различной концентрации серы. Содержание золь-фракций, экстрагированных ацетоном и толуолом, как функция концентрации серы и содержания парафинового масла в каучуке показано на рис. 1. Как видно из рис. 1, а, с увеличением концентрации серы величина золь-фракции, экстрагированной ацетоном, линейно возрастает для всех вулканизатов. При этом для вулканизатов СКЭПТ 4334 и СКЭПТ 4535 содержание золь-фракции, экстрагированной ацетоном, при одинаковой концентрации серы выше, чем для вулканизата СКЭПТ 4044, т.е. чем больше количество масла, тем больше содержание золь-фракции.

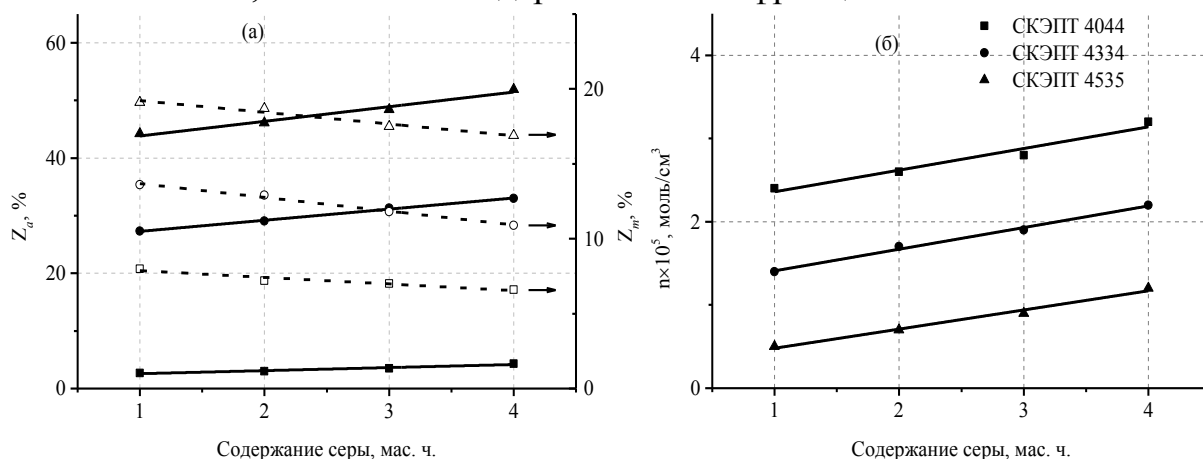


Рис. 1. Зависимость содержания золь-фракций, экстрагированных ацетоном Z_a и толуолом Z_t (а), и плотности сшивок n (б) от концентрации серы $[S]$ для СКЭПТ 4044, СКЭПТ 4334 и СКЭПТ 4535

В то же время величина золь-фракции, экстрагированной толуолом, уменьшается с ростом концентрации серы (рис. 1, а). Содержание золь-фракции для вулканизатов СКЭПТ 4334 и СКЭПТ 4535 выше, чем для вулканизата СКЭПТ 4044 из-за снижения концентрации вулканизирующих агентов вследствие их частичной растворимости в парафиновом масле. Поэтому количество не связанных в трехмерную сетку молекул каучука возрастает.

На рис. 1, б представлена зависимость плотности сшивок n гель-фракций СКЭПТ от концентрации серы. Видно, что для всех случаев n практически линейно растет с увеличением концентрации серы. Величины плотности сшивок для СКЭПТ 4535 и СКЭПТ 4334 меньше, чем для СКЭПТ 4044, так как скорость вулканизации определяется эффективной концентрацией серы.

Повышенные отношения концентрации серы к концентрации ускорителя способствуют образованию как более полисульфидных поперечных связей, так и большего содержания серы, присоединенной к молекулярным цепям каучука в форме серосодержащих шестичленных гетероциклов вдоль молекулярных цепей. Дополнительно вдоль основной полимерной цепи образуются сопряженные олефиновые двойные связи (рис. 2) [1].

Механизм вулканизации каучуков серосодержащей ВС достаточно подробно рассмотрен в работах [1; 9]. Если скорость реакции высокая, то компоненты ВС вступят в реакцию раньше, чем будет достигнуто их однородное диспергирование в каучуке и распределение поперечных связей окажется крайне неравномерным.

Данное предположение подтверждается анализом АСМ–изображений поперечных срезов образцов вулканизатов СКЭПТ 4044 (рис. 3, а и 3, б). Видно, что процесс вулканизации протекает достаточно неоднородно в объеме образца. На изображениях наблюдаются как редко, так и более густо сшитые области: более темные неструктурированные области соответствуют зонам с меньшей плотностью сшивки, а более светлые – наоборот, что более детально видно на изображениях большего разрешения (рис. 3, в).

Анализ АСМ–изображений поперечных срезов вулканизатов на основе СКЭПТ, содержащего 50% парафинового масла (СКЭПТ 4535) (рис. 3, в) демонстрирует более равномерное распределение сшивок по образцу. По всей видимости, это происходит из-за присутствия масла, способствующего снижению вязкости каучука и, как следствие, более гомогенному распределению вулканизирующих агентов в объеме образца.

Приведенные данные позволяют предложить следующую модель вулканизации СКЭПТ. Компоненты ВС неоднородно распределены в объеме каучука. При вулканизации в областях локализации компонентов ВС формируется более плотная сетчатая структура (рис. 3, а и б). Наличие масла в каучуке приводит к более однородному распределению вулканизирующих агентов в каучуке, что способствует более равномерному распределению сшивок по образцу (рис. 3, в). При этом величина плотности сшивок вулканизатов СКЭПТ 4334 и СКЭПТ 4535 ниже, чем для вулканизата СКЭПТ 4044 (рис. 1).

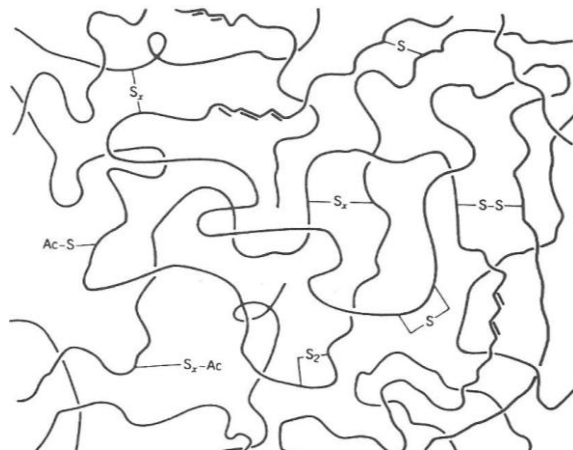


Рис. 2. Типы поперечных связей и модификации цепей [1]

В работе были исследованы также механические характеристики вулканизатов в зависимости от концентрации серы (рис. 4). Увеличение содержания серы в вулканизатах приводит к повышению модуля упругости E и предельной прочности σ_p , что достаточно удовлетворительно согласуется с литературными данными [1; 7]. Полученные результаты объясняются особенностями топологии сетчатых полимеров, которая определяется структурой межузловых

связей, плотностью сшивок и связана с особенностями формирования трехмерной сетки: вулканизационная сетка не однородна и содержит свободные концы, петли, зацепления [1; 8].

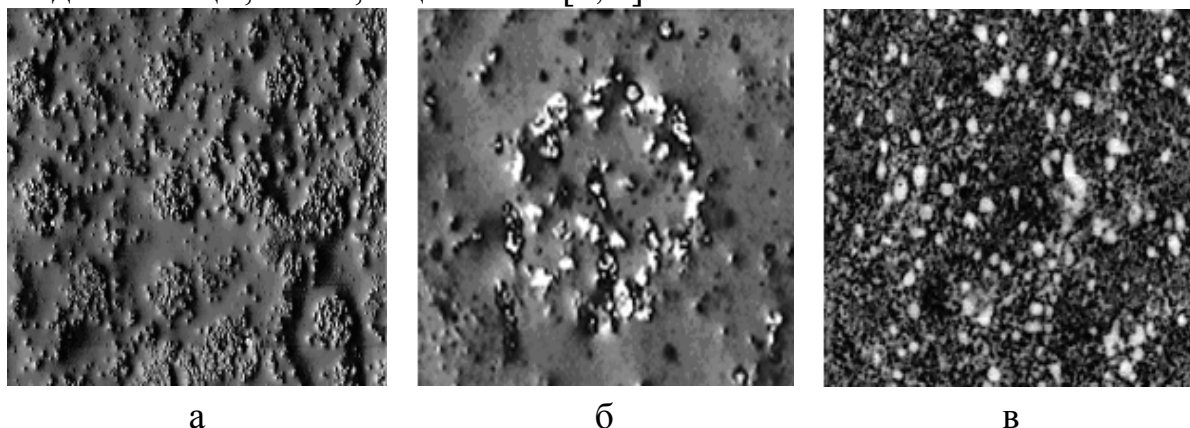


Рис. 3. АСМ–изображения поверхностей срезов образцов вулканизатов СКЭПТ 4044 (а, б) и СКЭПТ 4535 (в) при концентрации серы 1.0 мас. ч. Размер изображений: (а) 30x30 мкм, (б) 5x5 мкм, (в) 10x10 мкм

Ее важнейшей топологической особенностью является наличие циклических структур. Поэтому заметное влияние на свойства каучуков должны вносить топологические узлы (зацепления), которые ограничивают подвижность молекулярных цепей, подавляя внутренние движения. В первом приближении общее число узлов в единице объема представляет собой сумму химических и топологических узлов.

При деформировании наиболее короткие макромолекулы окажутся предельно вытянутыми вследствие статистического распределения межузловых цепей по длинам и их ориентации в пространстве. При дальнейшем деформировании происходят разрыв на дефектах, возникших в результате неоднородности структуры, и перераспределение нагрузки на другие менее нагруженные цепи [1; 8].

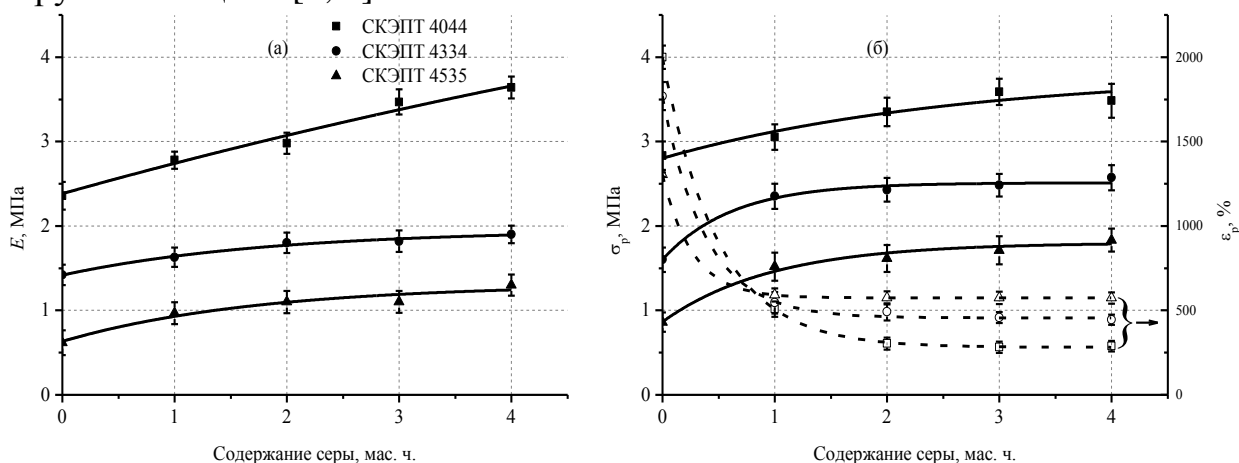


Рис. 4. Зависимость содержания модуля упругости E (а), предела прочности σ_p и удлинения при разрыве ϵ_p (б) от концентрации серы $[S]$ для СКЭПТ 4044, СКЭПТ 4334 и СКЭПТ 4535

Величина модуля упругости E вулканизата СКЭПТ 4044 от концентрации серы растет значительно, чем для вулканизатов СКЭПТ 4334 и СКЭПТ 4535 (рис. 4, а). При этом отношение модуля упругости к плотности сшивок E/ρ для СКЭПТ 4044 не зависит от концентрации серы, в то же время E/ρ для

вулканизатов СКЭПТ 4334 и СКЭПТ 4535 уменьшается с ростом концентрации серы. По всей вероятности, данный результат обусловлен изменением структуры межузловых цепей, вследствие чего изменяется фронт-фактор ϕ в формуле для модуля упругости $E = 3\phi nRT$, где R – газовая постоянная, T – температура [10].

Предел прочности σ_p является функцией упругих и релаксационных свойств полимерной системы, и для функции σ_p от плотности сшивок в литературе наблюдается экстремальная зависимость [1; 8]. В данной работе оказалось, что σ_p увеличивается с ростом концентрации серы, т.е. наблюдается только возрастающая ветвь зависимости σ_p от плотности сшивок. При этом зависимость σ_p от концентрации серы определяется также и присутствием масла в каучуке: с ростом содержания масла σ_p уменьшается (рис. 4, б).

Как видно из рис. 4, б, увеличение содержания серы в вулканизатах приводит к снижению удлинения при разрыве ϵ_p [1; 8]. При этом увеличение содержания масла приводит к росту удлинения при разрыве.

Таким образом, увеличение содержания масла в каучуке приводит к падению модуля упругости и предела прочности, тогда как удлинение при разрыве возрастает при одной и той же концентрации серы. Это связано с тем, что плотность сшивок с увеличением содержания масла в СКЭПТ снижается вследствие уменьшения эффективной концентрации серы за счет ее частичной растворимости в парафиновом масле каучука.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Марк Дж., Эрман Б., Эйрич Ф. Каучук и резина. Наука и технология. Долгопрудный, 2011.
2. Coran A.Y. // Thermoplastic Elastomers: A Comprehensive Review / ed. by Legge N.R., Holden G., Schroeder H.G. Munich; Vienna; New York, 1987. P. 133.
3. Жорина Л.А., Компаниец Л.В., Канаузова А.А., Прут Э.В. Высокомолек. соед. Сер. А. 2003. Т. 45, № 7. С. 1064.
4. Flory P.J. // J. Chem. Phys. 1950. V. 18, № 1. P. 108.
5. Zhong Q., Innis D., Kjoller K., Elings V. // Surf. Sci. Lett. 1993. V. 290, № 7. P. 1688.
6. Magonov S.N., Whangbo M.-H. Surface analysis with STM and AFM. Weinheim, 1996.
7. Akiba M., Hashim A.S. Progress Polym. Sci. 1997. V. 22. P. 475.
8. Иржак В.И., Розенберг Б.А., Ениколопан Н.С. Сетчатые полимеры. Синтез, структура, свойства. М., 1979.
9. Гофман В. Вулканизация и вулканизирующие агенты. Л., 1968.
10. Гроссберг А.Ю., Хохлов А.Р. Статистическая физика макромолекул. М., 1989.

РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ГЕТЕРОГЕННОЙ СТРУКТУРЫ ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ ВОЛОКОН РАЗЛИЧНОЙ КРИСТАЛЛИЧНОСТИ

Разработана методика экспрессной оценки изменения удельной внутренней поверхности (УВП) целлюлозных волокон методом малоуглового рассеяния рентгеновских лучей (МУР). На примере хлопковых волокон в исходном состоянии и после обработки раствором гидроксида натрия (мерсеризации) показано, что основным источником МУР для целлюлозных волокон является поверхность раздела полимерной матрицы с микропустотами, а не граница аморфных областей и кристаллитов полимера. Мерсеризация даже в условиях, обеспечивающих 70% переход целлюлозы I в целлюлозу II, приводит к уменьшению УВП волокон лишь на 13,7%, что обусловлено сохранением при этом их фибриллярного строения. Показано, что для вискозных волокон, при получении которых нарушаются морфологическое строение природного материала и, как следствие, его микропористая структура, УВП составляет всего 13,1% от аналогичного показателя для хлопка.

Существование в целлюлозных волокнах набора фибриллярных образований приводит к формированию различных по размеру пустот (пор) и, следовательно, внутренней поверхности [1]. Указанный фактор наряду с содержанием аморфной фазы полимера определяет взаимодействие целлюлозных волокон с реагентами в процессах отделки. Данное обстоятельство указывает на необходимость учета пористой структуры и внутренней поверхности целлюлозных материалов при оценке их реакционной способности.

Исследование хлопковых волокон методом сорбции паров инертных газов показало, что их удельная внутренняя поверхность (УВП) лежит в пределах от 0,3 до 1,7 м²/г [1; 2], что согласуется с низким содержанием пор, суммарный объем которых составляет лишь 3–6% от общего объема полимера [3; 4]. Необходимо отметить, что при таких исследованиях значительное влияние на измеряемые параметры может оказывать низкая температура сорбционного эксперимента (–196 °С).

Для изучения внутренней поверхности гетерогенных (пористых) материалов используется также метод, основанный на анализе характера малоуглового рассеяния рентгеновских лучей (МУР), теория которого разработана для идеальной системы из двух фаз с постоянной электронной плотностью и резким изменением указанного параметра на границе раздела [5; 6], что не всегда выполняется для полимеров и волокон. Кроме того, алгоритм расчета поверхности раздела фаз по данным МУР включает параметр, зависящий от условий коллимации излучения и формы рассеивающих частиц, что сложно учесть. Решению отмеченных проблем при изучении целлюлозных материалов различной

степени кристалличности посвящено настоящее исследование.

Анализ осуществляли с использованием дифрактометра ДРОН–3, на котором устанавливали гониометрическое устройство – ГМУ–1, обеспечивающее возможность исследования в больших и малых углах рассеяния. Применяли излучение $\text{CuK}\alpha$, выделенное сбалансированными Ni– и Co–фильтрами, а съемку проводили по схеме «на прохождение». Интенсивность дифракции волокнами рассчитывали с учетом фона и дифференциальной фильтрации по уравнениям из работы [7].

В качестве объектов исследования использовали ткани из целлюлозных волокон: вискозных, хлопковых и хлопковых, подвергнутых обработке 23% раствором NaOH при 20°C (мерсеризации). Образцы готовили в виде набора дисков, вырубленных из тканей специальным шаблоном. Исследуемые волокна подвергали сушке при 105°C для удаления атмосферной влаги, оказывающей влияние на структуру целлюлозы [8; 9], и помещали в плоскую герметичную ячейку с окнами из ПЭТФ пленки, закрепленную на приставке, обеспечивающей вращение образцов и дополнительное усреднение параметров дифракции.

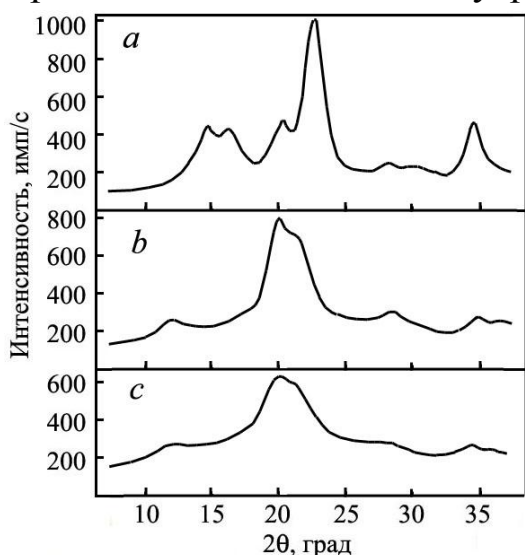


Рис. 1. Дифрактограммы волокон: *a* – хлопковых; *b* – хлопковых мерсеризованных; *c* – вискозных

Дифрактограммы исследуемых материалов (рис. 1), полученные при одинаковых режимах съемки, свидетельствуют о том, что для хлопка (кривая *a*) характерна полиморфная модификация – целлюлоза I, а для мерсеризованных волокон и вискозы (кривые *b* и *c*) – целлюлоза II [10].

Приведение параметров дифракции различными волокнами к единой шкале измерений требует проведения операции нормализации интенсивности рассеяния. Указанную процедуру проводили по интенсивности рассеяния внешним стандартом и поверхностной

плотности плоских образцов, связанной с рассеивающей массой [11],

$$I_{обр}^n(2\theta) = I_{обр}(2\theta) \cdot \frac{\exp D_{обр}}{M_{нов} \cdot \mu_{см}} \cdot \frac{I_{см}}{I_{см,э}}$$

где $I_{обр}(2\theta)$ и $I_{обр}^n(2\theta)$ – экспериментальная и нормализованная интенсивности рассеяния образцом, имп/с; $D_{обр}$ – оптическая плотность образца; $M_{нов}$ – поверхностная плотность образца, г/см²; $I_{см,э}$ – интенсивность рассеяния внешним стандартом в условиях проводимого эксперимента, имп/с; $I_{см}$ – постоянная, соответствующая интенсивности

рассеяния внешним стандартом, принятой за эталонную, имп/с; μ_{cm} – постоянная, соответствующая массовому коэффициенту ослабления, принятому за стандарт, см²/г. Операция нормализации обеспечивает возможность сравнительного анализа интенсивностей рассеяния единицей массы полимера для различных волокон.

Определение степени кристалличности исследуемых волокон осуществляли методом сравнения [12]. При наличии эталонного образца с известной степенью кристалличности решение указанной задачи упрощается и можно использовать уравнение

$$(1 - P_x) = (1 - P_{эм}) \cdot \frac{I_{диф,x}^n(2\theta)}{I_{диф,эм}^n(2\theta)},$$

где P_x , $P_{эм}$ – соответственно степень кристалличности анализируемого образца и эталона; $I_{диф,x}^n(2\theta)$, $I_{диф,эм}^n(2\theta)$ – соответственно когерентная составляющая нормализованной интенсивности диффузного гало при 2θ для анализируемого образца и эталона.

Ранее установлено [11], что при съемке «на прохождение» анизотропия образцов, приготовленных из тканей, проявляется только для кристаллической фазы целлюлозы. С учетом этого расчет степени кристалличности образцов проводился по нормализованной интенсивности диффузного гало в характерной точке при $2\theta = 26,5^\circ$ после введения поправки на некогерентное рассеяние [7]. В качестве эталона применяли микрокристаллическую целлюлозу, охарактеризованную в работе [11].

Результаты определения степени кристалличности исследуемых волокон приведены в табл. 1.

Таблица 1. Степень кристалличности (P) для целлюлозных материалов

Образец	P , %
Хлопковые волокна	70,9
Мерсеризованные хлопковые волокна	52,8
Вискозные волокна	39,7

Анализ нормализованной интенсивности в «хвостовой» части МУР (рис. 2) для хлопковых (1) и вискозных (2) волокон показал существенную зависимость дифракции от вида материала. В работах [13; 14] сделан вывод: основным источником малоуглового диффузного рассеяния при относительно больших углах 2θ ($2^\circ - 5^\circ$) для целлюлозных волокон является поверхность раздела полимерной матрицы с микропустотами или областями низкой электронной плотности.

Взаимосвязь удельной внутренней поверхности $S_{y\delta}$ пористого тела и нормализованной интенсивности дифракции $I_{обp}^n$ в «хвостовой» части малоуглового диффузного рассеяния с учетом флуктуаций электронной плотности в полимерной матрице может быть выражена в произвольных

единицах следующим образом [15; 16]:

$$I_{обp}^n(\varepsilon) = \frac{K_1 \cdot S_{y\partial}}{\varepsilon^m} + K_2. \quad (1)$$

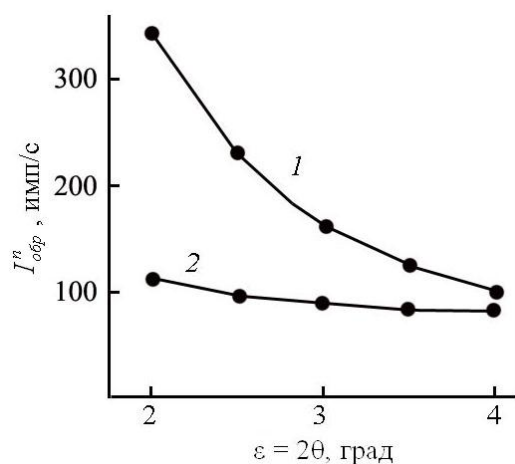


Рис.2. Кривые интенсивности МУР для хлопка (1) и вискозы (2)

Здесь ε – угол дифракции 2θ , град; m – показатель, определяемый, в частности, условиями коллимации; $K_1 = (\rho_n - \rho_c)^2$ – постоянная величина, зависящая от средней электронной плотности полимера (ρ_n) и среды (ρ_c), заполняющей микропустоты (для сухих волокон $\rho_c = 0$); K_2 – коэффициент, учитывающий рассеяние за счет флуктуаций электронной плотности в компонентах системы.

Использование системы уравнений (1) для нормализованных значений интенсивности при углах ε_1 и ε_2 позволяет выразить $S_{y\partial}$ волокон:

$$S_{y\partial} = \left[I_{обp}^n(\varepsilon_1) - I_{обp}^n(\varepsilon_2) \right] / \left(\frac{K_1}{\varepsilon_1^m} - \frac{K_1}{\varepsilon_2^m} \right). \quad (2)$$

Такой подход позволяет исключить из расчетов коэффициент K_2 . Кроме того, анализ уравнения (2) показывает, что изменение удельной поверхности волокон характеризуется только параметрами рассеяния, заключенными в квадратные скобки.

Удобным вариантом оценки изменения $S_{y\partial}$ является использование образца сравнения. Тогда можно ввести относительную удельную поверхность ОУП волокон

$$ОУП = \frac{S_{y\partial,x}}{S_{y\partial,oc}} \cdot 100, \quad [\%], \quad (3)$$

где $S_{y\partial,x}$, $S_{y\partial,oc}$ – соответственно УВП анализируемого образца и образца сравнения, определяемые по уравнению (2).

В этом случае при расчетах отпадает необходимость учета коэффициента K_1 и показателя степени m и появляется возможность экспресс-анализа изменения УВП волокон при различных воздействиях.

Таблица 2. Нормализованная интенсивность малоуглового рассеяния целлюлозными материалами

Образец	$I_{обp}^n$, имп/с	
	$\varepsilon = 2^\circ$	$\varepsilon = 3^\circ$
Хлопковые волокна	343	160
Мерсеризованные хлопковые волокна	313	155
Вискозные волокна	110	86

Значения нормализованной интенсивности малоуглового

рентгеновского рассеяния при $\varepsilon = 2^\circ$ и 3° для различных целлюлозных материалов представлены в табл. 2.

Полученные данные позволили рассчитать в соответствии с уравнениями (2) и (3) относительную удельную поверхность анализируемых целлюлозных волокон (табл. 3). При этом в качестве образца сравнения использовали исходные хлопковые волокна.

Таблица 3. Относительная удельная поверхность (ОУП) целлюлозных материалов

Образец	ОУП, %	
	без прессования	с прессованием
Хлопковые волокна	100	56,0
Мерсеризованные хлопковые волокна	86,3	51,4
Вискозные волокна	13,1	10,2
Коэффициент вариации, %	3	

Проведенный анализ выявил уменьшение ОУП хлопковых волокон в результате мерсеризации лишь на 13,7% при существенном снижении степени кристалличности целлюлозы (табл. 1). Полученные данные согласуются с выводом: основным источником малоуглового диффузного рассеяния целлюлозными волокнами является поверхность раздела полимерной матрицы с микропустотами, а не граница аморфных областей и кристаллитов полимера [13; 14]. Это можно объяснить незначительным различием плотности аморфной и кристаллической фаз целлюлозы [1; 12], являющимся согласно теории одним из основных факторов, определяющих интенсивность малоуглового рассеяния.

Для подтверждения влияния микропористой структуры целлюлозных волокон на характер МУР анализируемые объекты подвергали прессованию под давлением 400 МПа, приводящему к повышению компактности образцов и, как следствие, уменьшению содержания микропустот. Результаты анализа ОУП прессованных целлюлозных материалов представлены в табл. 3. При этом образцом сравнения служили также исходные хлопковые волокна.

Уменьшение удельной поверхности хлопковых и мерсеризованных волокон в результате прессования соответственно в 1,79 и 1,68 раза служит убедительным свидетельством того, что основной причиной малоуглового рассеяния рентгеновских лучей для целлюлозных материалов является граница раздела полимерной матрицы с микропустотами.

Рентгенографический анализ мерсеризованных волокон согласно [17; 18] показал, что обработка ткани в указанных условиях обеспечивает 70% переход исходной полиморфной модификации целлюлозы I в целлюлозу II. Следовательно, наблюдаемое при этом уменьшение ОУП до 86,3% (табл. 3) может быть обусловлено «стягиванием» части межфибриллярных промежутков за счет релаксации внутренних напряжений в полимере при образовании щелочного комплекса

практически по всему объему волокон. Важно отметить, что поверхность раздела полимерной матрицы с микропустотами не претерпевает существенных изменений даже при глубокой структурной перестройке целлюлозы в результате мерсеризации. Данное обстоятельство должно быть обусловлено сохранением фибриллярного строения волокон.

Для вискозных волокон характерно низкое значение ОУП, составляющее всего 13,1% (табл. 3), что свидетельствует о незначительном содержании микропустот. Согласно результатам, представленным выше, данное обстоятельство должно быть обусловлено не низкой степенью кристалличности вискозы (39,7%, табл. 1), а спецификой получения регенерированных волокон, наличием стадии растворения полимера, когда полностью нарушаются морфологическое строение природного материала и, как следствие, его пористая структура.

Прессование вискозных волокон практически не сказывается на их удельной поверхности (табл. 3), что подтверждает вывод о низком содержании микропустот в указанном материале.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кленкова Н.И. Структура и реакционная способность целлюлозы. Л., 1976.
2. Воюцкий С.С. Физико-химические основы пропитывания и импрегнирования волокнистых материалов дисперсиями полимеров. М., 1969.
3. Мельников Б.Н., Кириллова М.Н., Морыганов А.П. Современное состояние и перспективы развития технологии крашения текстильных материалов. М., 1983.
4. Кричевский Г.Е., Никитков В.А. Теория и практика подготовки текстильных материалов (из целлюлозных волокон). М., 1989.
5. Porod G. // *Kolloid-Zeitschrift*. 1951. Bd. 124. S. 83–114.
6. Гинье А. Рентгенография кристаллов. М., 1961.
7. Завадский А.Е. // *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2003. Т. 46, № 1. С. 46–49.
8. Якунин Н.А., Завадский А.Е., Морыганов А.П. // *Высокомолек. соед.* 2003. Сер. А. Т. 45, № 5. С. 767–772.
9. Якунин Н.А., Завадский А.Е. // *Высокомолек. соед.* 2004. Сер. А. Т. 46, № 6. С. 1023–1029.
10. Целлюлоза и ее производные / под ред. Н. Байклза, Л. Сегала, пер. с англ. М., 1974.
11. Завадский А.Е. // *Химические волокна*. 2004. № 6. С. 28–32.
12. Калиновски Е., Урбанчик Г.В. Химические волокна. М., 1966.
13. Hermans P.H., Heikens D., Weidinger A. // *J. Polym. Sci.* 1959. V. 35. P. 145–165.
14. Statton W.O. // *J. Polym. Sci.* 1962. V. 58. P. 205–220.
15. Бекренев А.Н., Миркин Л.И. Малоугловая рентгенография деформации и разрушения материалов. М., 1991.
16. Baldrian J., Plestil J., Stamberg J. // *Collection Chech. Chem. Commun.* 1976. V. 41. P. 3555–3562.
17. Завадский А.Е. // *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 1998. Т. 41, № 1. С. 110–113.
18. Завадский А.Е. // *Химические волокна*. 2007. № 6. С. 46–48.

А.С. Степашкина¹, Е.С. Цобкалло¹, О.А. Москалюк¹, В.Е. Юдин²

¹ Санкт–Петербургский государственный университет технологии и дизайна

² Институт высокомолекулярных соединений, г. Санкт–Петербург

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ПОРОГОВЫХ ПРОЦЕССОВ В КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛАХ ПОЛИПРОПИЛЕН/ ТЕХНИЧЕСКИЙ УГЛЕРОД

Получен композитный электропроводящий материал на основе полипропилена, содержащего технический углерод. Исследованы зависимости электрического сопротивления от массовой доли наполнителя. Показано, что разные участки полученных экспериментальных зависимостей могут быть описаны с помощью разных вариаций теории смешения, теории эффективной среды и задачи сфер теории перколяции.

В настоящее время значительное внимание уделяется разработке новых материалов, обладающих определенно заданными свойствами. Одним из способов достижения необходимых свойств является создание полимерных композитных материалов на основе полимерной матрицы [1; 2; 3]. Путем введения электропроводящих наполнителей в диэлектрическую матрицу можно добиться значительного снижения электрического сопротивления материала.

Зависимость электрического сопротивления от концентрации наполнителя в таких композитах имеет пороговый характер [5; 6], поэтому подбор подходящей теории представляет некоторую сложность. В настоящее время существуют различные теории, описывающие процесс электропроводности гетерогенных материалов: теория смешения, теория перколяции, теория эффективной среды и др.

Цель данной работы – теоретическое описание процесса электропроводности в композитных материалах, полученных на основе полипропиленовой матрицы, наполненной частицами электропроводящего технического углерода, до, после и на пороге с точки зрения разных теорий.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Были получены образцы композиционного материала полипропилен–технический углерод в виде пленок и блоков. В качестве матрицы в данной работе использовался изотактический полипропилен «Бален» марки 01270, выпускаемый в виде гранул. Наполнителем служил электропроводящий технический углерод марки П–805Э. Средний диаметр частиц сажи – от 10 до 300 нм, удельное электрическое сопротивление – $1,3 \cdot 10^{-3}$ Ом·м [6].

Изготовление образцов осуществлялось по расплавной технологии путем диспергирования заданного количества наполнителя в

полипропиленовый расплав. Содержание наполнителя рассчитывалось по массовой доле технического углерода. Далее происходило экструдирование и охлаждение расплава через щельевую фильеру для получения плёнок и формования в пресс форме – для блоков [6].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Была измерена зависимость электрического сопротивления от концентрации наполнителя. Как видно из рис. 1, изменение удельного электрического сопротивления от концентрации углеродного наполнителя носит пороговый характер.

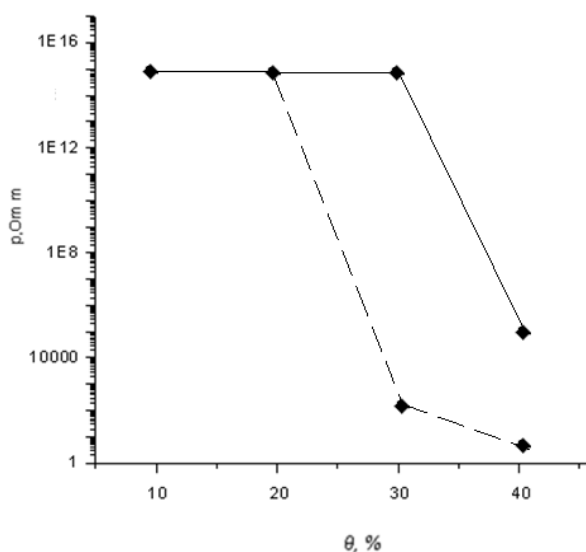


Рис. 1. Изменение удельного объемного электрического сопротивления композитного материала полипропилен–технический углерод в зависимости от содержания технического углерода: сплошная линия – блоки, пунктирная линия – плёнки

При малых концентрациях наполнителя композитный материал является диэлектриком. При увеличении концентрации для пленочных образцов при массовой доле наполнителя 23–27% и для блочных образцов при массовой доле наполнителя 33–37% наблюдается порог протекания электрического сопротивления. При высоких концентрациях наполнителя композит ведет себя как проводящий материал.

Теоретическое описание электропроводности полученного композиционного материала с помощью теории смешения

Для описания полученных экспериментальных данных были рассмотрены несколько теоретических подходов. Для всех теоретических подходов считалось, что частицы технического углерода случайным образом заполняют полипропиленовую матрицу.

Согласно общей теории смесей, частным случаем которой является теория Брэгга–Уильямса (1), число соседей всегда постоянно, если считать, что все места в решетке заняты и что объем не меняется при смешении. Модель Брэгга–Уильямса может быть записана в следующем виде [7]:

$$v\rho^x = \sum_i \rho_i^x \theta_i \quad (1)$$

Здесь ρ и ρ_i – удельное объемное электрическое сопротивление композита и его составляющих соответственно, θ_i – объемные доли компонентов композита.

Также существует и другая вариация, описывающая композитные структуры, а именно *логарифмическая зависимость* [7]:

$$\lg \rho = \sum_i \lg \rho_i \theta_i . \quad (2)$$

Одной из наиболее часто встречающихся моделей, описывающей электрические свойства двухкомпонентных композитов, считается *модель Лихтенеккера* [7]

$$\rho = \frac{(\rho_m \theta_m - \rho_f \theta_f)^{1/2}}{\left(\frac{\theta_m}{\rho_m} + \frac{\theta_f}{\rho_f}\right)^{1/2}} , \quad (3)$$

где f и m – индексы, обозначающие вещество наполнителя и матрицы.

В соответствии с данными моделями были построены аппроксимационные кривые (рис. 2). Теоретический расчет по формулам (1, 2, 3) дает линейные зависимости сопротивления от концентрации наполнителя (рис.2).

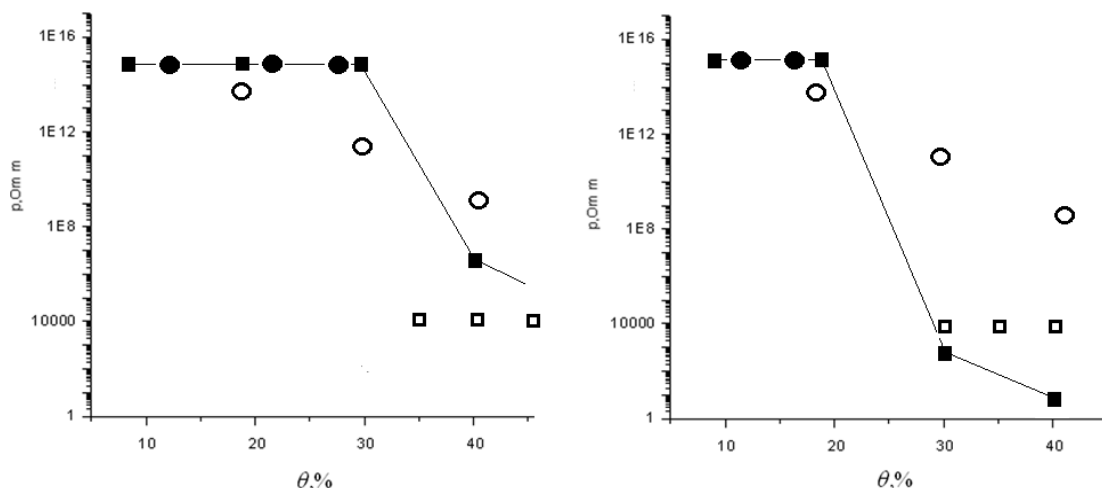


Рис.2. Зависимость сопротивления композитного материала от концентрации технического углерод: блочные образцы (слева) и пленочные образцы (справа): линия – экспериментальные данные, ● – теоретические в соответствии с моделью Брэгга–Уильямса, ○ – логарифмическая модель теории смешения, ■ – теория Лихтенеккера

Модель Брэгга–Уильямса с достаточно высокой точностью описывает процесс ниже порога протекания, т.е. до следующих значений концентрации ТУ. Модель Лихтенеккера может быть использована для описания зависимости электрического сопротивления от концентрации наполнителя с некоторой невысокой точностью выше порога протекания. Логарифмическая модель позволяет учесть значительное влияние концентрации наполнителя на проводимость в композитной структуре.

Таким образом, получаем, что ни одна из вариаций теории смешения не может быть применена для полного описания экспериментальной зависимости удельного сопротивления от концентрации наполнителя в композитных материалах, полученных на основе полипропилена и технического углерода, поскольку электропроводящие свойства матрицы

и наполнителя различаются более чем на 16–17 порядков (удельное сопротивление матрицы составляет $10^{15} \text{ Ом}\cdot\text{м}$, а удельное сопротивление технического углерода $1,6 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}\cdot\text{м}$).

Теоретическое описание электропроводности полученного композиционного материала с помощью теории смешения

В настоящее время зависимость электропроводности композитов от концентрации наполнителя часто рассматривают с точки зрения *теории эффективной среды*. Предполагается, что проводимость эффективной среды рассматривается как проводимость композиционного материала, а также отличие проводимости эффективной среды от проводимости матрицы полностью описывает влияние оставшихся включений на рассматриваемый объект. Теория эффективной среды применяется, как правило, для описания проводимости и диэлектрической проницаемости гетерогенных материалов–композитов [8].

Теория Бруггемана, одна из разновидностей теории эффективной среды, хорошо описывает электропроводность выше порога протекания. Согласно этой теории для сферических частиц имеется соотношение

$$\Theta_f \frac{\rho_f - \rho_m}{\rho_f + A\rho_m} + (1 - \Theta_f) \frac{\rho - \rho_m}{\rho - A\rho_m} = 0, \quad (4)$$

где Θ_f – концентрация наполнителя; ρ_f , ρ_m и ρ — электропроводность наполнителя, матрицы и композита, соответственно; A — коэффициент, определяющий концентрацию локального поля вблизи частиц ($A = 2$ для сферических частиц) [8].

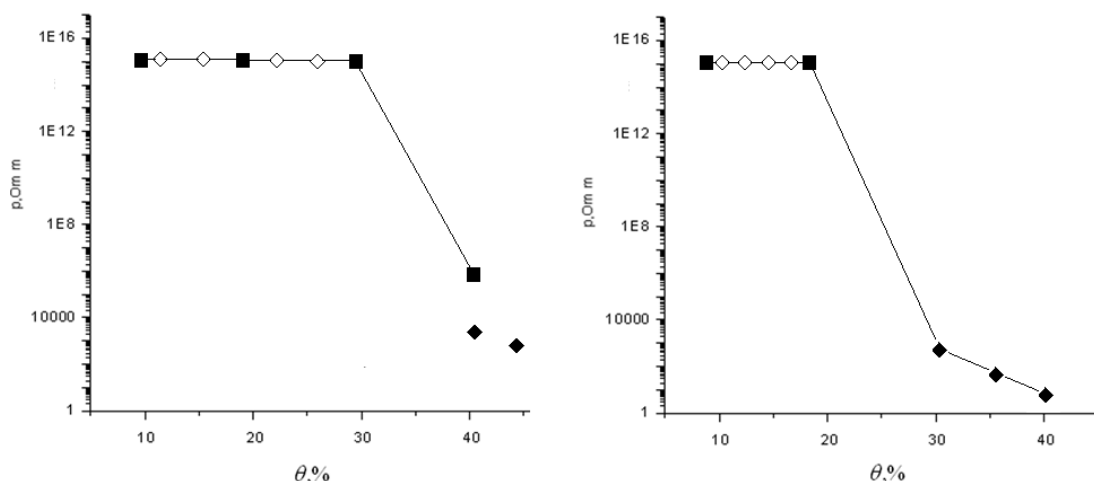


Рис. 3. Зависимость объёмного электрического сопротивления композитного материала от концентрации наполнителя (ТУ); блочные образцы (слева) и пленочные образцы (справа): линия – экспериментальные данные, \blacklozenge – теоретические кривые в соответствии с моделью Бруггемана, \diamond – теоретические кривые в соответствии с моделью Максвелла–Гарнетта

Теорий, описывающих изменения электрического сопротивления композитных материалов ниже порога протекания, не так много. В данной работе рассмотрена одна из наиболее известных вариаций теории

эффективной среды – модель Максвелла–Гарнетта. В данной теории основным параметром является эффективная диэлектрическая проницаемость композиционного материала.

Уравнение модели может быть записано в виде

$$\varepsilon_{eff} = \varepsilon_m \frac{\varepsilon_f(1 + 2\theta_i) - \varepsilon_m(2\theta_i - 2)}{\varepsilon_m(2 + \theta_i) - \varepsilon_f(1 - \theta_i)}, \quad (5)$$

где ε_{eff} , ε_m и ε_f – диэлектрическая проницаемость композита, матрицы и наполнителя соответственно, θ_i – объемная доля наполнителя.

На рис. 3 изображены экспериментальные и расчётные зависимости, полученные согласно модели Бруггемана. Наблюдается хорошее соответствие теории и эксперимента для пленочных образцов при концентрации наполнителя 30%–40%.

Следует отметить, что модель Максвелла–Гарнетта дает хорошее согласие с экспериментом для блочных образцов при концентрации наполнителя 0%–30%. Для композитных пленок наблюдается сходство теории и эксперимента при концентрации наполнителя 0%–20%.

Теоретическое описание электропроводности полученного композиционного материала с помощью теории перколяции в рамках решения задачи сфер

Рассмотренные выше модели способны описать процесс протекания только либо выше, либо ниже порога, однако нет данных о поведении зависимости непосредственно на самом пороге. Существуют специальные теории, описывающие материалы с резко различающимися свойствами.

Рассмотрим процесс электропроводности с точки зрения теории перколяции, которая позволяет провести расчет непосредственно на самом пороге. Согласно этой теории при определенной объемной доле технического углерода в композите частицы технического углерода образуют в матрице полипропилена бесконечный проводящий кластер, за счет чего наблюдается значительное снижение удельного сопротивления. Данная теория позволяет изучать процесс электропроводности не только выше и ниже порога протекания, но и на самом пороге.

В нашем случае изучаемый композитный материал на основе полипропиленовой матрицы является полиморфной структурой, т.е. в нем имеются области различной степени упорядоченности. Макромолекулы и их сегменты могут образовывать как трёхмерно упорядоченные структурные объёмы, так и аморфные области. В связи с этим для описания процесса рассматривалась задача сфер теории перколяции [10].

Произвелось усреднение по размеру агломератов частиц технического углерода, а также для каждого агломерата была построена «сфера». Все такие сферы имели одинаковый радиус. Если центр одной сферы лежит в другой сфере, то такие сферы считаются связанными.

Важно отметить, что отличительной чертой задачи сфер, например, от хорошо известных задачи узлов или задачи связей теории протекания является то, что сферы могут сколь угодно перекрываться друг с другом, за счет чего учитываются аморфность и локализация волновых функций в изучаемом полиморфном композите. При определенной концентрации технического углерода сферы образуют бесконечный кластер, за счет чего наблюдается значительное снижение удельного сопротивления материала.

Согласно решению задачи сфер была найдена зависимость удельного электрического сопротивления от концентрации наполнителя на пороге протекания, описываемая выражением [10]

$$\rho = R_0 \cdot \sqrt[3]{\frac{3}{4\pi N}} \cdot \left(\sqrt[3]{\frac{3}{4\pi N}} \frac{1}{g a_b^*} \right)^\nu e^{\frac{2 \cdot 1.39 \cdot \sqrt[3]{\frac{3}{4\pi N}}}{a_b^*}},$$

где R_0 – нормировочный коэффициент, принятый равным 1 Ом, $g=2$, N – объёмная концентрация наполнителя, $\nu = 0.8$ – для блочных образцов; $\nu = 1.3$ – для пленочных образцов; a_b^* – радиус охватывающей окружности, которая строится около каждой частицы наполнителя; данный параметр – некая аналогия боровского радиуса в атоме водорода.

Наблюдается близость экспериментальных и теоретических результатов (рис. 1), однако теоретические зависимости имеют более плавный характер.

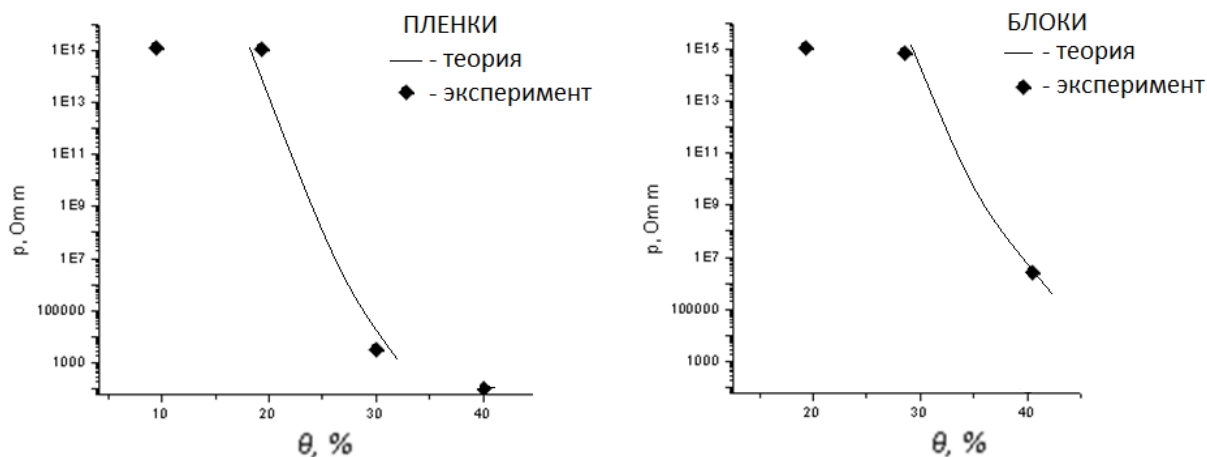


Рис. 3. Зависимость электрического сопротивления композита ПП/ТУ от массовой доли наполнителя в виде пленок и блоков

Заключение

Получен композитный материал в виде плёнок и блоков на основе полипропилена и технического углерода. Экспериментально получена зависимость электрического сопротивления композитных пленок и блоков от концентрации наполнителя – технического углерода.

Рассмотрены различные теоретические подходы для описания процесса электропроводности в композитах: теории смешения (теория Брэгга–Уильямса, теория Лихтенеккера, логарифмическая теория смешения),

теория эффективной среды (модель Максвелла–Гарнетта, модель Бруггемана) и решение задачи сфер в рамках теории перколяции.

Показано, что разные участки полученных экспериментальных зависимостей могут быть описаны с применением различных теоретических подходов: теория Брэгга–Уильямса, модель Максвелла–Гарнетта – при значениях концентрации наполнителя до порога протекания; теория Лихтенеккера, модель Бруггемана – при значениях концентрации наполнителя выше порога протекания; логарифмическая модель показывает значительное влияние концентрации наполнителя на проводимость в композитной структуре, решение задачи сфер теории перколяции хорошо описывает процесс на пороге протекания

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mdahri A., Carmona F., Brossea C., et al. Direct Current Electrical and Microwave Properties of Polymer–multiwalled Carbon Nanotubes Composites// Journal of Applied Physics. 2008.
2. Xiangcheng Luo, Chung D.D.L. Carbon–Fiber/Polymer–Matrix Composites as Capacitors// Composite Science and Technology. 2001. V.61.
3. Chung D.D.L., Wang S. Carbon Fiber Polymer–Matrix Structural Composites as a Semiconductor and Concept of Optoelectronic and Electric Devices Made from it // Smart Mater Struct. 1999. V. 8. P. 161.
4. Левин А. Полиэтилен и полипропилен: Современные методы производства и обработки. – М., 1961. 190 с.
5. Мотт Н. Электроны в неупорядоченных структурах. М.; 1969.
6. Москалюк О.А., Баланев А.С., Цобкалло Е.С., Юдин В.Е. // Сб. док. XVII региональной конф. «Физико–химия полимеров». Тверь, 2011. С.42–51.
7. Блайт Э. Р., Блур Д. Электрические свойства полимеров. М.; 2008.
8. Виноградов А.П. Электродинамика композиционных материалов. М., 2001.
9. Эфрос А.А. Физика неупорядоченных систем
10. Шкловский Б.И., Эфрос А.А. Электронные свойства легированных полупроводников. М., 1979.
11. Цобкалло Е.С., Баланёв А.С., Юдин В.Е., Москалюк О.А. // Известия вузов. Технология легкой промышленности. 2010. №4. С. 25–29.
12. Пилиповского и И. К. Ярцева. Л., 1967. 62 с.

УДК 677.017.63

Л.Я. Коновалова, М.М. Иовлева, С.И. Бандурян, А.М. Щетинин,
Т.К. Мусина

ООО «Лирсот», г. Мытищи

ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОЛОКНА АРМОС: ВЛИЯНИЕ ВЛАГИ

Изучены термомеханические свойства образцов волокна Армос в условиях воздействия влаги. Показано влияние влажности на γ -, β - и α -температуры стеклования полимера.

Волокно Армос получают, используя сополимер СПАБИ, состоящий из звеньев амидоимидазола и *p*-фенилентерефталамида. Волокна на основе полиамидоимидазола (СВМ) и на основе поли-*p*-фенилентерефталамида (Терлон), разработанные в 70-е годы прошлого столетия, изучены многими исследователями обстоятельно в самых различных аспектах, в том числе и в аспекте влияния на их структуру воды в жидкой и паровой фазах [1]. При этом было установлено, что вода в жидкой и паровой фазах воздействует по-разному на структуру параарамидных волокон в зависимости от того, является ли эта структура преимущественно кристаллической (Терлон) или жидкокристаллической (СВМ).

Волокно Армос применяется для получения различных видов изделий технического назначения и для изготовления пластика. При хранении и эксплуатации волокно Армос и изделия на его основе испытывают воздействие различных внешних условий (влаги, температуры, инсоляции и т.п.), что может изменять их эксплуатационные характеристики [2].

Задача работы – изучить влияние влаги на термомеханические свойства волокна Армос.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для исследования были взяты образцы нитей волокна Армос сухо-мокрого формования, термообработанные и термовытянутые.

Термомеханический анализ выполняли на приборе ТМ-7000 фирмы «Ulvac Sinku Riso» (Япония). Зажимная длина образца 15 мм. Распрямляющая нагрузка составила 0,01 % от разрывной. Изменение длины изучали в интервале 20–420°C при скорости нагрева 10°/мин на воздухе.

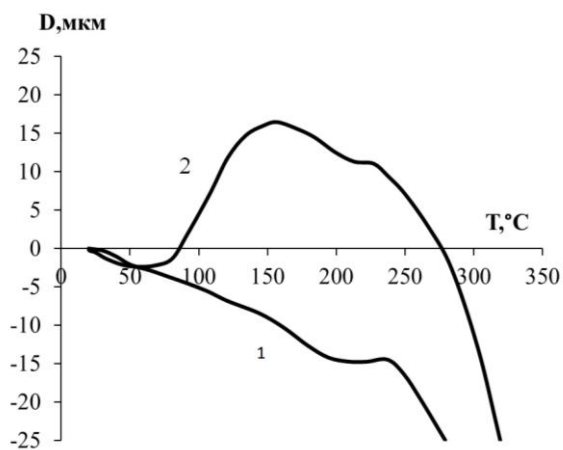


Рис. 1. Термомеханические кривые термообработанного волокна Армос: 1 – сразу после получения, 2 – через 6 месяцев после получения

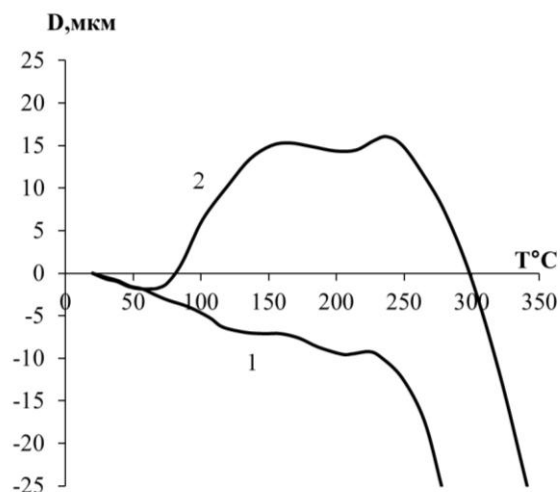


Рис. 2. Термомеханические кривые термообработанного волокна Армос: 1 – высушено после выдерживания на воздухе (6 месяцев), 2 – повторно выдержано на воздухе после сушки (2 месяца)

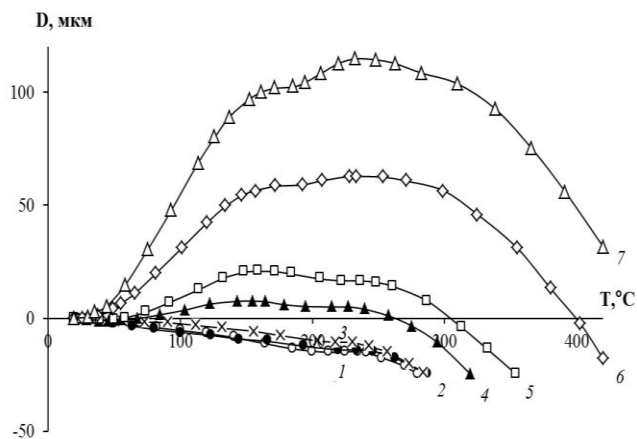


Рис. 3. Термомеханические кривые термообработанных образцов нити Армос, содержащих различное количество воды: 1 – 0%, 2 – 0,5%, 3 – 1%, 4 – 2%, 5 – 3%, 6 – 6%, 7 – 9% масс.

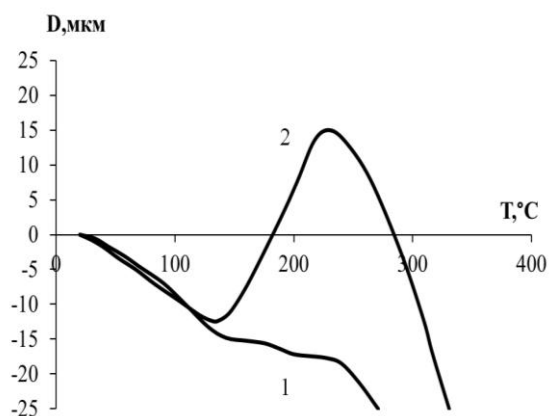


Рис. 4. Термомеханические кривые термообработанных образцов нити Армос, высушенных после различного содержания воды: 1 – после влажности нити 3% масс., 2 – после влажности нити 9% масс.

Существуют представления: если на термомеханической (ТМА) кривой при нагревании образца без нагрузки выявляется область самопроизвольного удлинения, то это может быть связано с упорядочением структуры, обусловленным переходом полимера в кристаллическое или ЖК-состояние [3–5].

Нами было замечено, что ТМА-кривые образцов Армос сразу после получения волокна и после хранения отличаются. Сразу после получения термообработанного образца волокна Армос ТМА-кривая находится в отрицательной области изменения длины, т.е. с повышением температуры происходит монотонная или с небольшими перегибами усадка образца, связанная, очевидно, с релаксацией напряжения,

появившегося при получении волокна (рис.1, кривая 1). После хранения образца в течение 6 месяцев в помещении, где влажность составляет 40 – 60 %, вид ТМА–кривой изменяется: на ней появляется область самопроизвольного удлинения (рис.1, кривая 2). После подсушивания такого волокна при 110°C ТМА–кривая приобретает вид кривой 1 на рис.1, а последующее хранение приводит к виду термомеханической кривой 2 рисунка 1 (рис. 2, кривые 1 и 2). Аналогичная картина наблюдается и для термовытянутого волокна. Таким образом, наблюдается обратимое изменение термомеханических свойств волокна Армос при подсушивании – хранении волокна. Это может подтверждать высказанное в [2; 6] предположение о том, что структура волокна Армос состоит из кристаллических узлов (ПФДА) и жидкокристаллических межузлий (ПАБИ). При термообработке и прогреве происходит упорядочение структуры на уровне кристаллических и ЖК–образований: на ТМА–кривых нет областей самоудлинения, лишь при ~ 235°C наблюдается небольшой перегиб, связанный с увеличением подвижности некоторых элементов структуры. При хранении под влиянием влаги окружающей среды ЖК–образования, по–видимому, разупорядочиваются, а затем в условиях нагрева при проведении опыта идет снова самоупорядочение и на ТМА–кривых появляются области самоудлинения.

В работах [2; 6] было показано также, что кинетика поглощения паров воды волокном типа Армос сильно растянута во времени. На основании приведенных выше и полученных ранее данных можно предполагать, что основной причиной изменения термомеханических свойств нити Армос является именно влияние влажности окружающей среды и соответственно влажности самой нити Армос. Для дополнительной проверки этого предположения была выполнена серия опытов: нити выдерживали в эксикаторах с различной упругостью паров воды для достижения ими влажности 0.5, 1, 2, 3, 6 и 9 % масс. Перед этим нити сушили в шкафу при 110°C до постоянного веса.

На рис. 3 представлены термомеханические кривые термообработанной нити Армос, содержащей различное количество воды. Следует из рисунка, с увеличением влажности нити самоудлинение образца увеличивается.

Почти все полученные ТМА–кривые (рис. 1–3) имеют более или менее выраженный ступенчатый вид. Это может указывать на наличие в этом полимере γ –, β – и α –температур стеклования (в порядке повышения температуры) [7–9]. Следует отметить, что γ – и β –переходы связывают с подвижностью функциональных групп, α –переход – с подвижностью сегментов полимерной цепи. Из рис.3 следует, что на γ –, β – и α –переходы существенное влияние может оказывать влажность полимера. После

сушки при 110°C волокна, поглотившего 3 % масс. воды, термомеханическая кривая восстанавливается, а у волокна, поглотившего 9 % воды, восстановление не наблюдается (рис. 4). Из этого следует, что граница обратимых изменений лежит в интервале 3–6 % масс. сорбированной воды. Интересно обратить внимание на то, что эта граница близка к значению влаги, которое способно удерживать волокно при соотношении порядка 1 моль H₂O на 1 осново–моль полимера. Этот факт может свидетельствовать об эквимольном прочном взаимодействии амидных и имидных групп полимера с молекулами воды.

Нами было измерено непосредственно изменение длины нити при хранении на воздухе. Для этого волокно зажимали в шаблоне держателями, помещали в прибор ТМ–7000 и отмечали положение по микрометру, вмонтированному в прибор. Затем этот образец в свободном состоянии сушили в шкафу (не убирая держатели), опять помещали в прибор и фиксировали его размер микрометром. Разница в показаниях микрометра до и после сушки дает абсолютное изменение длины образца. Опыты проводили с нитями, хранившимися на воздухе более 6 месяцев. Показано, что после сушки в шкафу при 110°C длина термообработанного и термовытянутого образцов нитей Армос увеличилась, а после пребывания в эксикаторе с влажностью 65 % уменьшилась. При повторной сушке длина нити увеличилась вновь. Для термообработанного образца эти обратимые изменения составляют 0,2–0,3 %, для термовытянутого образца 0,1–0,2 %. Эти результаты находятся в полном соответствии с описанными выше ТМА–кривыми.

С помощью метода ТМА показано, что при хранении термовытянутых и термообработанных нитей Армос на воздухе характер ТМА–кривых изменяется в основном в результате воздействия влаги (сорбции паров воды волокном). При определенных условиях этот процесс полностью или частично обратим.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Иовлева М.М., Коновалова Л.Я., Негодева Г.С., Сокира А.Н. и др. // Высокомолек. соед. 1983. Т. 25, №10. С. 776.
2. Коновалова Л.Я., Иовлева М.М., Негодяева Г.С. и др. // Хим. волокна. 2003. № 2. С. 49–51.
3. Папков С.П. // Высокомолек. соед. 1977. А. Т. 19, №1. С. 3–18.
4. Папков С.П. // Хим. волокна. 1977. № 3. С. 7–11.
5. Калашник А.Т., Папков С.П. // Высокомолек. соед. 1981. Т. 23, № 10. С.2302–2308.
6. Иовлева М.М., Коновалова Л.Я., Дрозд Л.И., Бандурян С.И., Платонов В.А., Негодяева Г.С., и др. // Хим. Волокна. 2001. № 1. С. 22–25.
7. Рабек Я. Экспериментальные методы в химии полимеров. Пер. с англ. М., 1983. Т.2. 480 с.
8. Бартенев Г.М., Зеленев Ю.В. Курс физики полимеров. Изд. Химия. Л. 1976, С. 50–67.
9. Иовлева М.М., Бандурян С.И., Мусина Т.К. // Волокна и нити специального назначения: получение, структура, свойства, применение. М., 2010. Вып.2. С. 83–121.

УДК 678.664

Е.Р. Волкова, В.В. Терешатов, С.А. Астафьева, Ж.А. Внутских,
Д.М. Кисельков, Д.Д. Талин

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт технической химии
УрО РАН, г. Пермь, Россия

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЙ СКАНИРУЮЩЕЙ КАЛОРИМЕТРИИ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ СТРУКТУРЫ ЖЕСТКИХ ПОЛИУРЕТАНОВ

Исследованы теплофизические свойства жестких полиуретанов на основе полиизоцианата и смеси гидроксилсодержащих олигомеров различной функциональности методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Обнаружена корреляция между длиной олигодольных сегментов и температурой стеклования полимера.

Известно, что структура полимера определяет уровень межмолекулярного взаимодействия, который обуславливает многие свойства материала. В основе описания процессов стеклования и деформирования лежит представление о физической сетке, образованной за счет лабильных молекулярных связей [1; 2].

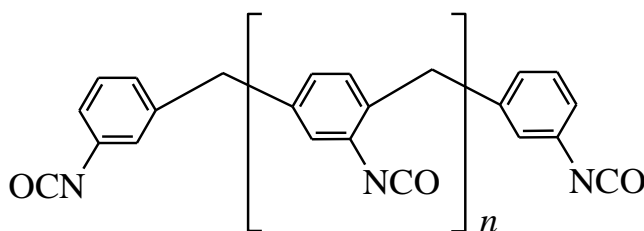
Целью настоящей работы является изучение взаимосвязи между структурой и теплофизическими свойствами (температура стеклования T_g , изменение теплоёмкости в области стеклообразного перехода ΔC_p) многокомпонентных полиуретанов (ПУ).

Актуальность таких исследований обусловлена возможностью формирования высокопрочных конструкционных ПУ низкотемпературного отверждения с заданным комплексом свойств за счет направленного регулирования структуры полимера.

Характер межмолекулярного взаимодействия в ПУ исследовали методом ДСК, который позволяет определять температуру стеклования T_g и изменение теплоёмкости в области стеклообразного перехода ΔC_p , основанного на изменении количества теплоты, поглощенной образцом полимера при нагревании.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования рассмотрены многокомпонентные ПУ композиты на основе олигомерных смесей и полиизоцианата (ПИЦ), содержащего 70% дифенилметандиизоцианата и 30% изоцианата структурной формулы



Олигомерная основа представляет собой смесь гидроксилсодержащих полиэфиров различной функциональности: олигодиола – Лапрол 402 ($M = 420 \div 1050$, $f = 2$), полиола – Лапрол 373 ($M = 370$, $f = 3$) и N,N,N',N'–тетраakis-(–2–гидроксипропил)–этилендиамина – Лапрамол 294 ($M = 290$, $f = 4$), который благодаря третичным атомам азота служит одновременно сшивающим агентом и катализатором процесса уретанообразования [3; 4].

Полиола предварительно сушили при температуре 80 ± 1 °С и остаточном давлении $3 \div 5$ кПа до содержания влаги не более 0.03 %. Количество реагентов в системе рассчитывали исходя из эквимолярного соотношения NCO и OH–групп. ПУ синтезировали одностадийно при температуре 25 ± 0.5 °С в течение 2 мин и отверждали при комнатной температуре.

ДСК–кривые снимали на приборе DSC 822^e (фирмы «Mettler–Toledo», Швейцария) при скорости нагревания 0.083 град·с^{–1} в диапазоне температур $-50 \div +250$ °С. Температуру стеклования определяли по кривым ДСК как температуру средней точки между экстраполированным началом и концом стеклования.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее, методом ИК–спектроскопии была исследована кинетика взаимодействия и определены константы скорости уретанообразования индивидуальных полиолов с изоцианатом [5; 6]. На основании этих исследований было показано, что при синтезе ПУ на основе смеси гидроксилсодержащих олигомеров различной реакционной способности, в первую очередь с ПИЦ реагирует многофункциональный олигомер с третичными атомами азота в цепи.

Затем образовавшийся первичный продукт присоединения (I), содержащий реакционные NCO–группы, вступает во вторичную реакцию с OH–группами диола, образуя разветвленную структуру (II). Взаимодействие продукта II с триолом приводит к образованию пространственно сшитого ПУ (рис. 1). Таким образом, диольные и полиольные сегменты чередуются с жесткими (уретановыми), которые составляют узлы пространственной физической сетки [7; 8]. В результате такого последовательного взаимодействия формируется регулярная структура полимера.

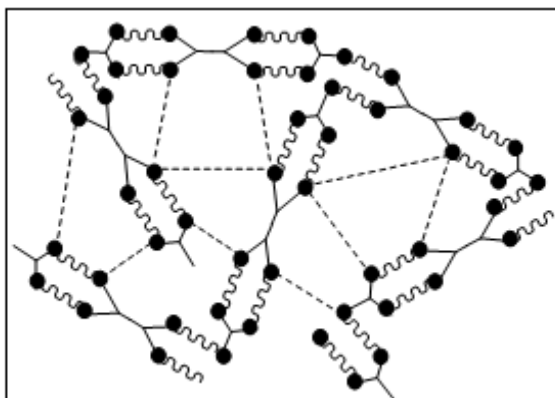


Рис. 1. Фрагмент предполагаемой пространственной сетки жесткого ПУ и элементы структуры: \times – звено этилендиамина, \sim – звено диола, \bullet – уретановая группа (жесткий сегмент), > – звено триола, $---$ – водородная связь

На рис. 2 представлены ДСК-кривые, по которым определяли T_g и ΔC_p исследуемых ПУ (таблица). Композиции отличаются длиной олигоэфирных блоков, размер которых определяется молекулярной массой исходного олигоддиола. По величине длины олигоддиольной составляющей образцы располагаются в ряд ПУ-1 < ПУ-2 < ПУ-3 < ПУ-4 < ПУ-5.

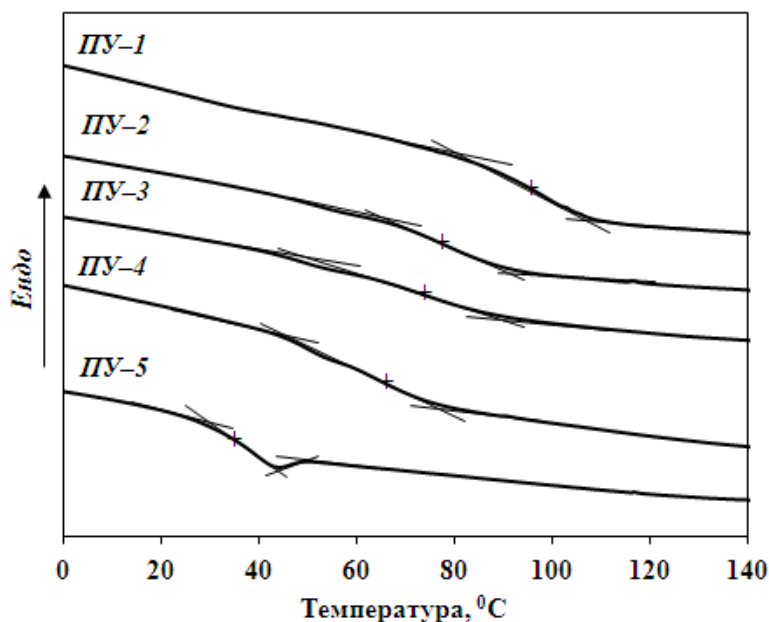


Рис. 2. Кривые ДСК полиуретановых образцов

Температуры стеклования и изменения теплоемкости полиуретанов

Образец	Температура стеклования, T_g , °C				ΔC_p , Дж/г·°K
	начальная	конечная	средняя	диапазон	
ПУ-1	85.1	111.8	97	26.7	0.292
ПУ-2	60.0	81.7	75	21.7	0.308
ПУ-3	62.3	82.6	73	20.3	0.409
ПУ-4	57.4	75	66	17.6	0.571
ПУ-5	20.6	36.6	34	16.0	0.593

Из таблицы и рис. 2 видно, что замена бифункционального гликольного сегмента на менее протяженный приводит к повышению T_g и понижению значений ΔC_p , которые, как известно, нелинейно уменьшаются с ростом содержания жестких блоков в полимере [8]. Кроме

того, материал ПУ–1 характеризуется более широким температурным интервалом стеклования по сравнению с ПУ–5. Так как жесткие уретановые сегменты ковалентно связаны с диольными, то уменьшение длины межузловых цепей приводит не только к увеличению эффективной плотности физической сетки, но и уменьшению сегментальной подвижности олигоэфирных фрагментов и гибкости полимерных цепей, следствием чего являются высокие прочность, упругость и T_g полимера. Сдвиг T_g в более высокую область обусловлен потерей подвижности полимерных цепей в результате образования монолитной сетки [10].

Сравнительный спектральный анализ показал, что на КР–спектрах полиуретанов, характеризующихся высокими T_g , отмечено возрастание относительной интенсивности пиков, характерных для упорядоченных самоассоциатов уретановых групп, образующих жесткосегментную микрофазу. Существенный рост относительной интенсивности полосы 1702–1700 см^{-1} свидетельствует об образовании полимера с более регулярной структурой, о усилении межмолекулярного взаимодействия и формировании прочной сетки водородных связей, центрами которой являются жесткие блоки, образованные в результате реакции NCO–групп ПИЦ и OH–групп олигомера [11].

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 14–03–00051) и УрО РАН (проект 12–Т–3–1002).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Иржак В.И., Королев Г.В., Соловьев М.Е. // Успехи химии. 1997. Т. 66. № 2. С. 179.
2. Rozenberg V.A. // Adv. Polym. Sci. 1986. V. 75. P. 113.
3. Саундерс Дж., Фриш К. Химия полиуретанов: пер. с англ. М., 1968.
4. Волкова Е.Р., Терешатов В.В., Внутских Ж.А. // Журнал прикладной химии. 2010. Вып. 83, № 8. С. 1266.
5. Волкова Е.Р., Терешатов В.В., Карманов В.И. // Журнал прикладной спектроскопии. 2010. Т. 77. № 5. С. 797.
6. Волкова Е.Р., Карманов В.И., Терешатов В.В. // Журнал прикладной спектроскопии. 2013. Т. 80, №4. С. 519.
7. Керча Ю.Ю., Онищенко З.В., Кутянина В.С., Шелковникова А.А. Структурно–химическая модификация эластомеров. Киев, 1989.
8. Blake I., Yang W., Anderson R., Macosko C. // Polym. Eng. Sci. 1987. V. 27, № 16. P.1215.
9. Бернштейн В.А., Егоров В.М. Дифференциальная сканирующая калориметрия в физико–химии полимеров. Л., 1990.
10. Липатова Т.Э. Каталитическая полимеризация олигомеров и формирование полимерных сеток. Киев, 1974.
11. Волкова Е.Р., Карманов В.И., Терешатов В.В. // Перспективные материалы. 2012. №2. С. 46.

ВЛИЯНИЕ МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИСТЕМЫ ГИДРОКСИПРОПИЛЦЕЛЛЮЛОЗА – ЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ

Исследованы фазовые переходы и реологические свойства растворов гидроксипропилцеллюлозы в этиленгликоле. Показано, что наложение магнитного поля приводит к росту вязкости, при этом концентрационная зависимость влияния магнитного поля на вязкость описывается кривой с максимумом.

В последние годы на кафедре высокомолекулярных соединений Уральского федерального университета проводятся исследования [1–4] реологических свойств растворов жесткоцепных полимеров, а именно эфиров целлюлозы. Молекулы целлюлозы и ее производных имеют жесткую спиральную конформацию и способны упорядочиваться, образуя в концентрированных растворах жидкие кристаллы холестерического типа [5]. Дополнительная ориентация таких макромолекул, вызванная магнитным полем, приводит к расширению температурно–концентрационной области существования ЖК–фаз и дополнительной самоорганизации макромолекул [3; 4; 6–9]. При этом сведения о влиянии магнитного поля на вязкость растворов полимеров малочисленны. В этой связи цель настоящей работы – изучение реологического поведения системы гидроксипропилцеллюлозы–этиленгликоль в магнитном поле и в его отсутствие.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследовали гидроксипропилцеллюлозу (ГПЦ) фирмы «Aqualon» с молекулярной массой $M_n \sim 10^5$ и степенью замещения $\alpha=2.25$. В качестве растворителя использовали этиленгликоль, о чистоте которого судили по показателю преломления. Растворы ГПЦ готовили в запаянных ампулах в течение нескольких недель при температуре 363 К. Фазовое состояние и фазовые переходы растворов изучали с помощью поляризационного микроскопа «OLYMPUS BX–51» методом точек помутнения и с помощью поляризационной фотоэлектрической установки [10]. Измерения вязкости растворов проводили с помощью модифицированного реометра «Rheotest RN 4.1», рабочий узел которого был изготовлен из маломаннитного вещества – латуни. Для изучения влияния магнитного поля на реологические свойства растворов использовали два магнита: 1 – создающий магнитное поле с напряженностью $3.7 \perp$ кЭ и направлением силовых линий, перпендикулярным оси вращения ротора, 2 – создающий магнитное поле с напряженностью $3.6 \parallel$ кЭ и направлением силовых линий, параллельным оси вращения ротора. Рабочий узел с раствором при 298 К помещали в магнитное поле, выдерживали 20 мин и определяли вязкость в магнитном поле при увеличении скорости сдвига.

Металлический ротор, вращающийся в магнитном поле, может рассматриваться как генератор тока, замкнутый на себя [11]. При работе генератора возникает тормозящий момент, который называется электромагнитным моментом. В результате при измерении напряжения сдвига деформируемых растворов фиксируемое значение получается больше истинного на величину, связанную с электромагнитным моментом. Для учета электромагнитного момента была построена корректировочная зависимость напряжения сдвига от скорости сдвига в рабочем узле, между поверхностями цилиндров которого находился воздух. Истинное значение напряжения сдвига для растворов получали как разницу между измеренной величиной и корректировочной для одной и той же скорости сдвига. При ориентации силовых линий магнитного поля вдоль оси вращения ротора магнитный поток через вертикальное сечение ротора равен нулю, электромагнитный момент также равен нулю.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

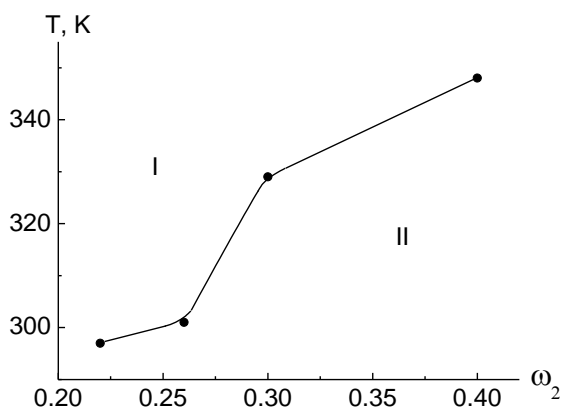


Рис. 1. Пограничная кривая системы ГПЦ – этиленгликоль: I область прозрачных изотропных растворов, II – область опалесцирующих анизотропных растворов

Результаты исследования фазовых переходов системы ГПЦ–этиленгликоль приведены на рис. 1. Из рис. 1 следует, что при 298 К анизотропное состояние возникает в системе ГПЦ – этиленгликоль при массовой доле полимера $\omega_2 > 0.26$. Эти результаты подтверждены исследованиями растворов с помощью поляризационного микроскопа и фотоэлектрической установки.

Типичные кривые зависимости вязкости растворов от скорости сдвига в магнитном поле и в его отсутствие приведены на рис. 2. Из полученных данных следует, что изученные растворы являются неньютоновскими жидкостями. Это проявляется в уменьшении вязкости при увеличении напряжения сдвига, что согласуется с литературными данными для других ЖК систем [4; 12–17] и свидетельствует о разрушении исходной структуры растворов полимеров и ориентации макромолекул по направлению течения в процессе деформации.

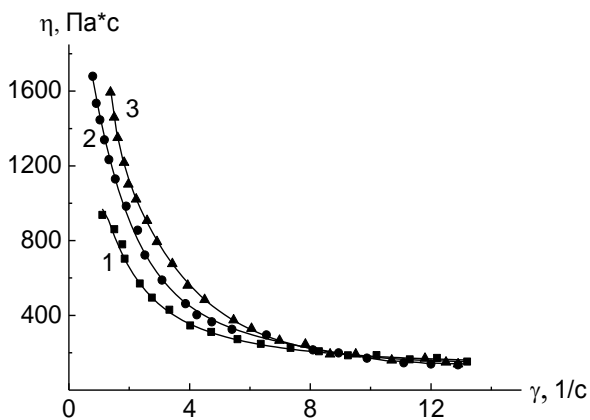


Рис. 2. Зависимость вязкости от скорости сдвига раствора ГПЦ в этиленгликоле. $\omega_2 = 0.15$. $H=0$ (1), $H_{||}=3.6$ (2) и $H_{\perp}=3.7$ кЭ (3). $T=298$ К

При наложении магнитного поля вязкость растворов увеличивается. Согласно Миллеру и сотр. [18] макромолекулы ориентируются в магнитном поле длинными цепями параллельно силовым линиям. Такая ориентация обусловлена не наличием постоянных магнитных доменов, а молекулярной диамагнитной анизотропией макромолекул. Это приводит к образованию надмолекулярных частиц и особенности вблизи фазового ЖК перехода [3; 4; 8; 9] и увеличению

вязкости. При анализе обнаруженных закономерностей следует учитывать следующие факторы:

1. Магнитное поле приводит к дополнительной самоорганизации макромолекул, что должно проявляться в повышении вязкости.
2. Процессы, протекающие при течении растворов в магнитном поле, можно представить с помощью схем (рис. 3, а, б).

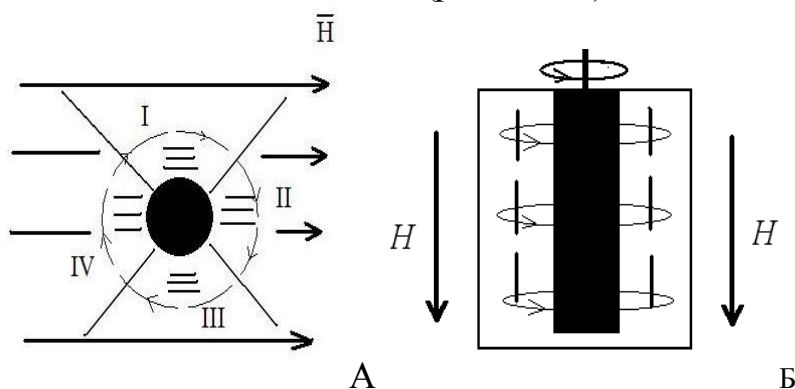


Рис. 3. Схема течения раствора в магнитном поле с силовыми линиями, направленными перпендикулярно оси вращения ротора (вид сверху) (а) и параллельно оси вращения ротора (вид сбоку) (б)

В случае направления силовых линий перпендикулярно оси вращения ротора ориентация макромолекул в квадрантах I и III совпадает с направлением течения и вязкость может уменьшаться. В квадрантах II и IV ориентация макромолекул перпендикулярна направлению течения и

вязкость должна увеличиваться. По-видимому, в этом случае вязкость может как уменьшаться, так и увеличиваться.

При направлении силовых линий параллельно оси вращения ротора (рис. 9, б) макромолекулы ориентируются длинными осями вдоль оси вращения ротора, т.е. перпендикулярно направлению течения, в результате чего может происходить увеличение вязкости.

Для дальнейшего анализа использовали значения вязкости при $\gamma=2.5$ s^{-1} , так как только при небольших скоростях сдвига наблюдаются зависимости, типичные для растворов жесткоцепных полимеров [1–4; 12–15]. На рис. 4. приведены концентрационные зависимости относительной вязкости η/η_0

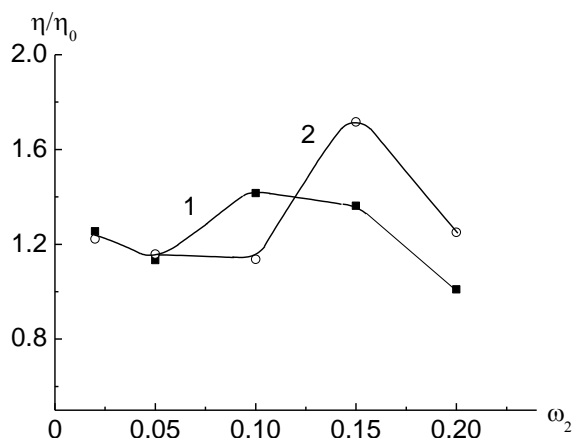


Рис. 4. Концентрационные зависимости η/η_0 системы ГПЦ – этиленгликоль. $N_{||}=3.6$ (1) и $N_{\perp}=3.7$ кЭ (2). $\gamma=2.5$ с⁻¹, $T=298$ К

системы ГПЦ – этиленгликоль (η и η_0 – вязкость раствора в магнитном поле и в его отсутствие соответственно). Видно, что в изученном диапазоне составов значения η/η_0 больше единицы и концентрационные зависимости этой величины описываются кривыми с максимумом. В разбавленных растворах число макромолекул не велико, поэтому влияние поля не значительно. С ростом

концентрации полимера в растворе увеличивается число макромолекул, способных к ориентации в магнитном поле, и воздействие поля на свойства системы растет. Однако при больших значениях концентрации увеличивается плотность флуктуационной сетки зацепления, препятствующих протеканию ориентационных процессов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 12–08–00381–а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вшивков С.А., Русинова Е.В. // Высокомолек. соед. А. 2008. Т. 50, № 2. С. 237.
2. Вшивков С.А., Русинова Е.В. // Журнал прикладной химии. 2011. Т. 84, вып. 10. С. 1739.
3. Вшивков С.А. Фазовые переходы полимерных систем во внешних полях. СПб, 2013.
4. Вшивков С.А., Бызов А.А. // Высокомолек. соед. Сер.А. 2013. Т. 55, № 2. С. 170.
5. Куличихин В.Г., Голова Л.К. // Химия древесины. 1985. № 3. С. 9.
6. Вшивков С.А., Русинова Е.В. // Высокомолек. соед. Сер.А. 2008. Т. 50, № 7. С. 1141.
7. Вшивков С.А., Галяс А.Г., Куценко Л.И., Тюкова И.С., Терзиян Т.В., Шепегун А.В. // Высокомолек. соед. А. 2011. Т. 53, № 1. С. 3.
8. Вшивков С.А., Галяс А.Г. // Высокомолек. соед. А. 2011. Т. 53. № 11. С. 1892.
9. Вшивков С.А., Зубарев А.Ю., Сафронов А.П. Самоорганизация, фазовые переходы и свойства анизотропных сред в магнитном и механическом полях. Екатеринбург, 2011.
10. Вшивков С.А., Русинова Е.В., Кудреватых Н.В., Галяс А.Г., Алексеева М.С., Кузнецов Д.К. // Высокомолек. соед. А. 2006. Т. 48, № 10. С. 1870.
11. Китаев Е.В., Гревцев Н.Ф. Курс общей электротехники. М., 1945.
12. Yang J.T. // J. Amer. Chem. Soc. 1958. V. 80, №8. P. 1783.
13. Yang J.T. // J. Amer. Chem. Soc. 1959. V. 81, №15. P. 3902.
14. Hermans J., Jr. // J. Coll. Sci. 1962. V. 17, № 5. P. 638.
15. Куличихин В.Г., Платонов В.А., Коган Е.Г. и др. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т.20, № 10. С. 2224.
16. Малкин А.Я., Исаев А.И. Реология: концепции, методы, приложения. СПб, 2007.
17. Papkov S.P., Kulichihin V.G., Kalnykova V.D., Malkin A.Ya. // J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed. 1974. V. 12. P. 1753.
18. Miller W.G., Wu C.C., Wee E.L., Santee G.L., Rai J.H., Goebel K.D. // Pure Appl. Chem. 1974. V. 38, №1. P. 37.

Б.И. Лирова, Е.А. Лютикова, Т.Э. Филина, Я.Р. Павлинова

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

МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЭТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ С ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДОМ И НИТРОМЕТАНОМ

Методами ИК–Фурье спектроскопии, рентгеноструктурного анализа и поляризационной микроскопии изучены межмолекулярное взаимодействие и структура пленок этилцеллюлозы в процессе сорбции паров диметилсульфоксида и нитрометана.

В силу большого практического применения и доступности эфиры целлюлозы, получаемые на основе природного ежегодно возобновляемого сырья, продолжают оставаться широко изучаемыми полимерами. Интерес к эфирам целлюлозы, обладающим повышенной жесткостью цепей макромолекул, обусловлен также их способностью образовывать ЖК состояние в растворах и в присутствии паров растворителей. При этом фазовое поведение полимерных систем зависит от специфического взаимодействия растворителей с макромолекулами. В связи с этим выяснение роли внутри– и межмолекулярных взаимодействий, обусловленных водородными связями, и конформаций макромолекул в образовании ЖК фазы производными целлюлозы приобретает особую актуальность. Ранее методом ИК–Фурье спектроскопии нами был изучен механизм формирования ЖК фазы в пленках ацетатов целлюлозы в процессе сорбции паров диметилсульфоксида и нитрометана [1; 2]. Задача данной работы состояла в изучении механизма межмолекулярного взаимодействия диметилсульфоксида и нитрометана с простым эфиром целлюлозы – этилцеллюлозой (ЭЦ), для которого известно образование ЖК фазы [3–5].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования являлись пленки ЭЦ, приготовленные из 1,5% растворов в этиловом спирте. Для получения пленок использовали ЭЦ марки N 100 производства фирмы «Aqualon–Hercules» с $M_n = 4.7 \cdot 10^4$ и со степенью замещения 2.5. Пленки готовили на подложке из полированного стекла. Растворитель испаряли при комнатной температуре в воздушном термостате в течение суток, затем сушили до постоянной массы в вакуумном шкафу без нагревания. Толщина пленок составляла ~30 мкм.

В качестве растворителей использовали диметилсульфоксид (ДМСО) – апротонный сильнодонорный полярный растворитель (донорное число $DN_{SbCl_5} = 28,9$, дипольный момент $\mu = 3,96$ D) и нитрометан (НМ) – апротонный слабодонорный полярный растворитель (донорное число $DN_{SbCl_5} = 2,7$, дипольный момент $\mu = 3,54$ D) [6]. Чистоту растворителей контролировали спектроскопически.

Сорбцию паров растворителей пленками ЭЦ осуществляли при комнатной температуре в герметически закрытом сосуде, частично заполненном растворителем. Количество поглощенных паров растворителя определяли гравиметрически. Содержание полимера в конце опытов составляло ~84% для ДМСО и ~74% для НМ. Фазовое состояние систем оценивали методом поляризационной микроскопии с помощью оптического микроскопа «Olympus BX-1» в проходящем свете.

ИК спектры записывали на ИК-Фурье спектрометре «Nicolet 6700» Thermo Scientific с детектором DTGS. Обработка и анализ спектров осуществляли с помощью программного обеспечения OMNIC.

Исследование структуры пленок проводили также методом рентгеноструктурного анализа на приборе «Bruker D8 ADVANCE» с излучением $\text{Cu } K_{\alpha}$ в диапазоне углов 2θ : 6° – 40° .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

О межмолекулярном взаимодействии ЭЦ с растворителями в процессе сорбции их паров судили по изменениям в ИК спектрах в области валентных колебаний гидроксильных ($\nu_{\text{O-H}}$) групп макромолекул, которые могут участвовать в образовании внутри- и межмолекулярных водородных связей, оказывающих влияние на формирование структуры полимера [1; 2; 7]. Полоса поглощения $\nu_{\text{O-H}}$ эфиров целлюлозы имеет сложную форму, обусловленную наличием различных по энергии типов водородных связей [5; 8–10]. На рис. 1 представлен ИК спектр ЭЦ в области валентных колебаний гидроксильных групп в сравнении с ИК-спектром диацетата целлюлозы (ДАЦ), близкой степени замещения [2]. Разделение полос поглощения на составляющие компоненты было проведено по программе PEAK RESOLVE. Полосы с максимумами $\sim 3636 \text{ см}^{-1}$ и $\sim 3609 \text{ см}^{-1}$ следует отнести к колебаниям свободных первичных и вторичных гидроксильных групп в макромолекулах эфиров целлюлозы [11; 12]. Полоса поглощения $\sim 3480 \text{ см}^{-1}$ 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 $\text{O}_{(2)}-\text{H}_{(2)}\dots\text{O}'_{(6)}$ [8; 9]. Полоса поглощения $\sim 3560 \text{ см}^{-1}$ относится к слабым межмолекулярным Н-связям $\text{O}'_{(6)}-\text{H}'_{(6)}\dots\text{O}'_{(3)}$ с участием первичных гидроксильных групп эфиров целлюлозы [8; 9].

Наличие низкочастотной полосы $\sim 3416 \text{ см}^{-1}$ связано с валентными колебаниями ОН групп, включенными в относительно сильные межцепные водородные связи $\text{O}-\text{H}\dots\text{O}-\text{H}$ и $\text{O}-\text{H}\dots\text{O}=\text{C}$ [8].

На основании результатов разделения полос поглощения $\nu_{\text{O-H}}$ ЭЦ и ДАЦ на составляющие компоненты было рассчитано количество ОН групп (X), участвующих в различных по прочности внутри- и межмолекулярных водородных связях [2] (см. таблицу).

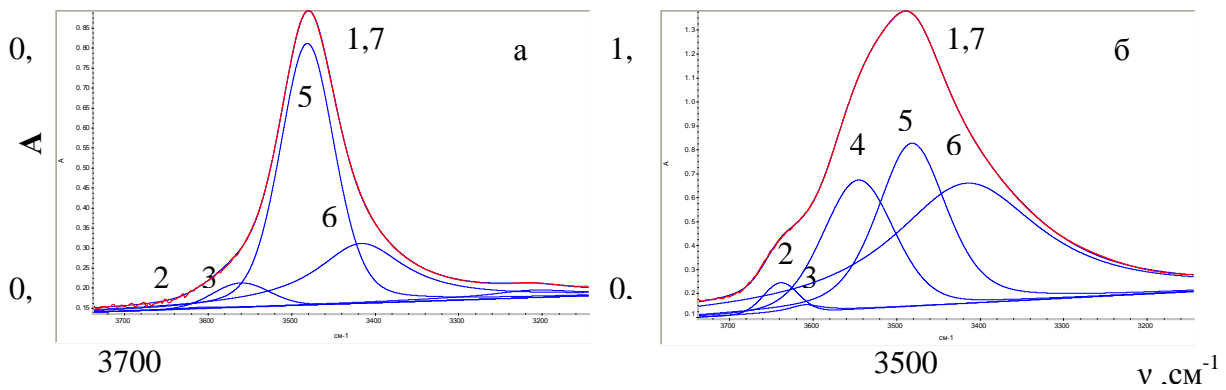


Рис. 1. Разделение экспериментальных полос поглощения (1) ν_{OH} исходных пленок ЭЦ (а) и ДАЦ (б) на компоненты (2–6). Кривая 7 – результат сложения 2–6

Результат разделения ν_{OH} на компоненты для пленок ЭЦ и ДАЦ

ν_{OH}, cm^{-1}		Типы Н–связей	$X_{\text{ЭЦ}}, \%$	$X_{\text{ДАЦ}}, \%$
ЭЦ	ДАЦ			
3416	3415	сильные межмолекулярные	26.3	40.5
3480	3481	внутримолекулярные	67.4	31.7
3560	3550	слабые межмолекулярные	6.1	24.3
3609	3609	свободные ОН группы	0.2	0.7
3636	3638		0	2.7

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

компонента полосы поглощения.

В исходной плёнке ЭЦ в отличие от ДАЦ большая часть ОН групп участвует во внутримолекулярных водородных связях, что обуславливает бóльшую жёсткость макромолекул ЭЦ по сравнению с ацетатом целлюлозы [7]. По-видимому, с этим связана анизотропная структура исходных пленок ЭЦ, получаемых из раствора, в отличие от ДАЦ (рис.2, а и б).

На рис. 3 представлены ИК–спектры пленок ЭЦ в области валентных колебаний гидроксильных групп в процессе сорбции паров ДМСО и НМ, а на рис. 4 – разделение полос поглощения ЭЦ после 300 мин сорбции растворителей.

При поглощении ДМСО пленкой ЭЦ по сравнению с исходной пленкой происходит появление дополнительной полосы поглощения в низкочастотной области $\sim 3310 \text{ cm}^{-1}$ которая согласно [2], относится к образованию прочного сольватного комплекса $\text{OH} \dots \text{OH} \dots \text{O}=\text{S}$ (II). В полосу $\sim 3416 \text{ cm}^{-1}$ вносит вклад менее прочный сольватный комплекс $\text{OH} \dots \text{O}=\text{S}$ (I). В процессе сорбции НМ пленкой ЭЦ новых полос поглощения не образуется. Взаимодействие НМ с ОН группами полимера вносит вклад в полосу поглощения $\sim 3560 \text{ cm}^{-1}$ [1].

Зависимости изменения долей разных типов Н–связей в процессе сорбции ДМСО и НМ пленками ЭЦ приведены на рис. 5.

При сорбции ДМСО доля свободных ОН групп (кривые 1,2), слабых межмолекулярных (кривая 3) и сильных межцепных связей (кривая 5) в процессе сорбции меняется мало. Появляется и увеличивается количество сольватных комплексов II с ДМСО. Образование сольватных комплексов I конкурирует, по-видимому, с разрушением сильных межцепных связей (кривая 5).

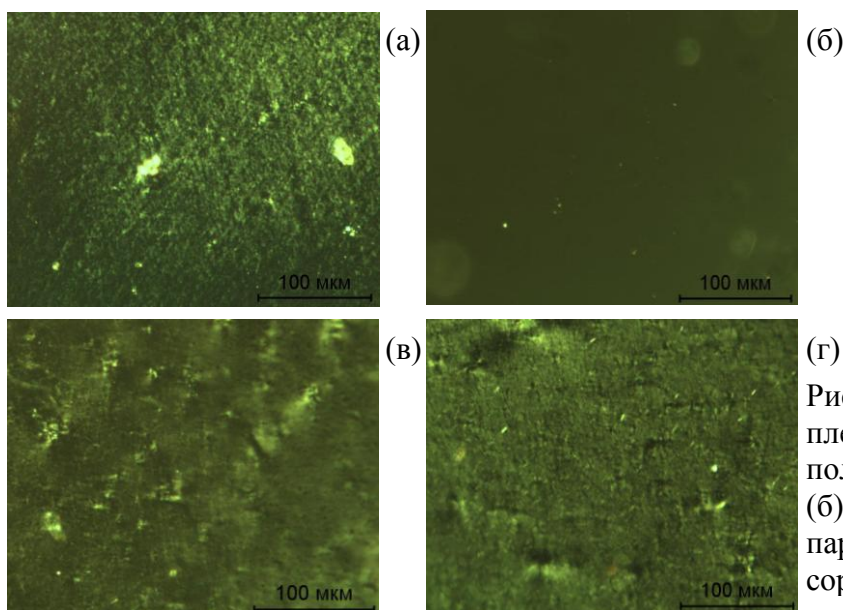


Рис. 2. Микрофотографии пленок в скрещенных поляроидах: ЭЦ (а), ДАЦ (б), ЭЦ после сорбции паров ДМСО (в), ЭЦ после сорбции паров НМ (г)

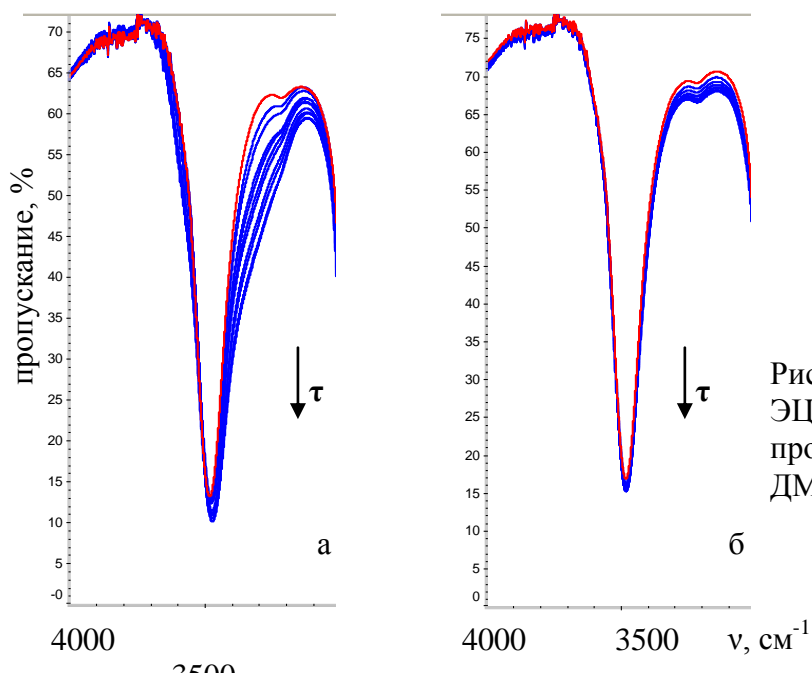


Рис. 3. ИК спектры плёнок ЭЦ в области $\nu_{\text{O-H}}$ в процессе сорбции паров ДМСО (а) и НМ (б)

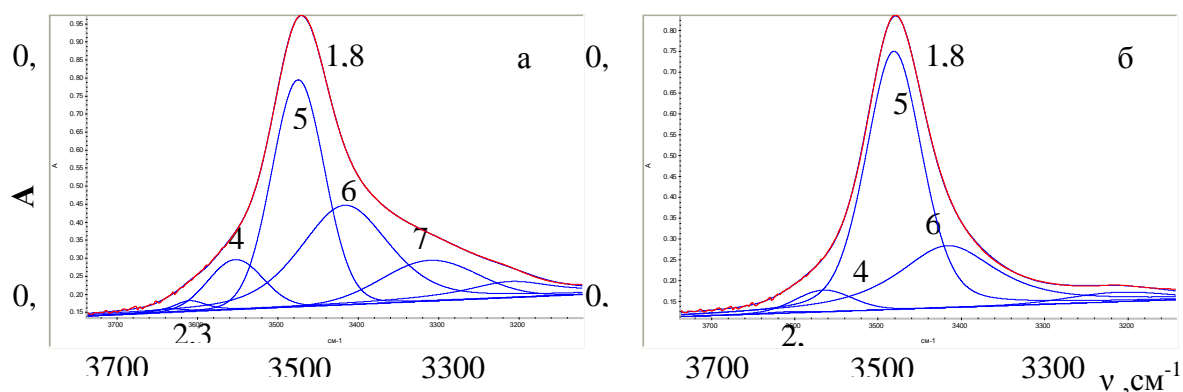


Рис.4. Разделение экспериментальных полос поглощения (1) ν_{OH} ЭЦ при сорбции ДМСО (а) и НМ (б) на компоненты (2–7). Кривая 8 – результат сложения 2–8. Время сорбции 300 мин

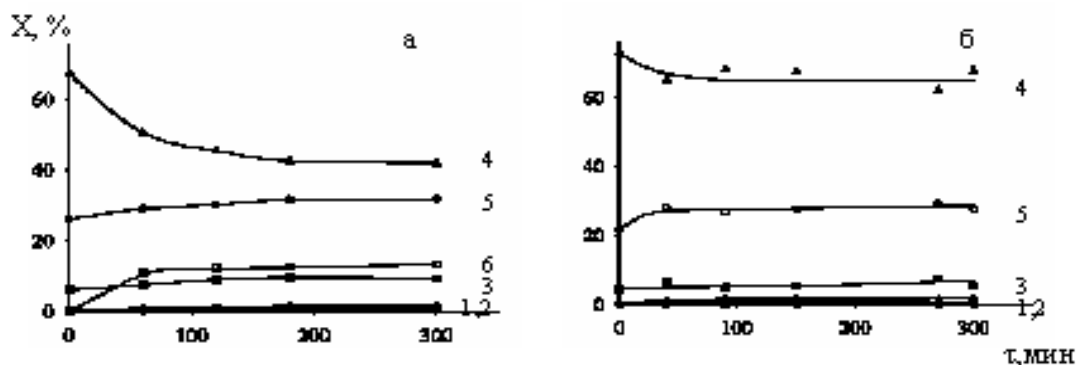


Рис. 5. Изменение долей ОН-групп ЭЦ, участвующих в образовании разных типов Н-связей, в процессе сорбции ДМСО (а) и НМ (б). Пояснения в тексте

Заметно разрушаются внутримолекулярные водородные связи (кривая 4), которые согласно существующим представлениям [1] стабилизируют жесткую структуру макромолекул. Несмотря на это, в пленке ЭЦ после сорбции ДМСО сохраняется анизотропия (рис. 2, в), что может быть связано с тем, что большое количество внутримолекулярных связей остается и после сорбции. В отличие от ДМСО при сорбции НМ значительных изменений долей различных типов внутри- и межмолекулярных связей не происходит и в пленке ЭЦ после сорбции растворителя также сохраняется анизотропная структура (рис. 2, г). Об этом свидетельствуют и данные рентгеноструктурного анализа пленок ЭЦ после сорбции ДМСО и НМ (рис. 6).

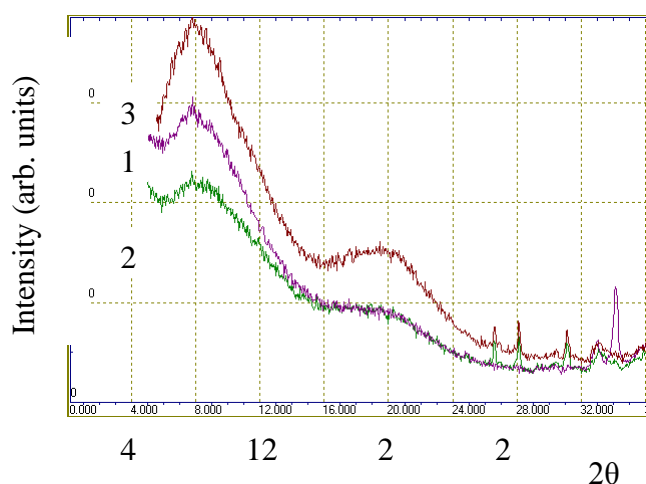


Рис. 6. Дифрактограммы исходной пленки ЭЦ (1) и пленок после сорбции ДМСО и (2) и НМ (3)

Выражаем благодарность С.А. Вшивкову за предоставленный образец этилцеллюлозы, Д.К. Кузнецову и Н.В. Селезневой за получение микрофотографий и дифрактограмм полимерных пленок.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лирова Б.И., Лютикова Е.А. // Ж. прикладной химии. 2012. Т. 85, №10. С. 1687.
2. Лирова Б.И., Лютикова Е.А., Филина Т.Э., Котельникова О.А. // Физико-химия полимеров: синтез, свойства и применение. Тверь, 2013. Вып. 19. С.125.
3. Шиповская А.Б. // Автореф. дис.... д-ра хим. наук. Саратов, 2009.
4. Вшивков С.А., Галяс А.Г. // Высокомолек. соед. 2011. Т. 53А, №11. С.1892.
5. Kondo T., Sawatari C., Sekiguchi Y. // Carbohydrate Polymers. 2003. V. 53. P. 145.
6. Гутман В. Химия координационных соединений в неводных растворах. М., 1971.
7. Куличихин В.Г., Голова Л.К. // Химия древесины. 1985. №3. С. 9.
8. Жбанков Р.Г., Козлов П.В. Физика целлюлозы и её производных. Минск, 1983.
9. Жбанков Р.Г. Инфракрасные спектры целлюлозы и её производных. Минск, 1964.
10. Guo Y., Wu P. // Carbohydrate Polymers. 2008. V. 74. P. 509.
11. Скорняков И.В., Комар В.П. // Журн. прикл. спектроскопии. 1994. Т. 61, №3-4. С. 173.
12. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М, 1963.

И.М. Колганов¹, Е.Ю. Астахов¹, А.А. Калачева¹, П.Г. Царин¹,
Э.Р. Клишпонт²

¹ Общество с ограниченной ответственностью «НПП Эко–ФМ», г. Обнинск

² Обнинский институт атомной энергетики – филиал Национального исследовательского ядерного университета «МИФИ»

ИЗМЕНЕНИЕ МЕХАНИЗМА ФАЗОВОГО РАЗДЕЛЕНИЯ РАСТВОРОВ ПОЛИЭФИРСУЛЬФОНА ПОД ВЛИЯНИЕМ ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ

Исследовано влияние полиэтиленгликоля–200 в 15% растворах полиэфирсульфона в диметилформамиде на их фазовое разделение, индуцированное парами воды, а также на структуру и свойства формирующихся при этом мембран. Методами сканирующей электронной микроскопии и малоуглового рассеяния света показано, что при увеличении содержания полиэтиленгликоля в формовочном растворе с 13 до 60% наблюдается переход от закрытопористой ячеистой структуры мембран к открытопористой сетчатой, что предположительно связано с изменением механизма фазового разделения – от механизма нуклеации и роста обедненной полимером фазы к спинодальному распаду. При этом наблюдается увеличение открытой пористости и проницаемости мембран.

Изготовление полимерных мембран обычно осуществляется методом фазового разделения растворов полимеров, в ходе которого аморфные полимеры образуют две жидкие фазы: обедненную полимером и обогащенную полимером. Разделение фаз может проходить по двум механизмам: 1) нуклеация и рост обедненной или обогащенной полимером фазы, 2) спинодальный распад [1]. Морфология образующейся в результате фазового распада мембраны и, как следствие, ее эксплуатационные характеристики (размер пор, пористость, удельная производительность, механическая прочность) зависят от механизма фазового разделения [2]. Сам механизм определяется способом инициирования распада и составом раствора. В настоящей работе изучены морфология и характеристики мембран, образующихся при пароиндуцированном фазовом разделении раствора полиэфирсульфона (ПЭС) в зависимости от количества порообразователя, который вводится в раствор для управления пористой структурой.

В данной работе мембраны изготавливались из 15% растворов ПЭС марки «Ultrason E 6020 P» (производства BASF) в диметилформамиде (ДМФ) с разным содержанием полиэтиленгликоля–200 (ПЭГ–200) методом пароиндуцированного фазового разделения согласно методике, описанной в [3]. В качестве осадителя использовалась вода. Величина воздушного зазора между слоем формовочного раствора и поверхностью пористого материала, заполненного осадителем, составляла 16.3 ± 0.3 мм.

Было исследовано влияние содержания полиэтиленгликоля–200 на свойства формовочных растворов и характеристики изготовленных из них мембран. Максимально возможное количество ПЭГ–200 в растворе, обеспечивающее получение однофазной системы, определяется растворимостью ПЭС в смеси ДМФ и ПЭГ и составляет ~66.5%.

Введение ПЭГ существенно повышает вязкость формовочного раствора (табл. 1). Это обусловлено высокой вязкостью ПЭГ (61 мПа·с) и ухудшением качества растворителя [4]. Ухудшение качества растворяющей смеси как растворителя при увеличении доли в ней ПЭГ–200 проявляется в уменьшении величины точки «осаждения».

Таблица 1. Влияние полиэтиленгликоля на характеристики 15% растворов ПЭС и их фазовое разделение.

Соотношение ПЭГ–200/ДМФ в растворе (масс./масс.)	Точка осаждения водой, %	Вязкость раствора, Па·с	Начало помутнения, с	Конец помутнения, с	Конец помутнения / Начало помутнения
15/85	4.4 ± 0.2	0.26 ± 0.01	170 ± 40	270 ± 50	1.5 – 1.9
22/78	3.9 ± 0.3	0.31 ± 0.02	160 ± 30	240 ± 50	1.4 – 1.9
35/65	3.1 ± 0.3	0.54 ± 0.02	160 ± 30	350 ± 30	2.0 – 2.4
50/50	2.4 ± 0.3	0.95 ± 0.03	120 ± 20	260 ± 50	2.0 – 2.5
70/30	1.3 ± 0.2	2.7 ± 0.1	35 ± 5	180 ± 20	4.4 – 5.7

Необходимо отметить, что 15% растворы ПЭС с концентрацией ПЭГ в диапазоне от 25 до 50% проявляют высокую склонность к гелеобразованию: при комнатной температуре (20–25°C): гель начинает образовываться менее чем через 2 суток после приготовления стабильного раствора. Это сильно ограничивает применение таких растворов в промышленном изготовлении мембран.

Визуальные наблюдения за процессом фазового разделения раствора полиэфирсульфона, который проявляется в рассеянии света на границе образующихся фаз (помутнение формовочного раствора), показывают, что скорость процесса замедляется с увеличением содержания ПЭГ–200 в растворе. Это проявляется в более длительном изменении интенсивности проходящего света (табл. 1). Медленное развитие процесса помутнения характерно для спиnodального механизма фазового разделения [5]. Уменьшение времени начала помутнения при увеличении концентрации ПЭГ в растворе полимера объясняется тем, что для начала фазового разделения необходимы более низкие значения концентрации воды в слое раствора.

Переход к спиnodальному механизму фазового разделения при увеличении содержания полиэтиленгликоля в формовочном растворе объясняется двумя причинами – резким увеличением вязкости и изменением термодинамических характеристик формовочных растворов. Утверждается, что спиnodальный распад характерен для полимерных смесей со значительными кинетическими затруднениями процесса фазового разделения [2]. Увеличение вязкости раствора вызывает увеличение времени релаксации системы, что способствует более глубокому проникновению формовочного раствора в нестабильную область («раствор попадает под спиnodаль»), где фазовое разделение проходит по спиnodальному механизму. При этом необходимо отметить, что введение полиэтиленгликоля в формовочный раствор несомненно вызывает изменение положения бинодали и спинодали на фазовой диаграмме,

что также вносит значительный вклад в изменение механизма фазового разделения.

Протекание фазового разделения раствора ПЭС, содержащего 60% ПЭГ–200, по спиноподобному механизму было подтверждено в экспериментах по рассеянию света мембранообразующей системой. При прохождении света через слой формовочного раствора толщиной 110 мкм, в котором происходило фазовое разделение, инициируемое поглощением паров воды, наблюдались дифракционные кольца (рис.1), наличие которых свидетельствует о спиноподобном механизме фазового разделения, причем радиус дифракционных колец (максимумов интенсивности света) связан с размерами доменов, образующихся при спиноподобном распаде [6]

$$r_{\text{домен}} = \frac{\lambda_{\text{свет}}}{4\pi \cdot \sin\left(\frac{\theta_{\text{свет}}}{2}\right)}, \quad (1)$$

где $r_{\text{домен}}$ – характерный размер домена, мкм; $\lambda_{\text{свет}}$ – длина волны падающего света, мкм; $\theta_{\text{свет}}$ – угол рассеяния света.

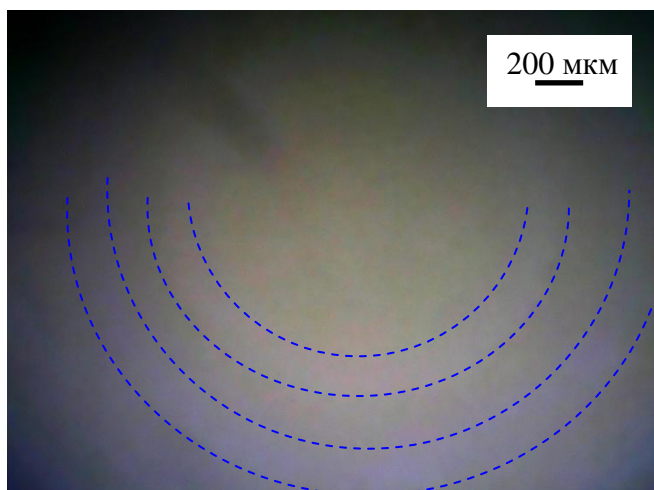


Рис. 1. Дифракционная картина, наблюдаемая при прохождении света через раствор состава 15% ПЭС, 25% ДМФ, 60% ПЭГ–200 в процессе фазового разделения (фотография сделана через 140 с после помещения слоя раствора в пары воды)

Для более интенсивного второго максимума (радиус кольца на рис. 1 около 1 мм) в условиях проводимого эксперимента величина $\sin(\theta_{\text{свет}}/2)$ составляет примерно 0.023. Соответственно размер домена при спиноподобном распаде составит (с учетом длины волны синеволетового света 450 мкм)

$$r_{\text{домен}} \approx \frac{0.45 \text{ мкм}}{4\pi \cdot 0.023} \approx 1.5 \text{ мкм} \quad (2)$$

Отличие полученного значения $r_{\text{домен}}$ 1.5 мкм от характерных размеров пористой структуры мембран,

наблюдаемых с помощью электронного микроскопа (рис. 2, e) и составляющих примерно 0.5 мкм, может быть связано со сложностью определения положения наиболее интенсивного дифракционного кольца и с уменьшением размеров пор после протекания процесса синерезиса мембраны.

Был проведен анализ структуры ПЭС мембран, изготовленных из формовочных растворов с различным содержанием полиэтиленгликоля–200. С помощью сканирующего электронного микроскопа были получены снимки морфологии мембран, изготовленных из формовочных растворов, содержащих 13, 42.5 и 59.5 масс. % ПЭГ. Клеточная (ячеистая) структура мембраны, полученной из раствора с содержанием ПЭГ 13% (рисунок 2 a, z), характерна

для фазового распада по механизму нуклеации и роста обедненной полимером фазы. Аналогичные результаты наблюдались несколькими авторами для мембран, получаемых методом VIPS, из систем полисульфон/диметилформаид [7], полисульфон/N-МП [8], полиэфир-имид/N-МП [9].

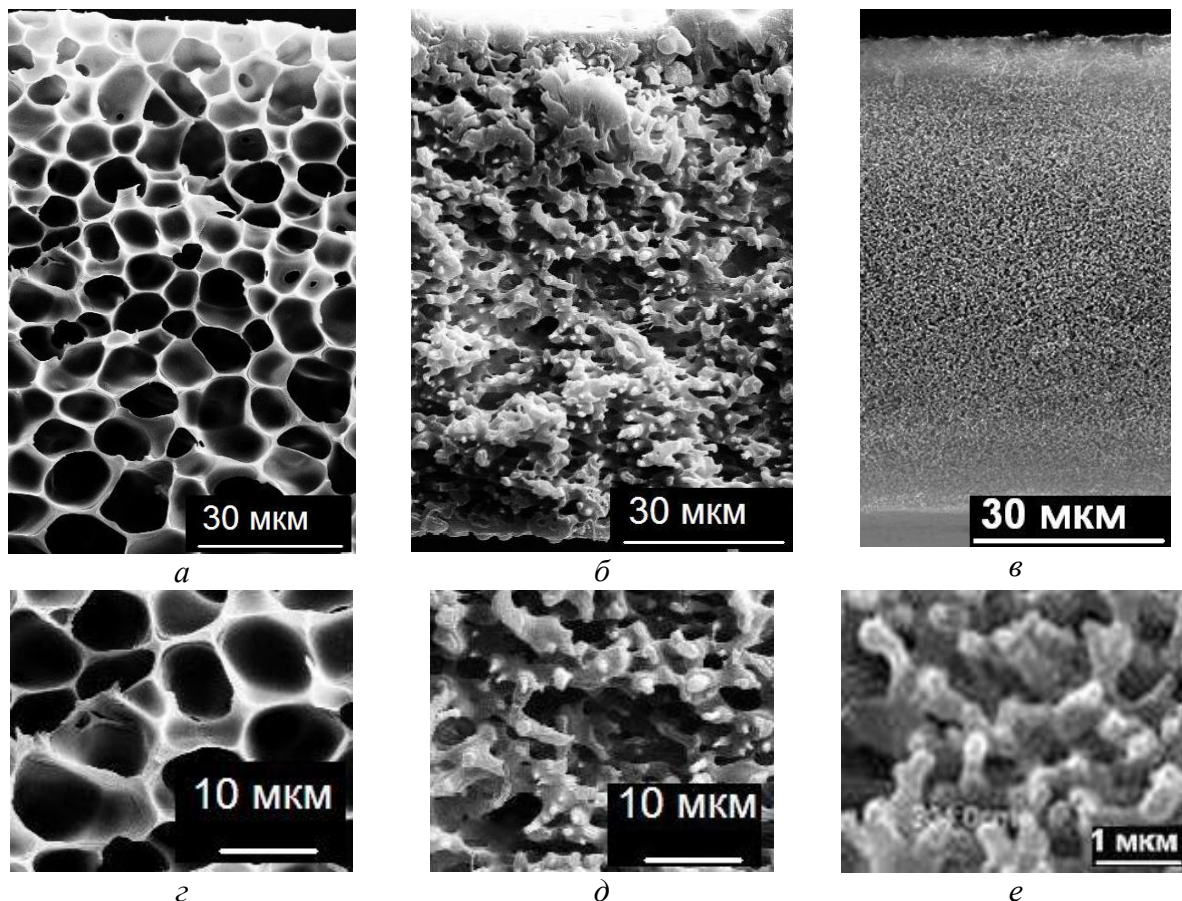


Рис. 2. Электронно-микроскопические снимки сколов мембран, изготовленных из растворов полиэфисульфона в диметилформаиде с различным содержанием полиэтиленгликоля: *а, г* – 13% ПЭГ; *б, д* – 42.5% ПЭГ; *в, з* – 59.5% ПЭГ

При увеличении концентрации ПЭГ в растворе полиэфисульфона наблюдается появление «губчатоподобных» структур, характерных для спинодального распада (рис. 2, *б, д* и *в, з*). Аналогичная закономерность наблюдалась в работе Shin [10] при введении в раствор полиэфисульфона до 60% 2-метоксиэтанола. При увеличении концентрации ПЭГ в растворе полимера наблюдается резкое уменьшение размеров пор: 5–10 мкм при концентрации ПЭГ 13%; 1–3 мкм при концентрации ПЭГ 42.5%; 0.3–0.7 мкм при концентрации ПЭГ 59.5%. В то же время при этом наблюдается увеличение степени взаимосвязанности пор между собой, т.е. увеличение пористого пространства, доступного для транспорта жидкости с одной поверхности на другую.

В ходе экспериментов были изучены общая и открытая пористость, удельная производительность q и разрывная прочность σ мембран, получаемых методом VIPS из 15% формовочных растворов ПЭС с различной концентрацией ПЭГ–200. Увеличение концентрации ПЭГ в формовочном растворе с 13 до 66% вызывает уменьшение общей пористости с 80 до 72% и рост открытой пористости с 30 до 75%, которые сопровождаются ростом q с 0.01 до 20 м³/(м²·ч·бар) и уменьшением σ с 8 до 1 МПа. Было показано, что открытая пористость сравнивается с общей пористостью (в

пределах погрешности измерений) при введении в раствор от 55 до 65% ПЭГ (табл. 2). То есть в этих условиях происходит формирование открытых пор, связанных между собой, что характерно для спинодального распада.

Таблица 2. Влияние полиэтиленгликоля на характеристики мембран, получаемых из 15% растворов ПЭС

Соотношение ПЭГ–200/ДМФ в растворе	Максимальный размер пор, мкм	q , м ³ /м ² ·ч·бар	Общая пористость, %	Открытая пористость, %	σ , МПа
15/85	0.15–0.24	0.002–0.06	79 ± 2	39 ± 2	7.5 ± 1.5
22/78	0.17–0.24	0.002–0.04	81 ± 2	49 ± 2	7.2 ± 0.7
35/65	<0.065	0.002–0.02	73 ± 2	48 ± 2	8.7 ± 1.1
50/50	0.87–1.7	5–35	52 ± 2	43 ± 5	14 ± 2
70/30	0.20 ± 0.02	17 ± 2	72 ± 2	72 ± 2	4.5 ± 0.5
75/25	0.24 ± 0.02	20 ± 2	74 ± 2	74 ± 2	1.5 ±

Для получения прочных мембран ($\sigma > 1.5$ МПа) с высокой открытой пористостью (от 65 до 80%) и производительностью необходимо использовать формовочные растворы с содержанием ПЭГ от 50 до 63%.

Необходимо отметить, что прямым подтверждением изменения механизма фазового разделения могут служить только реально исследованные изменения состава формовочного раствора в процессе фазового разделения и сопоставление этих данных с рассчитанными или экспериментально определенными положениями бинодали и спинодали на фазовой диаграмме. Однако определение термодинамических величин (изменения энергии Гиббса и ее производных) для расчета бинодали и спинодали в системах, включающих более трех компонентов (в данном случае это полиэфирсульфон, диметилформамид, полиэтиленгликоль и вода в качестве осадителя). Еще более сложной задачей является определение состава системы в процессе фазового разделения с учетом того, что состав системы изменяется во времени и неодинаков по толщине слоя раствора, поскольку осадитель поступает на поверхность раствора, а не равномерно по всему объему. В то же время данные об изменении структуры мембран, получаемые с помощью электронной микроскопии, и данные по рассеянию света могут служить косвенными доказательствами протекания процесса фазового разделения по тому или иному механизму.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мулдер М.. Введение в мембранную технологию: пер. с англ. М., 1999.
2. Липатов Ю.С. Коллоидная химия полимеров. Киев, 1984.
3. Астахов Е.Ю., Колганов И.М., Клишпонт Э.Р., Царин П.Г., Калачева А.А.// Мембраны и мембранные технологии. 2012. Т. 2, № 3. С. 163.
4. Тагер А.А. Физико–химия полимеров: изд. 4–е, перераб. и доп. М., 2007.
5. Stropnik C., Kaiser V. // Desalination. 2002. V. 145, № 1. P. 1.
6. Bansil R. // Journal de Physique IV Colloque C1, supplement au Journal de Physique II. 1993. V. 3. P. 225.
7. Han M.–J., Bhattacharyya D. // J. Membr. Sci. 1995. V. 98. P. 191.
8. Park H.C., Kim Y.P., Kim H.Y., Kang Y.S. // J. Membr. Sci. 1999. V. 156. P. 169.
9. Caquineau H., Menut P., Deratani A., Dupuy C. // Polym. Eng. Sci. 2003. V. 43, № 4. P. 798.
10. Shin S.–J., Kim J.–P., Kim H.–J., Jeon J.–H., Min B.–R. // Desalination. 2006. V. 186. P. 1.

ПРИМЕНЕНИЕ ИК СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ АНАЛИЗ ИЗМЕНЕНИЯ СТРУКТУРЫ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ПРИ МЕХАНИЧЕСКОМ ВОЗДЕЙСТВИИ

Рассмотрены результаты исследования влияния процесса размола на структуру сульфатной беленой хвойной целлюлозы. Представлены изменения ИК–спектров образца в разных ИК–диапазонах при увеличении времени механического воздействия. По ИК–спектрам оценены параметры надмолекулярной структуры целлюлозы и содержание прочносвязанной воды в неразмолотых и размолотых образцах. По изменению спектральных параметров выявлено, что при механическом воздействии на волокна происходят модификационно–фазовый переход части макромолекул природной целлюлозы в неупорядоченные области целлюлозы модификации ЦП и увеличение связанной воды.

О влиянии процессов размола на структуру и состав целлюлозных волокон до настоящего времени нет однозначных представлений. Отчасти это связано с тем, что традиционные методы исследования не позволяют детально описывать изменения, происходящие в строении этого сложного растительного полимера.

Размол является одним из главных процессов в технологическом цикле производства бумаги. Размол заключается в интенсивной гидромеханической обработке целлюлозных волокон с целью формирования определенных свойств для наиболее благоприятного межволоконного связеобразования и формирования структуры бумаги [1]. Известно, что размол оказывает существенное влияние на структуру волокон, вызывая в них многообразные изменения. Действия размола на волокна можно классифицировать следующим образом:

- удаление внешних оболочек волокна,
- внутренняя фибрилляция и набухание стенки волокна,
- наружная фибрилляция,
- разрывы волокон,
- частичное растворение отдельных компонентов волокна.

Для описания воздействия размола на целлюлозу часто используют такие макропараметры, как степень помола и водоудержание. Отметим, что изменение данных параметров косвенно отражает изменение состава волокон и надмолекулярной структуры целлюлозы [2]. Эти структурные изменения в некоторых случаях приводят к ухудшению ряда свойств. Поэтому дальнейшее углубление знаний о воздействии размола на структуру растительного волокна является актуальной задачей.

В данной работе основное внимание уделялось исследованию влияния механического воздействия на надмолекулярную структуру

целлюлозы с использованием метода ИК–Фурье спектроскопии. Неоднократно было показано, что ИК– и КР–спектры являются чувствительными к конформационному и фазовому состоянию целлюлозы [3–6]. Благодаря этим преимуществам по колебательным спектрам можно оценивать самые незначительные изменения в структуре целлюлозы и содержании прочносвязанной с целлюлозными волокнами воды.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В данной работе исходная целлюлоза – беленая сульфатная хвойная целлюлоза. Данный образец подвергался размолу в течение 253, 562 и 893 с. Концентрация волокон в воде при размолу составляла 5.18 %. Температура исходного образца в воде была 20⁰С, в результате механического воздействия температура образцов повышалась и становилась 25, 31 и 37.5⁰С соответственно. Размол производился на установке фирмы «Voith» [7].

ИК–спектры образцов снимались на инфракрасном Фурье–спектрометре IFS–25 фирмы «Bruker» (Германия) с разрешением 2 см⁻¹ в диапазоне 4000–400 см⁻¹, расстоянием между точками 0.5 см⁻¹ и числом усреднений 150. Образцы готовились в виде тонких таблеток диаметром 13 мм и весом 2–4 мг путем прямого прессования волокон в пресс–форме. Перед съемкой образцы продувались сухим воздухом в течение 3 ч в кюветном отделении прибора. Эта процедура уменьшала полосы поглощения атмосферы и связанной с поверхностью волокон воды.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для изучения изменения надмолекулярной структуры целлюлозы неразмолотые и размолотые волокна были исследованы методом ИК–Фурье спектроскопии.

ИК–спектры целлюлозы являются сложными как в силу сложности химического строения повторяющегося звена целлюлозы – □–целлобиозы, так и в результате модификационно–фазовой неоднородности целлюлозы. Таким образом, ИК–спектры поглощения целлюлозных материалов представляют собой суперпозицию большого числа перекрывающихся полос поглощения. На рис. 1, а показаны ИК–спектры исследованных целлюлоз в диапазоне частот 2750–3050 см⁻¹. В данной области лежат полосы поглощения валентных колебаний СН групп целлюлозы [4; 8]. Можно видеть, что при увеличении времени механического воздействия идут направленные изменения спектров – увеличение их диффузности.

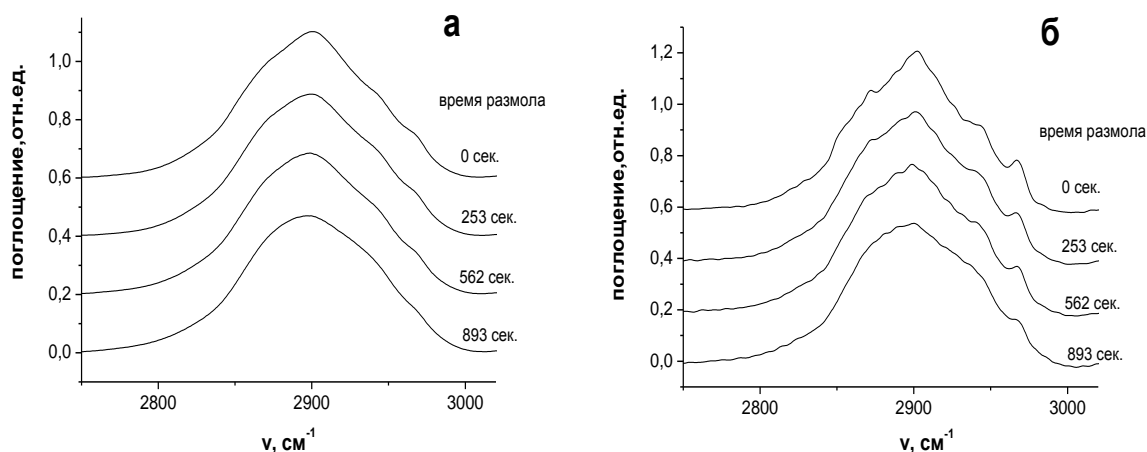


Рис. 1. Исходные (а) и обработанные (б) ИК–спектры неразмолотой и размолотой в течение разного времени целлюлозы в области частот валентных колебаний СН групп целлюлозы 3000 – 2750 cm^{-1}

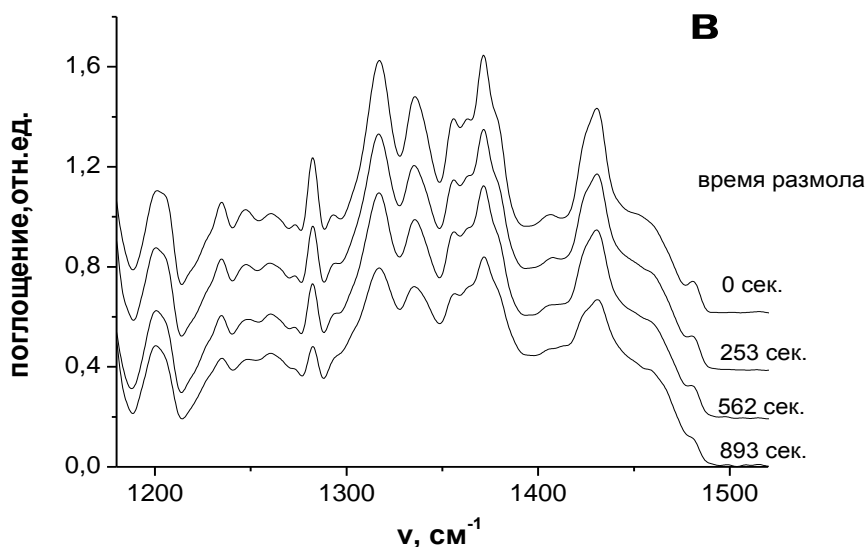


Рис. 1в. Деконволюцированные ИК–спектры исследованных образцов в области частот деформационных колебаний СН, CH_2 и ОН–групп целлюлозы 1200–1500 cm^{-1}

Для улучшения спектрального разрешения экспериментальные спектры подвергались математической обработке – была применена процедура Фурье–самодеконволюции [9]. Математически обработанные спектры удобно анализировать, так как в целом они сохраняют вид исходных спектров. Данное преобразование обладает свойством в наибольшей степени обужать линии с шириной, примерно равной ширине Лоренцового контура, с которым деконволюцируется спектр. Преобразование ФСД (Фурье–самодеконволюция) также сохраняет интегральную интенсивность полос. Следовательно, при подборе определенных параметров этот метод позволяет выделять узкие полосы

упорядоченной целлюлозы на фоне широких полос неупорядоченной, измерять их интегральную интенсивность и оценивать количество упорядоченной фракции.

На рис. 1б представлены спектры исследованных образцов после Фурье-самодеконволюции в диапазоне частот $3000\text{--}2750\text{ см}^{-1}$. Заметно, что с увеличением времени механического воздействия на волокна интенсивность ряда узких полос в спектрах уменьшается и форма суммарной полосы также претерпевает изменения. Так можно отметить уменьшение интенсивности полос с максимумами при 2870 , 2902 , 2944 и 2968 см^{-1} . На рис. 1, в показаны математически обработанные спектры в области частот деформационных колебаний CH , CH_2 и OH -групп целлюлозы $1170\text{--}1500\text{ см}^{-1}$ [4; 5; 10; 11]. Можно отметить видимые изменения интенсивности ряда узких полос с максимумами при 1481 , 1431 , 1281 и 1235 см^{-1} .

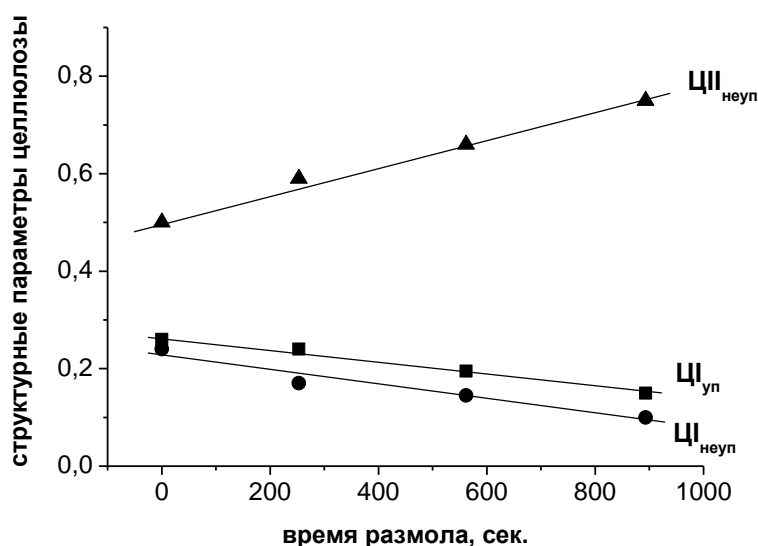


Рис. 2. Изменение модификационно-фазового структурного состояния макромолекулярных цепей целлюлозного образца при размоле

В полуупорядоченных образцах, какими и являются природные целлюлозы, ИК-спектры представляют собой суперпозицию узких полос, относящихся к упорядоченной фракции, и широких полос поглощения аморфной фракции. Таким образом, уменьшение интенсивности узких полос свидетельствует об уменьшении доли упорядоченных областей природной целлюлозы с увеличением времени размола.

В лаборатории спектроскопии целлюлозы была разработана модель оценки надмолекулярной структуры целлюлозы. Специально созданная компьютерная программа рассчитывает долю упорядоченных и неупорядоченных областей природной целлюлозы и неупорядоченных (аморфных) областей целлюлозы модификации ЦII, которая отличается от CI [12–13].

Значения параметров надмолекулярной структуры целлюлозы были рассчитаны для исследованных образцов и представлены на рис. 2. По вертикальной оси отложены значения относительного содержания целлюлозных компонентов, по горизонтальной – продолжительность процесса. Данные молекулярной спектроскопии показывают, что исходные волокна содержат три компонента: упорядоченную целлюлозу ЦУп с концентрацией 26%, неупорядоченные области ЦНеуп и ЦШнеуп с концентрациями 24 и 50%, соответственно.

На рис. 3 можно видеть, что с увеличением длительности механического воздействия на волокна идет направленная трансформация целлюлозы природной модификации в аморфные области ЦШнеуп. Данные рис. 3 показывают, что наблюдается уменьшение относительного содержания и упорядоченных и неупорядоченных областей природной целлюлозы Ц. Отметим, что эти наблюдаемые изменения параметров надмолекулярной структуры целлюлозы идут линейно со временем воздействия на волокно.

То есть основной тенденцией процесса является не просто аморфизация целлюлозы, а модификационно–фазовый переход части макромолекул природной целлюлозы в неупорядоченные области целлюлозы модификации ЦШ. Это можно объяснить тем, что размол вызывает механическую деструкцию части межцепных водородных связей макромолекул природной целлюлозы Ц и их перестройку в энергетически более выгодную систему внутримолекулярных водородных связей макромолекул ЦШ [14].

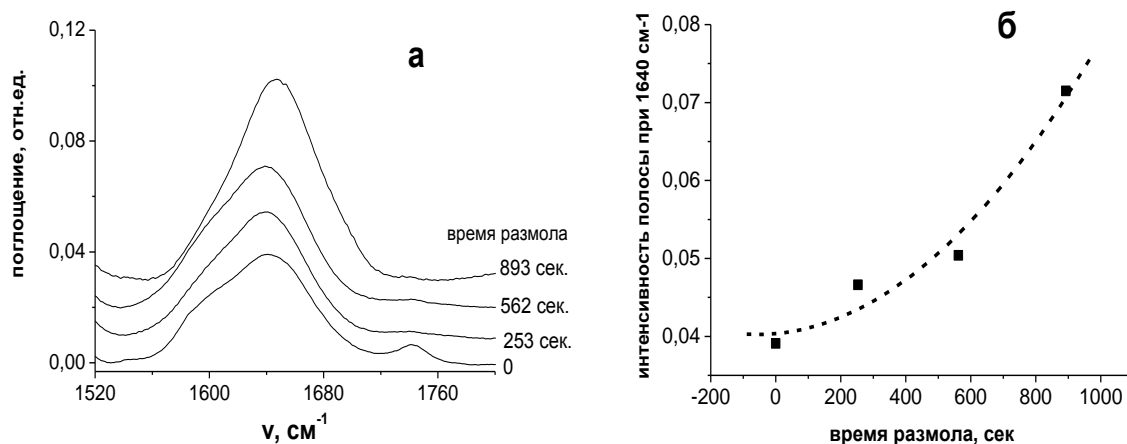


Рис. 3. ИК–спектры неразмолотой и размолотой целлюлозы (а) в области поглощения деформационных колебаний молекул воды. Изменение содержания прочносвязанной воды по полосе деформационных колебаний молекулы воды около 1640 см⁻¹ от времени размола (б)

Увеличение относительного содержания неупорядоченных областей при размоле приводит к повышению гидрофильности волокон и содержания прочносвязанной воды, что положительно влияет на бумагообразующие свойства. На рис. 3 показаны ИК–спектры четырех исследованных целлюлоз в области поглощения воды 1520–1800 см⁻¹ и изменение интегральной интенсивности полосы деформационных колебаний молекулы воды около 1640 см⁻¹ от времени размола. Можно отметить нелинейную зависимость данного параметра от длительности механического воздействия.

Таким образом, методом ИК–спектроскопии выявлено, что гидромеханическая обработка целлюлозных волокон оказывает сильное воздействие на надмолекулярную структуру целлюлозы. На количественном уровне показано, что уменьшение доли упорядоченной и неупорядоченной целлюлозы природной модификации и увеличение доли неупорядоченной целлюлозы ЦП идут линейно со временем воздействия.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дулькин Д.А., Блинова Л.А., Блинущова О.И. // Химия растительного сырья. 2007. №1. С. 75.
2. Роговин З.А. Химия целлюлозы. М.,1972.
3. Маслов С.Ю., Сухов Д.А. // Изв. вуз. лесной журн. 1988. №6. С.71.
4. Дехант И., Данц Р. Инфракрасная спектроскопия полимеров. М., 1976.
5. Nelson M.L., O'Connor R.T. // J. Appl. Polymer Sci. 1964. V.8. P.1311.
6. Сухов Д.А., Валов П.М., Жилкин А.Л. // Журнал прикладной спектроскопии. 1990. Т.52, №5. С.830.
7. Sukhov D.A., Derkacheva O.Yu., Fedorov A.V., Koskenhely K., Paltakari J. // Proceed. of 8th European Workshop on Lignocellulosics and Pulp. Riga, 2004. P. 345.
8. Mam I., Marriran H. // Trans. Faraday Soc. 1956. V. 52. P. 492.
9. Kauppinen. J.K., Moffatt D.J., Mantsh H.H., Cameron D.G. // Applied spectroscopy. 1981. V. 35. P. 271.
10. Marechal Y., Chanzy H. // J. of Mol. Structure. 2000. V.523. P. 183.
11. Hinterstoisser B, Akerholm M., Salmen L. // Carbohydrate Research. 2001.V. 334. P.27.
12. Sukhov D.A., Derkacheva O.Yu., Privalov V.I. Cellulose Structure–properties Relationships, Cellulosics: Materials for selective separations and other technologies. Ellis Horwood Ed.,(1993), P.185.
13. Sukhov D.A., Zhilkin A.N., Valov P.M., Terentiev O.A. // TAPPI Journal. 1991. V.74, №3. P.201.
14. Сухов Д.А. // Химические волокна. 2003. №4. С.31.

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЗАМАСЛИВАТЕЛЯ ТЕПРЕМ-2 НА СИНТЕТИЧЕСКИХ ВОЛОКНАХ

Разработана экспресс-методика определения содержания замасливателя Тепрем -2 на синтетических волокнах спектрофотометрическим методом.

Синтетические химические волокна не имеют на своей поверхности слоя жироподобных веществ, свойственного натуральным волокнам. Это приводит к тому, что без специальной обработки такие волокна сложно перерабатывать из-за трения между волокнами и деталями машин. В промышленности химических волокон на их поверхность искусственно наносят слой текстильно-вспомогательных веществ (замасливателей), которые облегчают переработку волокна и улучшают их физико-механические свойства.

Содержание замасливателя на волокне является одним из сертификационных показателей, характеризующих качество волокна. Поэтому большое внимание уделяется методам определения замасливателя на волокне. Особый интерес приобретают инструментальные экспресс-методы определения содержания замасливателей. Настоящая работа посвящена разработке фотометрического метода определения замасливателя Тепрэм-2, используемого в производстве синтетических волокон.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследования были использованы следующие реактивы: этилацетат (ХЧ), четыреххлористый углерод (ХЧ), хлороформ (ХЧ), этанол (ХЧ), ацетон (ХЧ), замасливатель Тепрем-2 (производственный). В качестве образца волокна было выбрано ПАН-волокно, полученное формованием из раствора в диметилформамиде, которое перед экспериментом отмывалось от нанесенного замасливателя четыреххлористым углеродом и сушилось при температуре 108С°. В экспериментах Тепрэм-2 наносился на волокно в форме водной эмульсии, которая готовилась введением навески безводного замасливателя в нагретую до 40–50⁰С дистиллированную воду. 15 г ПАН-волокна взвешивали на аналитических весах, помещали в колбу для встряхивания, заливали 100мл эмульсии и выдерживали 10 минут. Затем ПАН волокно извлекалось из эмульсии Тепрэма-2, отжималось и сушилось в течение 1,5 часов при 108С°. Для исследований были приготовлены образцы ПАН-волокна с разным содержанием Тепрэм-2, путем обработки волокна эмульсией замасливателя с разной его концентрацией (табл. 1).

Содержание замасливателя на волокне рассчитывали по результатам взвешивания волокна до и после обработки эмульсией.

Таблица 1. ПАН –волокно с разным содержанием замасливателя

№ образца	Концентрация эмульсии, %	Расчетное содержание замасливателя, %
1	0,5	1,35
2	0,5	1,58
3	1	3,25
4	1	3,26
5	2	7,38
6	2	7,47

Исследования проводили с использованием следующего оборудования: перемешивающее устройство LOIP LS-110 (ЛАБ-ПУ-01), спектрофотометр СФ-2000 (ОКБ «Спектр»).

Экстракцию замасливателя с волокна осуществляли следующим образом. Из подготовленных лабораторных проб волокна взвешивали элементарные пробы массой 2,5 г помещали пинцетом в коническую колбу для экстрагирования, в которую прибавляли 75 см³ растворителя и устанавливали колбу в аппарат для встряхивания на 10 мин. Затем растворитель сливали в предварительно подготовленную колбу, пробу вынимали пинцетом и помещали в воронку. Экстракционную колбу ополаскивали 25 см³ растворителя и выливали на пробу в воронку, собирая его в колбу с фильтратом. Экстракт волокна использовался далее для отгонки в гравиметрическом анализе или для определения замасливателя фотометрическим методом. Гравиметрические исследования проводили в соответствии с ГОСТ 29332 [1].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В рамках разработки спектрофотометрического метода определения замасливателя Тепрэм 2 на волокне были проведены следующие исследования.

Подбор растворителя для удаления замасливателя с волокна

Таблица 2. Растворимость Тепрэм -2 в различных растворителях

Предел растворимости, г/л					
Четыреххлористый углерод	Хлороформ	Гексан	Этиловый спирт	Этилацетат	Ацетон
Не растворим	6,0	Не растворим	3	20,0	2,5

Известно, что замасливатель Тепрем можно удалить с волокна смесью гексана и этанола. [1]. Однако для фотометрического анализа смесь растворителей не пригодна, ввиду возможного расслаивания после отделения волокна. Поэтому была исследована растворимость замасливателя в индивидуальных растворителях. Пригодность растворителя для извлечения замасливателя с волокна определяли количественно по образованию однородной смеси замасливатель – растворитель. С этой целью были использованы растворители,

применяемые для определения замасливателя гравиметрическим методом. Экспериментальные данные приведены в табл.2.

Как видно из приведенных данных лучшим растворителем для данного замасливателя является этилацетат (ЭА).

Исследование этилацетата в качестве растворителя при определении Тепрэма- 2 гравиметрическим методом.

Гравиметрический метод определения замасливателя является универсальным методом для промышленности химических волокон.

Таблица 3. Содержание Тепрэм 2 на волокне, определенное при смыве различными растворителями

Содержание Тепрэм 2 на волокне (теоретическое) %	Гексан 70% + этиловый спирт 30%	Этилацетат
7,59	7,11±0,57	7,43±0,59
3,40	3,45±0,26	3,26±0,26
1,67	1,63±0,13	1,58±0,12
0,94	1,02±0,09	0,95±0,08

Этот метод был выбран нами в качестве арбитражного при разработке спектрофотометрической методики определения замасливателя. В

связи с этим были проведены исследования по возможности использования этилацетата в качестве растворителя для определения замасливателя гравиметрическим методом. С этой целью были приготовлены образцы ПАН-волокна с различным содержанием замасливателя Тепрэм -2 и выполнено измерение его концентрации на волокне в соответствии с методикой [1] с использованием рекомендованного растворителя Гексан 70% + этиловый спирт 30% и исследуемого – этилацетата. Экспериментальные данные приведены в таблице 3 (погрешности рассчитаны в соответствии с [1]). Как видно из представленных результатов, сходимость по определению замасливателя не превышает погрешности определения согласно ГОСТ 29332. Поэтому ЭА был принят для дальнейших исследований.

Исследование спектральных свойств Тепрэма-2 и его составляющих. При разработке фотометрической методики было необходимо установить длину волны поглощения замасливателя. С этой целью были приготовлены растворы замасливателя тепрема-2 и его отдельных компонентов (ПЭС-5 –полиэтилсилоксан, ОП-10 и ОП-4 – полиоксиэтилированные алкилфенолы) в ЭА записаны УФ-спектры представленные на рис. 1.

Как видно из спектров, представленных на рис. 1., оптической чувствительностью обладают только ОП-4 и ОП-10, ПЭС-5 оптически инертен. Таким образом, концентрация замасливателя может быть определена по содержанию оптически активных компонентов.

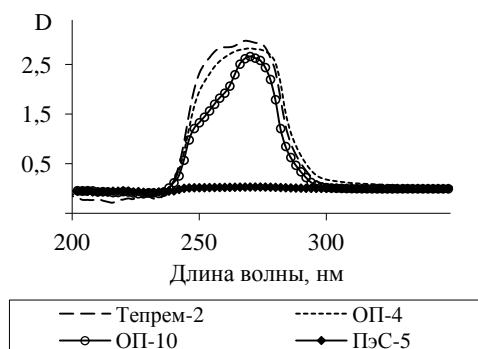


Рис.1. УФ –спектры собственного поглощения Тепрэма-2 и его компонентов в ЭА, концентрация 1 г/л

проведены экстракции замасливателя с волокна в течение различного времени.

С этой целью был взят образец с содержанием замасливателя 25 мг/2,5 г волокна и проведена экстракция на перемешивающем устройстве, и определена концентрация замасливателя гравиметрическим методом. Экспериментальные данные приведены на рис.2.

Как видно из представленных зависимостей оптимальное время экстракции составляет 20 мин.

Построение градуировочного графика по Тепрэму-2. Навеску безводного замасливателя массой 0,1000г, количественно переносили с помощью этилацетата в мерную колбу емкостью 100мл. Доводили этилацетатом до метки и перемешивали. Получали раствор концентрации 1г/л (1 мг/мл). Растворы с меньшей концентрацией готовили разбавлением раствора замасливателя Тепрэма-2 с массовой концентрацией 1 мг/мл. Было приготовлено 5 серий растворов с разными концентрациями (10, 20, 25, 30, 40, 50, 60, 80, 90, 100 мг/л).

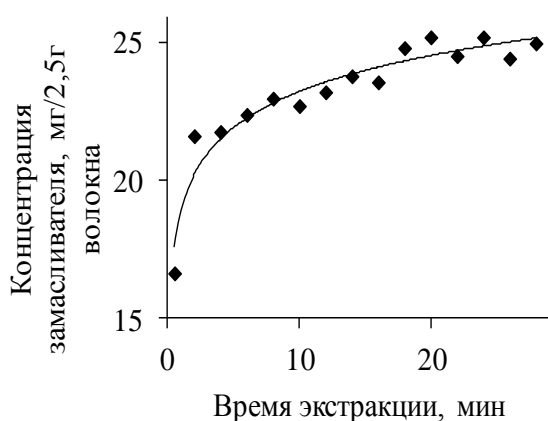


Рис. 2. Зависимость времени экстракции замасливателя (25 мг) с волокна ЭА

Далее измеряли оптическую плотность растворов при длине волны 280 нм в кювете с толщиной поглощающего свет слоя 10 мм относительно раствора контрольного опыта. По усредненным значениям оптической плотности рассчитывали методом наименьших квадратов

В дальнейших исследованиях для определения замасливателя Тепрэм-2 была выбрана длина волны 280 нм, при которой оптическая плотность ОП-4, ОП-10 и Тепрэм-2 примерно одинакова.

Определение оптимального времени экстракции Тепрэма-2 с волокна.

Важной характеристикой методики является время экстракции замасливателя с волокна. Для определения оптимального времени, были

градуировочную функцию и строили график зависимости оптической плотности раствора от концентрации замасливателя Тепрэм-2.

Уравнение градуировочной функции выражается формулой: $D=KC+B$, где C – масса замасливателя, мг; K и B - коэффициенты, определяемые по экспериментальным данным; D -оптическая плотность (рис.3).

Расчет метрологических характеристик спектрофотометрической

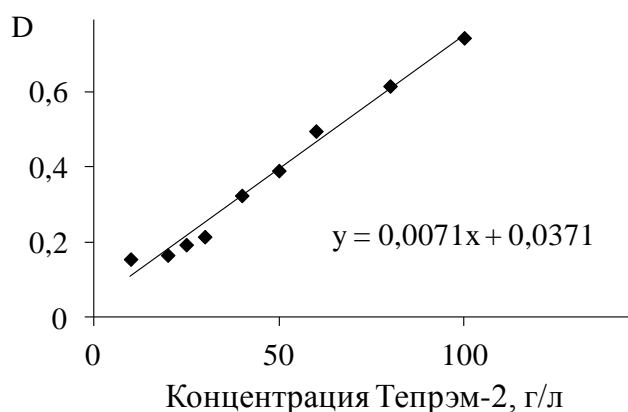


Рис.3. Градуировочный график для определения концентрации Тепрэм 2

методики определения Тепрэм-2 проводили в соответствии с РМГ 61-2003 [2]

Сравнительный анализ результатов определения содержания замасливателя Тепрема-2 фотометрическим и гравиметрическим методами

сравнительный анализ промышленных образцов волокна на содержание

Таблица 4. Результаты сравнительного анализа содержания замасливателя (%) на волокне

№ п/п	Фотометрический метод	Гравиметрический метод
1	1,43±0,07	1,45±0,12
2	1,57±0,08	1,55±0,12
3	0,85±0,07	0,83±0,07

С использованием полученных градуировочных графиков был проведен сравнительный анализ промышленных образцов волокна на содержание замасливателя гравиметрическим и фотометрическим методами (табл.4).

Как видно из представленных данных

результаты количественного определения замасливателя Тепрэм 2 на волокне фотометрическим методом не превышают ошибки измерения гравиметрическим методом. Время анализа замасливателя составило 40 мин.

В результате проведенных исследований разработана фотометрическая методика определения замасливателя Тепрэм-2 на синтетических волонках, позволяющая сократить время анализа с 3 часов до 40 мин.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- ГОСТ 29332-92 «Волокна и нити химические. Методы определения массовой доли замасливателя».
- РМГ 61-2003 «ГСИ. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки»

II. БИОПОЛИМЕРЫ, ГИДРОГЕЛИ

УДК 544.777 + 544.137

П. В. Комаров^{1,2}, И.В. Талызин¹, А. Н. Супрун¹, С. Д. Хижняк¹, П. М. Пахомов¹

¹Тверской государственный университет

²ИНЭОС РАН

МЕЗОСКОПИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ФОРМИРОВАНИЯ КРУПНОМАСШТАБНОЙ СТРУКТУРЫ ЦИСТЕИН–СЕРЕБРЯНОГО РАСТВОРА

Методом диссипативной динамики частиц изучены условия формирования гель–сетки в цистеин серебряном растворе. Показано, что волокна гель–сетки формируются в узком диапазоне параметров.

Особый класс физических гелей образуют супрамолекулярные полимеры (СМП) [1]. К ним относят полимерные агрегаты/нити/сетки, состоящие из мономерных единиц, которые удерживаются вместе за счет реверсивных межмолекулярных взаимодействий [2–6]. В результате у мономерных единиц проявляются полимерные свойства как в континуальной фазе, так и в присутствии растворителя. Направленность и сила межмолекулярного взаимодействия – главные факторы, которые определяют свойства данных систем [2–5]. Благодаря этому СМП могут реагировать на внешние воздействия, что является необходимым свойством так называемых «умных» материалов.

Растворы на основе L–цистеина и ионов серебра (ЦСР) могут формировать биосовместимые физические гели при добавлении инициаторов гелеобразования, в качестве которых выступают соли некоторых металлов [7]. Характерной особенностью ЦСР являются процесс самосборки при низком содержании дисперсной фазы (~ 0.01%) в водном растворе, тиксотропное поведение и наличие в системе биоактивных веществ. Серебро представляет собой хороший антисептик, а цистеин – одна из аминокислот в составе белков, играющих важную роль в обмене веществ и защитной функции связывания токсичных тяжелых металлов в живом организме.

В силу простоты получения и строения исходных компонентов низкоконцентрированные водные растворы ЦСР и гидрогели на их основе являются, во–первых, удобной модельной системой для изучения процессов самоорганизации и гелеобразования, а во–вторых, они могут служить матрицей для создания новых биоактивных веществ и различных медицинских препаратов. Для того чтобы эффективно использовать уникальные свойства присущие как ЦСР, так и другим гидрогелям, необходимо детальное изучение механизмов, регулирующих процессы образования гель–сетки в таких системах.

На формирование гелеобразного состояния в значительной степени влияет природа взаимодействия между металлом и аминокислотой. Молекулы

цистеина образуют сульфиды за счет наличия функциональной группировки –SH и стабилизируют образующиеся наноструктуры. Проведенными к настоящему времени экспериментальными исследованиями было достоверно установлено, что при сливании растворов цистеина и нитрата серебра формируется меркаптид серебра (МС) в результате замещения атома водорода в тиольной группе серебром [7–9]. Цвиттер-ионы МС могут формировать агрегаты, что подтверждается данными динамического светорассеяния и компьютерного моделирования. Далее агрегаты могут формировать гель-сетку за счет формирования водородных связей между карбоксильными и аминогруппами МС на поверхности агрегатов. Косвенно идею самосборки образующихся кластеров за счет $-C(O)O^-$ и $-NH_3^+$ групп подтверждает тот факт, что гидрогели не удалось получить на основе растворов цистеина (по сравнению с цистеином в нем отсутствуют карбоксильные группы) или меркаптоэтанола, в котором отсутствуют одновременно карбоксильные и аминогруппы, хотя тиольные группы в этих соединениях имеются [7].

При сопоставлении спектров чистого цистеина и покрытых цистеином наночастиц серебра прослеживается исчезновение полосы поглощения в районе 2555 см^{-1} , что свидетельствует о связывании серебра с цистеином посредством сульфидной группировки [7–9]. Данные ИК- и УФ спектроскопии, полученные в работе [10], также свидетельствуют о наличии перекрестного водородного связывания у покрытых цистеином наночастиц серебра между $-NH_3^+$ и $-COO^-$ группами. Процесс агрегации покрытых цистеином наночастиц серебра в этом отношении проявляет сходство с процессами самосборки в ЦСР [7–9].

Данная работа является продолжением цикла наших исследований, посвященных теоретическому изучению ЦСР методами компьютерной химии [8; 9; 11–14]. На основе модифицированной мезоскопической модели, предложенной в [14], исследованы условия формирования пространственной гель-сетки из кластеров меркаптида серебра (МС). Модель базируется на методе диссипативной динамики частиц (ДДЧ) [15–19]. Выбор метода обусловлен необходимостью перехода к большим пространственным масштабам, которые требуется задействовать для изучения крупномасштабной структуры ЦСР.

Метод ДДЧ был разработан для моделирования малодисперсных частиц [15; 16], позже стал применяться для полимеров, эмульсий и других сложных систем [17–19]. В ДДЧ применяется термостат Ланжевена и реализован учет гидродинамических взаимодействий. В ДДЧ можно использовать достаточно большие значения шага интегрирования уравнений движения по времени, 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 атомистических методов из-за огромного количества вычислений.

Каждая частица в составе модели, реализуемой в рамках ДДЧ, представляет собой сферический силовой центр диаметра σ , который ставится в соответствие набору молекул или фрагменту макромолекулы. Фактически ДДЧ

можно рассматривать как мезоскопический вариант традиционной молекулярной динамики, поскольку эволюция системы описывается системой уравнений Ньютона

$$d\mathbf{v}_i(t)/dt = \mathbf{f}_i(t), \quad (1)$$

где \mathbf{v}_i – скорость i -ой частицы, для простоты масса каждой частицы принимается за единицу. Равнодействующая сила \mathbf{f}_i состоит из четырех слагаемых

$$\mathbf{f}_i = \sum_{j=1} \mathbf{F}'_{ij}{}^{Spr} + \mathbf{F}_i^{(C)} + \mathbf{F}_i^{(R)} + \mathbf{F}_i^{(D)}, \quad (2)$$

где $\mathbf{F}^{(C)}$ – консервативная, $\mathbf{F}^{(D)}$ – диссипативная и $\mathbf{F}^{(R)}$ – случайная сила. Суммирование в выражении (2) ведется по всем частицам, находящимся внутри области, ограниченной радиусом обрезки взаимодействия $r_c = \sigma$. Для моделирования молекул или кластеров между частицами могут вводиться химические связи, деформация которых описывается законом Гука $\mathbf{F}'_{ij}{}^{Spr}$ (штрих обозначает, что в суммировании учитываются вклады от связанных между собой частиц)

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

где C – коэффициент жесткости равный $4k_B T/\sigma$.

Консервативная сила отвечает за межмолекулярные взаимодействия:

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

Здесь a_{ij} – амплитуда максимального отталкивания силовых центров i и j ,

$\hat{\mathbf{r}}_{ij} = (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)/r_{ij}$ это единичный вектор, проведенный от частицы j к частице i .

Сила равна нулю, когда расстояние между частицами равно $r_{ij} > 0$. Силовые константы a_{ij} связаны с параметрами Флори–Хаггинса χ_{ij} простым соотношением [18]

$$a_{ij} = 25 + 3.497\chi_{ij}k_B T. \quad (5)$$

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 больше две компоненты несовместимы термодинамически. Посредством изменения амплитуды a_{ij} можно осуществить коллоидной дисперсии, амфифильных молекул и их смесей. Использование мягких частиц и взаимодействия, которое проявляется на малых расстояниях, позволяет корректно моделировать большие совокупности молекул на больших интервалах времени. Поскольку в консервативные 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. Поскольку в ДДЧ используется малое значение для радиуса обрезки взаимодействия σ , результативность ДДЧ возрастает

как функция $O(r_c^{-3})$, что позволяет получать достаточно длинные траектории, и как следствие, производить более точные вычисления термодинамических свойств систем.

Диссипативная (тормозящая) сила определяется следующим выражением

$$\mathbf{F}_{ij}^{(D)} = -\gamma\omega^D(r_{ij})((\mathbf{v}_i - \mathbf{v}_j)\hat{\mathbf{r}}_{ij})\hat{\mathbf{r}}_{ij}, \quad (6)$$

где $\gamma = 4,5 \tau^{-1}$ – коэффициент трения, $\omega^D(r_{ij})$ – весовая функция, она описывает гидродинамическое трение, уменьшающее энергию частиц. Наконец, стохастическая сила имеет следующую запись:

$$\mathbf{F}_{ij}^{(R)} = \xi\omega^R(r_{ij})\theta_{ij}\hat{\mathbf{r}}_{ij} \quad . \quad (7)$$

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. Эспаньол и Варен [17] показали, что моделируемая система представляет собой канонический ансамбль и подчиняется флуктуационно–диссипативной теореме [20]. Это обеспечивает переход системы в хорошо выраженное равновесное состояние. В работе [17] также показано, что одна из двух весовых функций, входящих в уравнение (6) и (7), может быть выбрана произвольно, и этот выбор определяет вторую весовую функцию. Для простоты весовые функции обычно задаются в следующей форме:

$$(\omega^R(r_{ij}))^2 = \omega^D(r_{ij}) = \begin{cases} (r_c - r_{ij})^2, & r_{ij} < r_c, \\ 0, & r_{ij} > r_c. \end{cases} \quad (8)$$

Функция $\omega^R(r_{ij})$ определяет направление действия силы между частицами. Также существует взаимосвязь между константами γ и ξ , $\xi^2 = 2\gamma k_B T$, обеспечивающая отклик моделируемой системы на изменение энергии или температуры. Поскольку все силы являются парными и короткодействующими, их сумма равна нулю, а полные значения импульса и момент импульса сохраняются, гидродинамика жидкости удовлетворяет уравнению Навье–Стокса.

Интегрирование системы уравнений движения (1) осуществляется с помощью модифицированного метода скоростей Верле [21] с шагом $\Delta t = 0,05 \tau$.

В исследуемой модели ЦСР предполагается, что образование частиц меркаптида серебра уже завершено. Модель содержит две подсистемы: цвиттер–ионы МС и молекулы воды. На рис. 1 представлено выбранное отображение атомистической модели ЦСР на крупнозернистое представление.

Модель МС представляет собой четыре связанных СЦ с условными обозначениями О, N, С и Ag. При этом О – СЦ, соответствующий карбоксильной группировке, N – аминокгруппе, связанной с, С – СЦ сульфидной группировки, Ag – силовой центр, соответствующий серебру. Силовые центры типа W соответствуют молекулам воды.

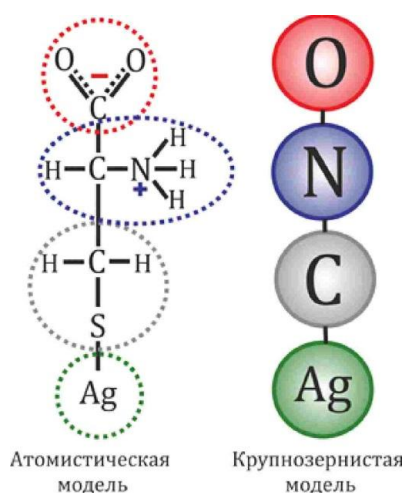


Рис. 1. Атомистическая и мезоскопическая модель цвиттер-иона меркаптида серебра

Оценка значения для σ была сделана на основе вычисления среднего молекулярного объема V_{ref} выделенных на рис. 1 фрагментов частицы МС по методу Аскадского [22]. Их характеристики собраны в табл. 1. Для V_{ref} получено следующее среднее значение – 38.7 см³/моль. Выбранный масштаб округления означает, что один силовой центр соответствует примерно двум молекулам воды. Наличие низкомолекулярных ионов учитывается посредством варьирования констант взаимодействия между различными СЦ и частицами воды.

Таблица 1. Молярная масса, молекулярный объем и параметры растворимости Гильденбранта для каждого силового центра

	М [г/моль]	V_{ref} [см ³ /моль]	δ [КПа] ^{1/2}
О	46	39.1	34.4
N	32.1	47	24.4
С	48.1	51.1	19.3
Ag	–	–	–
w	18	17.7	40.9

Оценка значений для a_{ij} была сделана посредством расчета χ_{ij} в рамках расширенной теории Флори–Хаггинса [23; 24] с использованием валентно–силового поля PCFF [25] и параметров растворимости Гильденбранта δ_i с помощью метода Аскадского. Связь между a_{ij} и δ_i реализуется с помощью выражения (5) и формулы

$$\chi_{ij} = \frac{(\delta_i - \delta_j)^2 v_{ref}}{k_B T}. \quad (9)$$

Параметры растворимости для СЦ модели ЦСР вычисленные с помощью и параметры χ_{ij} , найденные при помощи расширенной теории Флори–Хаггинса, даны в табл. 1 и 2.

Таблица 2. Параметры χ_{ij}

	О	N	С	Ag	w
О	–	–	–	–	–
N	–1000.34	–	–	–	–
С	–237.47	–274.56	–	–	–
Ag	–211.74	–227.39	10.11	–	–
w	–310.99	–343.38	9.1523	24.145	–

Как видно из таблиц, фрагменты МС имеют различную степень сродства к молекулам воды. При этом параметр растворимости для СЦ, содержащего аминогруппу, имеет явно заниженное значение, что, по–видимому, может быть объяснено ограниченной применимостью метода Аскадского к расчету соединений с протонированными аминогруппами. Как видно из анализа параметров Флори–Хаггинса (табл. 2), СЦ типа О (карбоксильная группа) и СЦ типа N (аминогруппа) имеют большое сродство как к воде, так и к атомам серебра, что согласуется с хорошо

известными свойствами этих групп. Аналогичные выводы можно сделать и из анализа параметров Флори–Хаггиса для СЦ типа С.

Основываясь на данных таблиц 1 и 2, для конкретных расчетов в качестве базовых, мы выбрали следующие параметры растворимости: $\delta_O = 40.9 \text{ (КПа)}^{1/2}$, $\delta_N = 40.9 \text{ (КПа)}^{1/2}$, $\delta(C) = 35.0 \text{ (КПа)}^{1/2}$ и $\delta(w) = 40.9 \text{ (КПа)}^{1/2}$.

Изучение эволюции смеси из частиц МС и молекул воды было выполнено в кубической ячейке моделирования с длиной ребра $L = 32 \sigma$ 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 [18]. Для проведения моделирования в рамках метода ДДЧ была использована модифицированная авторами версия программы DPD_Chem [26]. Чтобы проверить работоспособность разработанной модели ЦСР, мы построили несколько вариантов начальных состояний системы со случайным распределением силовых центров. В этом случае общее число частиц составляет 12.288. Объемная доля частиц МС была выбрана равной 1% от общего числа частиц системы.

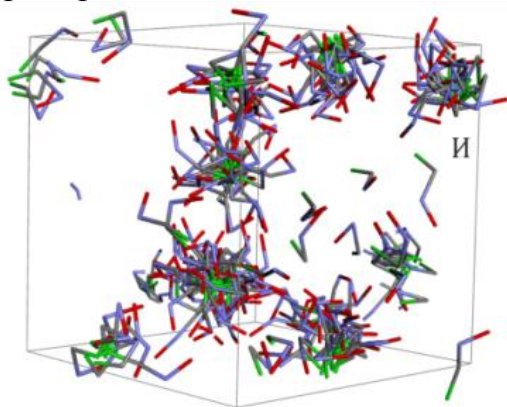


Рис. 2. Пример конечного состояния ячейки моделирования. Общее время моделирования составляет $2 \times 10^6 \Delta t$

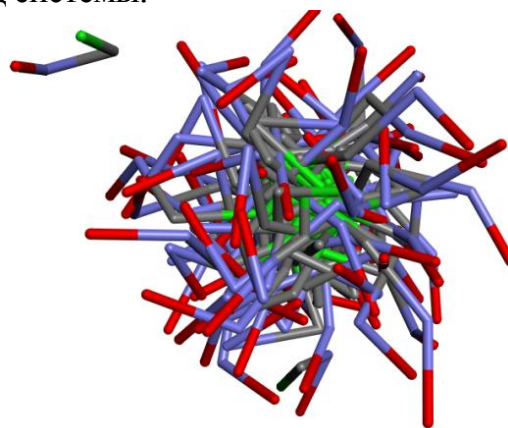


Рис. 3. Характерный вид кластера из цвиттер-ионов МС в конечном состоянии ячейки моделирования

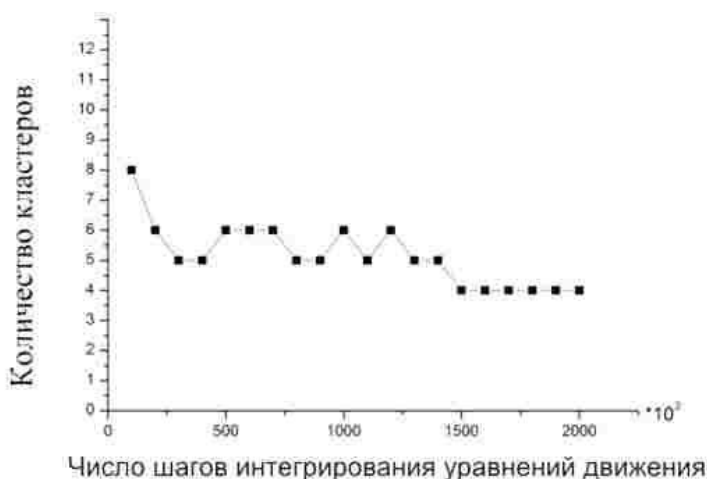


Рис. 4. Число кластеров из частиц МС в ячейке моделирования как функция числа шагов интегрирования уравнений движения

При моделировании системы с выбранными параметрами растворимости в ячейке быстро формируются кластеры из частиц МС, число которых постепенно стабилизируется.

Пример конечного состояния системы, вид формирующегося кластера и зависимость числа кластеров в системе показаны на рис. 2, 3 и 4. Ядро кластера сформировано из силовых центров Ag и С. Оболочка, сформировавшаяся вокруг ядра, состоит из силовых центров О и N. Количество шагов моделирования во всех случаях составило 2 000 000,

что соответствует стабилизации состояния системы, когда $\delta_O = \delta_N = 40$ (МПа)^{1/2} – хорошая совместимость с частицами воды.

Для изучения условий формирования гель–сетки мы варьировали два главных параметра – концентрацию частиц меркаптида серебра и параметры растворимости δ_i для силовых центров типа О и N. Они изменялись в диапазоне от 40 до 35 (МПа)^{1/2}. Предполагается, что ЦСР состоит только из смеси L–цистеина и соли инициатора гелеобразования.

Плавным уменьшением δ_O и δ_N мы моделируем ухудшение совместимости СЦ типа О и N с молекулами воды посредством введения инициатора гелеобразования.

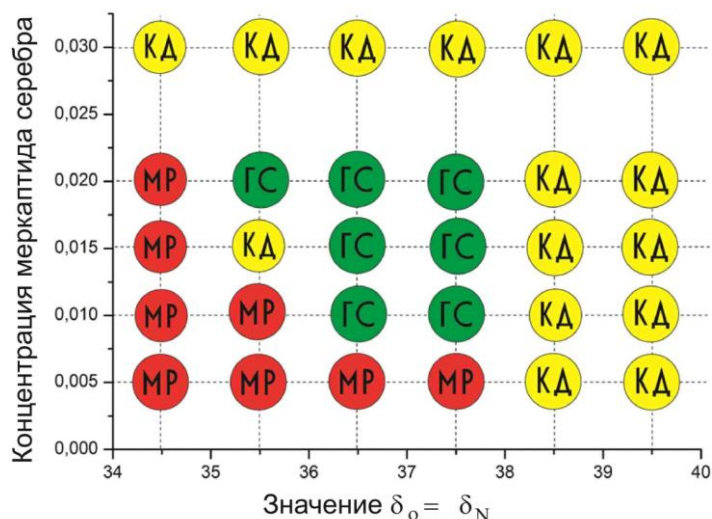


Рис. 5. Диаграмма состояний систем. МР – макрофазное разделение в системе, ГС – в системе формируются волокна из кластеров МС, КД – число кластеров МС в системе не меняется

Иными словами, мы полагаем, что в результате взаимодействия ионов диссоциированной соли с амино и карбоксильными группами частиц МС изменяется их растворимость, что влечет за собой гелеобразование в ЦСР. Диаграмма состояния ЦСР в координатах концентрация, параметр растворимости $\delta = \delta_O = \delta_N$ показана на рис. 5. Нами получены расчеты трех систем с концентрациями цистеина 0.01, 0.02 и 0.03. Как видно из рисунка, моделируемая система находится в трех различных фазовых состояниях в зависимости от

концентрации меркаптида серебра и величины параметра δ . Для обозначения фазовых состояний на рисунке использованы следующие сокращения: МР – макрофазное разделение, ГС – системы, имеющие тенденцию к образованию гель сетки и КД – коллоидная дисперсия (рис. 6). В конечных состояниях с МР кластеры меркаптида сливаются в один или два больших агрегата (рис. 6, а).

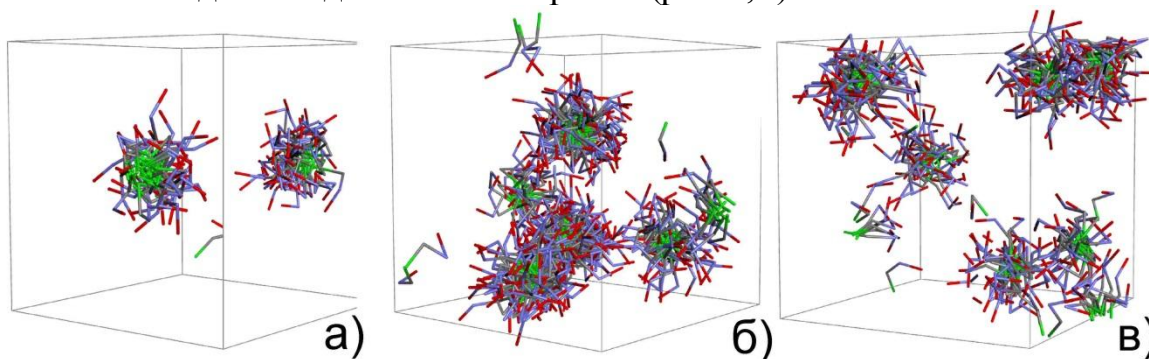


Рис. 6. Иллюстрация конечных состояний ЦСР: макрофазное разделение (а), гель–сетка (б), коллоидная дисперсия (в)

В случае КД число кластеров МС в системе сохраняется (рис. 6, б). Наконец, в узком диапазоне параметров кластеры могут образовывать вытянутые агрегаты, которые

замыкаются сами на себя через периодические граничные условия, что можно проинтерпретировать как образование волокна гель–сетки (рис. 6, б).

Таким образом, в ходе выполненных расчетов удалось проследить постепенное формирование и укрупнение агрегатов из кластеров меркаптида серебра. Начиная с некоторого момента, они могут замыкаться сами на себя через периодические граничные условия, что тем самым моделирует образование нитей гель–сетки ЦСР.

Авторы так же выражают благодарность МСЦ РАН за предоставление вычислительных ресурсов кластера МВС–100к.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Brunsveld L., Folmer B. J. B., Meijer E. W., Sijbesma R. P. // Chem. Rev. 2001. V. 101. P. 4071–4098.
2. Terech P., Weiss R.G. // Chem. Rev. 1997. V. 97, № 8. P. 3133–3159.
3. Maity G.C. // Journal of Physical Sciences. 2007. V. 11. № 1. P. 156–171.
4. Estroff L., Hamilton A.D. // Chem. Rev. 2004. 104. № 3. P. 1201–1218.
5. Супрун А.М., Хижняк С.Д., Комаров П.В., Пахомов П.М. // Вестник ТвГУ. Сер. Химия. 2012. Вып.14, №28. С.190–205.
6. Loos M., Feringa B.L., Esch J.H. // Eur. J. Org. Chem. 2005. № 17. P.3615– 3631.
7. Пахомов П.М., Хижняк С.Д., Овчинников М.М., Комаров П.В. Супрамолекулярные гели: монография. Тверь, 2011. 272с.
8. Комаров П.В., Михайлов И.В., Алексеев В.Г., Хижняк С.Д., Пахомов П.М. // Журнал структурной химии. 2012. Т.53, №5. С.1006–1023.
9. Komarov P., Ovchinnikov M., Khizhnyak S., Alekseev V., Mikhailov I., Pakhomov P. // Nanoscience and Nanoengineering. 2013. V.1, №1. P.23–35.
10. Pradip K.S., Sudip M. // Soft Matter. 2011. V. 7. № 9. P. 4234–4241.
11. Комаров П.В., Санников И.П., Хижняк С.Д., Овчинников М.М., Пахомов П.М. // Российские нанотехнологии. 2008. Т.3, №11–12. С.82–87.
12. Комаров П.В., Алексеев В.Г., Хижняк С.Д., Овчинников М.М., Пахомов П.М. // Российские нанотехнологии. 2010. Т.5, №1–2. С.5–13.
13. Комаров П.В., Михайлов И.В., Алексеев В.Г., Хижняк С.Д., Пахомов П.М. // Коллоидный журнал. 2011. Т.73, №4. С.470–482.
14. Комаров П.В., Супрун А.М., Пахомов П.М. // Физико–химия полимеров: Синтез, свойства применение. Тверь, 2013. № 18. С.152–160.
15. Hoogerbrugge P.J., Koelman J. // Europhysics Letters. 1992. V. 19, №2. P.155–160.
16. Koelman J.M.V.A., Hoogerbrugge P.J. // Europhysics Letters. 1993. V. 21, №3. P.363–368.
17. Espanol P., Warren P. // Europhysics Letters 1995. V. 30, №4. P.191–196.
18. Groot R.D., Warren P.B. // Journal of Chemical Physics. 1997. V.107, №11. P.4423–4436.
19. Groot R.D., Warren P.B. // Journal of Chemical Physics 1998. V. 108, №20. P. 8713–8720.
20. Doi M., Edwards S. F. // The Theory of Polymer Dynamics. Oxford: Oxford Science Publications. UK, 1986. 391p.
21. Allen M.P., Tildesley D.J. Computer Simulation of Liquids Oxford: Clarendon Press, 1987. 385p.
22. Аскадский А.А., Кондращенко В.И. Компьютерное материаловедение полимеров. М., 1999. 544 с. Т.1.
23. Blanco M.J. Molecular silverware. I // Comput. Chem. 1991. V.12. № 2. P. 237–247.
24. Fan C.F., Olafson B.D., Blanco M., Hsu S.L. // Macromolecules. 1992. V. 25. № 14. P. 3667–3676.
25. Sun H., Force J. // Comput. Chem. 1994. V. 15, № 7. P. 752–768.
26. URL: www.polymer.physik.uniulm.de/~khalatur/Exchange/DPD_Chem/team.htm

ПРОЦЕССЫ САМООРГАНИЗАЦИИ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ НА ОСНОВЕ ЦИСТЕАМИНА, МЕРКАПТОПРОПИОНОВОЙ КИСЛОТЫ И НИТРАТА СЕРЕБРА

В данной работе с помощью методов динамического светорассеяния (ДСР), УФ спектроскопии и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) рассмотрены системы цистеамин (ЦА) – нитрат серебра, меркаптопропионовая кислота (МПК) – нитрат серебра, а также их смесь ЦА – МПК – нитрат серебра (0,5:0,5:1,0) для изучения процессов самоорганизации. Установлено, что кластерообразование в данных системах протекает на основе формирования в них цепочек типа -Ag-S(R)-Ag-S(R)-.

На основании исследований гелеобразующих водных систем, содержащих L-цистеин и нитрат серебра, с помощью методов УФ спектроскопии, динамического светорассеяния, просвечивающей электронной микроскопии и реологических испытаний был предложен механизм структурирования этих растворов и формирования в них пространственной гелевой сетки [1]. Ключевой стадией, следующей после образования молекул меркаптида серебра (МС), предполагалась стадия формирования олигомерных цепочек из молекул МС. Олигомерные цепочки выполняют в процессе структурирования системы две важнейшие функции: во-первых, они являются строительными элементами для формирования кластеров, а во-вторых, они служат теми проходными цепочками, которые связывают кластеры. Основными методами наблюдения и исследования кластеров являются методы ДСР и ПЭМ, а информацию о существовании олигомерных цепочек можно получить из анализа электронного спектра системы. Однако, интерпретация экспериментальных данных, полученных указанными методами не свободна от недостатков, вследствие сложности объектов. Для более детального исследования механизма образования цепочек и кластеров следует расширить набор изучаемых систем, варьируя как химическое строение соединений с меркаптогруппой, так и тип иона, реагирующего с ней. В данном исследовании мы рассмотрели производные L-цистеина – цистеамин (ЦА) и 3-меркаптопропионовую кислоту (МПК). Целью работы являлось выяснение возможности формирования олигомерных цепочек и кластеров в водных растворах на основе ЦА, МПК и нитрата серебра.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы: серебро азотнокислое (ч.д.а.), L-цистеин 99 % («Across»), цистеамин 98% («Fluka»), меркаптопропионовая кислота 99+% («Aldrich»), гидроокись калия (ч.д.а).

Методика получения L-цистеин-серебряных растворов (ЦСР). Подготовку исходного ЦСР осуществляли по методике, описанной в работе [2].

Во всех опытах использовали ЦСР, приготовленный при соотношении начальных концентраций (мМ) нитрата серебра и цистеина равном 1,25.

Методика исследования влияния МПК и ЦА на процесс гелеобразования ЦСР в присутствии сульфата натрия. Сначала готовили водные растворы ЦА и МПК. Для этого навески ЦА и МПК растворяли в рассчитанном количестве дистиллированной воды. Затем к 0,5 мл ЦСР с концентрацией L-цистеина 0,03 М приливали 1,2 мл воды. После этого последовательно приливали 0,015 мл раствора сульфата натрия с концентрацией 0,05 М и определенное количество испытуемого соединения (ЦА или МПК), суммарный объем системы доводили водой до 2 мл, смесь энергично перемешивали встряхиванием, и помещали в защищенное от света место. Через 20 ч фиксировали наблюдаемый эффект.

Методика приготовления растворов для исследования методом ДСР. При изучении раствора ЦА к 0,6 мл водного раствора ЦА с концентрацией 0,01 М приливали 4,7 мл воды. Затем добавляли (в зависимости от решаемой задачи) 0,1 мл 0,1 N раствора КОН и 0,6 мл раствора нитрата серебра с концентрацией 0,01 М. Общий объем раствора составлял 6 мл, смесь перемешивали встряхиванием.

При изучении раствора МПК к 0,6 мл водного раствора МПК с концентрацией 0,01 М приливали 4,5 мл воды, потом добавляли 0,6 мл раствора нитрата серебра с концентрацией 0,01 М, и смесь перемешивали. После этого по каплям добавляли 0,5 N раствор гидроокиси калия до получения прозрачного раствора. Объем раствора доводили водой до 6 мл и энергично перемешивали.

Приборы и методы измерений. УФ спектры растворов в диапазоне от 200 нм до 700 нм записывали на спектрофотометре “Evolution Array” фирмы “Thermo Scientific” в кварцевых кюветах толщиной 1 см при комнатной температуре.

Измерение pH растворов осуществляли на pH-метре “Seven Multi S70” фирмы Mettler Toledo.

Измерения характеристик систем с помощью ДСР – распределение частиц по размерам и корреляционную функцию – осуществляли на анализаторе “Zetasizer nano-ZS” фирмы “Malvern”, Великобритания, в котором используется He-Ne лазер ($\lambda=633$ нм) мощностью 4 мВт. Все измерения выполняли при 25 °С в конфигурации обратного рассеяния (173°), при которой обеспечивается наибольшая чувствительность прибора. В эксперименте использовали образцы, приготовленные на бидистиллированной воде, которые дополнительно пропускали через фильтр из нитроцеллюлозы с диаметром пор 220 нм.

Анализ морфологии водных растворов выполняли в центре коллективного пользования «Просвечивающая электронная микроскопия» МГУ, используя электронный микроскоп «Leo 912 AB OMEGA» фирмы «Carl Zeiss», Германия. Образцы наносили на медные сетки, покрытые формвар-углеродной пленкой толщиной около 100 нм, и высушивали на воздухе.

В данной работе для оценки структурированности цистеин-серебряных гелей использовали бальную шкалу, описанную в [1].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование взаимодействия ЦА с нитратом серебра. Цистеамин ($\text{HS-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$) в обычных условиях является твердым веществом (температура плавления – 7,9 °С), хорошо растворимым в воде. ЦА содержит как меркаптогруппу (HS-), так и аминогруппу (-NH_2). Отличие ЦА от L-цистеина состоит в том, что в его молекуле отсутствует карбоксильная группа (-COOH). Константы диссоциации L-цистеина и его производных представлены в таблице.

Константы диссоциации L-цистеина и его производных

Вещество	pK_{SH}	pK_{COOH}	$pK_{\text{NH}^{+3}}$	Источник (ссылка)
L-цистеин	8.30	1.90	10.80	[3]
ЦА	8.60		10.81	[4]
МПК	10.20	4.32		[5]

Водные растворы ЦА имеют щелочную реакцию, образуя при растворении положительно заряженный ион $\text{HS-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_3^+$. Известно [6], что при определенных условиях происходит образование комплексов цистеамин–серебро, состав которых зависит от молярного соотношения компонентов и величины pH.

При сливании водных растворов ЦА и нитрата серебра катион серебра образует химическую связь с атомом серы, вытесняя протон. Образование осадка в ходе этой реакции не наблюдается. Раствор при этом приобретает слабокислую реакцию. ЦА является достаточно эффективным комплексообразователем для иона серебра. Хотя данные по константам устойчивости ЦА с Ag^+ в литературных источниках обнаружить не удалось, косвенно о высокой степени связывания ЦА с серебром можно судить о влиянии добавок ЦА на гелеобразование ЦСР, индуцированное сульфатом натрия. Это влияние отражено на рис. 1. Как видно из рисунка, ЦА сильно влияет на сульфат-зависимое гелеобразование в ЦСР. Так, при концентрации ЦА 0,15 мМ гели формируются очень слабыми, а при концентрации 0,2 мМ – гель практически не образуется и раствор становится мутным. Отметим, что аналитическая концентрация цистеина в системе (т.е. всего цистеина в системе) составляет 0,75 мМ. Значит, при концентрации ЦА в системе в 5 раз меньшей, чем L-цистеина, происходит эффективное торможение гелеобразования. Такой результат следует ожидать, если связывание иона серебра ЦА не менее эффективно, чем L-цистеином.

Согласно классической металлоорганической химии наиболее вероятным продуктом реакции ЦА с ионом серебра должен быть ион $\text{Ag-S-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_3^+$, т.е. низкомолекулярное вещество. Однако, как мы отмечали во введении, при взаимодействии солей серебра с L-цистеином в системе образуются кластерные структуры. Фундаментальная задача химии соединений с меркапто-группой, в которых образована связь сера–металл состоит в выяснении вопроса, не могут

ли эти низкомолекулярные вещества формировать полимерные цепочки путем образования связей серебро–сера. В частности, не может ли комплекс ЦА с серебром или рассмотренная далее аналогичная структура МПК образовывать олигомерные цепочки и кластеры, подобно L-цистеину. Здесь можно

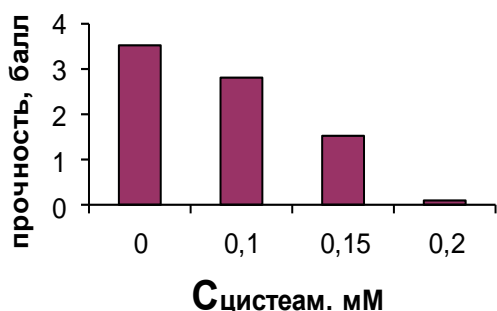


Рис. 1. Влияние ЦА на гелеобразование в ЦСР, индуцированное сульфатом натрия: $C_{\text{ЦСР}} = 0,937$ мМ (по содержанию серебра), $C_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = 0,375$ мМ

может быть выполнено, если ребра представляют собой цепочку одноименно заряженных кластеров. Методы УФ спектроскопии, ДСР и ПЭМ подтвердили это предположение [1]. Однако в системах ЦА–серебро и МПК–серебро явление гелеобразования не обнаружено, хотя, может быть, условия гелеобразования еще не найдены. Тем не менее, возможность образования олигомерных цепочек и кластеров в указанных системах теоретически представлялась возможной. Действительно, структура фрагмента молекул, образованных ионом серебра с ЦА и МПК остается такой же, как и для L-цистеина, именно Ag-S-R (здесь R обозначает остальную часть молекулы с меркаптогруппой), поэтому из этого фрагмента молекул ЦА и МПК также можно сконструировать подобные цистеину олигомерные цепочки типа -Ag-S(R)-Ag-S(R)-Ag-S(R)-.

Эти цепочки различаются структурой радикала R, который для ЦА заряжен положительно, а в случае МПК – отрицательно. Но эти заряды достаточно удалены от группировки Ag-S-, и не должны влиять на её способность к ассоциации в цепочку. Возможность молекул МС ассоциироваться в линейные цепочки типа -Ag-S-Ag-S- можно предположить и с точки зрения электронной структуры этих молекул. Так атомы серы в молекуле МС имеют две неподеленные пары электронов, и при образовании цепочки электроны одной из этих пар могли бы обобществляться с вовлечением свободных орбиталей иона серебра [7].

Образование олигомеров из молекул МС ранее обсуждалось в литературе [8]. Этими авторами было обнаружено, что в определенных условиях при взаимодействии иона серебра с меркаптосоединениями происходит образование полимеров. Методом седиментационного равновесия при рН=9,85, в среде Tris-буфера была определена молекулярная масса полимера, образующегося при взаимодействии L-цистеина с нитратом серебра, которая составила 4500 ± 400 , соответствующая степени полимеризации около 14.

Авторы отмечали, что эксперименты с цистеамином, тиогликолевой кислотой, глутатионом также показали, что в этих случаях образуются полимеры.

В настоящем исследовании для доказательства формирования цепочек в системах ЦА–нитрат серебра и МПК–нитрат серебра были применены методы ДСР, УФ спектроскопии и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Хотя спектроскопические данные прямо не указывают на факт возникновения цепочек, но если в УФ спектре раствора МС имеется поглощение в длинноволновой области спектра, которое отсутствует в спектрах исходных компонентов, то это поглощение можно связать с энергетическим спектром коллективной системы электронов, заключенных в одномерный потенциальный ящик.

Методом ДСР в системе ЦА–нитрат серебра регистрируются достаточно устойчивые кластерные структуры, средний гидродинамический радиус которых составляет ~ 61 нм при соотношении компонентов 1:1 (рис. 2). Увеличение содержания AgNO_3 (соотношение компонентов 1:1,25) приводит к незначительному уменьшению размеров агрегатов ~ 53 нм в системе.

В УФ спектре системы ЦА–нитрат серебра наблюдается поглощение в диапазоне 240–300 нм, которое незначительно в спектрах исходных компонентов (рис. 3). Это поглощение может свидетельствовать об образовании цепочек типа серебро–сера, но электроны цепочки испытывают при этом сильное поляризующее воздействие положительных зарядов протонированных аминогрупп ЦА.

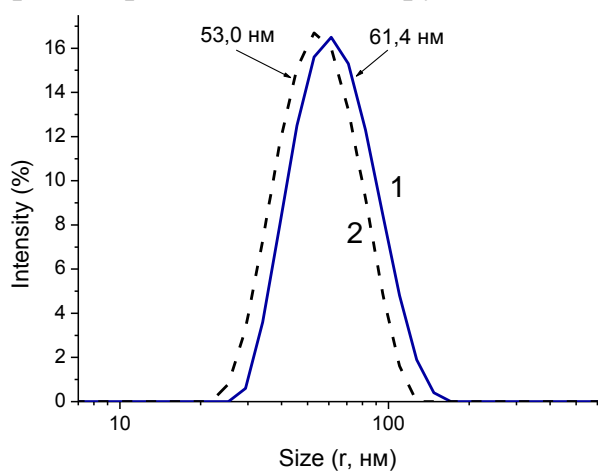


Рис. 2. Распределение частиц по размерам (в единицах интенсивности рассеяния) в водном растворе ЦА– AgNO_3 при молярном соотношении компонентов 1:1 (1) и 1:1,25 (2)

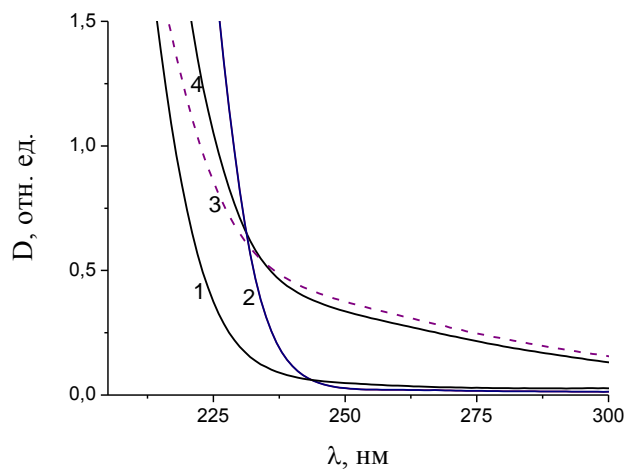


Рис. 3. УФ спектры поглощения водных растворов ЦА (1), AgNO_3 (2) и их смеси: 1:1 (3), 1:1,25 (4)

Изучение морфологии водного раствора ЦА–нитрат серебра методом ПЭМ показывает (рис. 4), что, действительно, в системе образуются достаточно протяженные линейные цепи, и вероятность образования пространственной сетки при наличии таких заготовок (прекурсоров) высока.

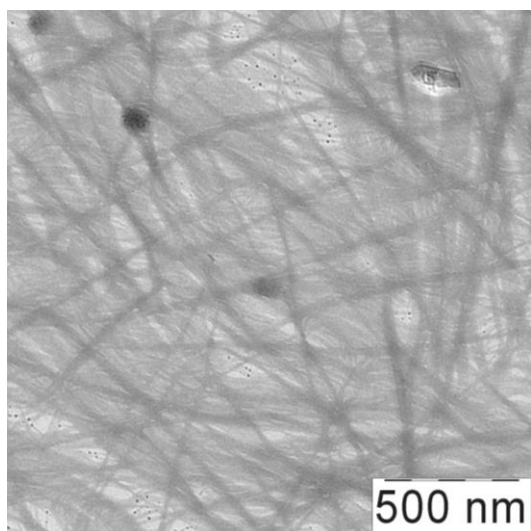


Рис. 4. ПЭМ изображение образца ЦА–AgNO₃, молярное соотношение компонентов 1:1

Исследование взаимодействия МПК с нитратом серебра. МПК является жидким веществом (температура плавления 17–19 °С), хорошо смешивается с водой, имеет химическую формулу HS-CH₂-CH₂-COOH, то есть она содержит как меркаптогруппу, так и карбоксильную группу. Отличие МПК от L-цистеина состоит в отсутствии аминогруппы. При растворении в воде МПК взаимодействует с ней, образуя отрицательно заряженный ион HS-CH₂-CH₂-COO⁻. При сливании водных растворов МПК и нитрата серебра образуется малорастворимый в воде меркаптопропионат серебра (Ag-S-CH₂-CH₂-COO⁻), который растворяется при

добавлении щелочи. МПК, как и ЦА, является достаточно эффективным комплексообразователем для иона серебра и косвенно о высокой степени связывания МПК с серебром можно судить о влиянии добавок МПК на гелеобразование ЦСР, индуцированное сульфатом натрия. Как и в случае с ЦА, уже при концентрации 0,15 мМ МПК полностью блокирует сульфат-зависимое гелеобразование в ЦСР.

Данные по изучению ДСР системы МПК–AgNO₃ представлены на рис. 5, из которого следует, что в этой системе также образуются кластеры двух типов – с размерами гидродинамического диаметра ~15–17 и 230 нм (рис. 5). УФ спектр системы МПК–нитрат серебра интересен тем, что в нем наблюдаются 4 полосы поглощения с максимумами 256,0; 305,7; 379,2; 423,8 нм при небольшом содержании щелочи (0,15 мл КОН на 6 мл раствора образца), отмечается также рост поглощения этих полос во времени (рис. 6, спектры 1 и 2). Увеличение содержания щелочи в образце до 0,2 мл приводит к существенному изменению спектра поглощения в УФ и видимом диапазонах, в нем наблюдаются только две полосы с максимумами 379,2; 417,8 нм, интенсивность которых во времени практически не меняется.

Ранее в работе [8] сообщалось, что в УФ спектре системы меркаптоэтанол–AgNO₃ имеются три полосы поглощения. Авторы предположили, что закономерности в последовательности пиков поглощения может быть интерпретированы с позиций модели «частица в потенциальном ящике». Рассматриваемую модель также называют моделью свободных электронов. На примере системы МПК–серебро можно обстоятельнее проанализировать предсказания этой простой модели. В модели цепочка атомов рассматривается как одномерная потенциальная яма с постоянным потенциалом внутри и бесконечно большим потенциалом вне ямы. Каждое решение такой задачи рассматривается как «орбиталь», на которой могут помещаться два электрона. Примем, что в цепочке -Ag-S-Ag-S- реализуется такая электронная конфигурация, в которой каждый атом, т.е. и сера и серебро,

вносит в электронную систему цепочки один электрон. Тогда, если цепочка состоит из $2k$ атомов (т.е. образована k молекулами МПК), то электронная система состоит из $2k$ электронов.

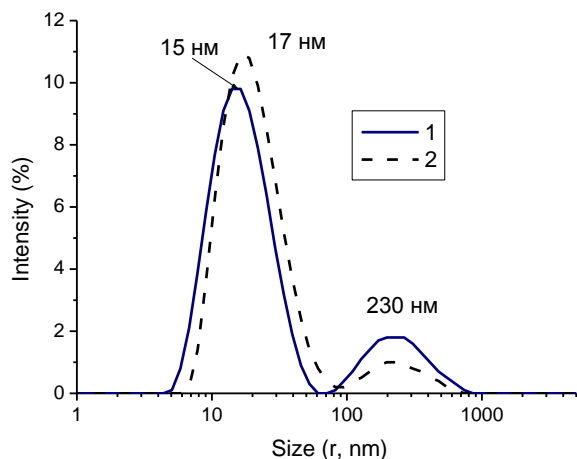


Рис. 5. Распределение частиц по размерам (в единицах интенсивности рассеяния) в системе МПК– AgNO_3 через 15 мин после смешивания компонентов, молярное соотношение компонентов 1:1, содержание КОН: 0,15 мл (1) и 0,20 мл (2)

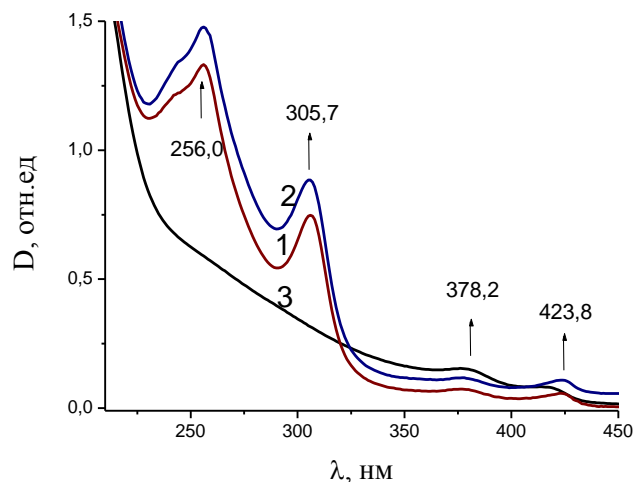


Рис. 6. УФ спектры смеси МПК– AgNO_3 при содержании КОН в образце 0,15 мл (спектры 1 и 2) и 0,20 мл (спектр 3)

Основное состояние цепочки можно получить, помещая по два электрона на каждую орбиталь до тех пор, пока не разместятся все электроны. Таким образом, в основном состоянии должно быть занято k энергетических уровней. Электронные спектральные переходы возникают при переходе электрона с одной из занятых орбиталей на вакантную орбиталь. Воспользуемся теперь выражением для разности энергий ΔE между наивысшей заполненной орбиталью и свободными орбиталями [9]:

$$\Delta E = \{ \hbar^2 \cdot [(k+i)^2 - k^2] \} / 8ml^2,$$

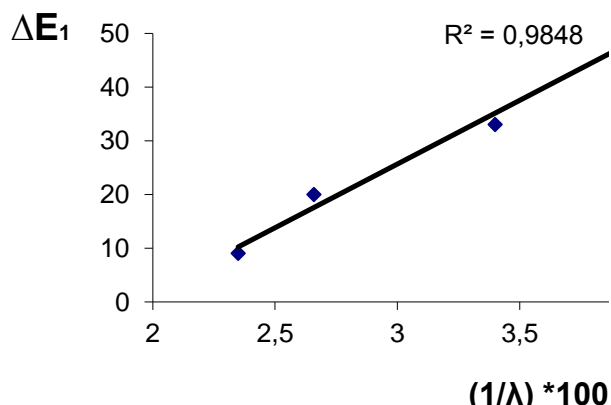


Рис. 7. Корреляция между теоретической величиной ΔE_1 и обратной длиной волны $(1/\lambda)$

том, отражает ли модель свободных электронов закономерность в экспериментально наблюдаемых полосах поглощения. Для конкретности

где число $(k+i)$ нумерует свободную орбиталь, а i пробегает целочисленные значения, начиная с 1, m – масса электрона, l – длина потенциальной ямы. Так как ΔE обратно пропорциональна длине волны максимума полосы поглощения λ , то строя зависимость $1/\lambda$ для длин волн, наблюдаемых экспериментально, от величины $\Delta E_1 = [(k+i)^2 - k^2]$, которая (при заданной длине потенциального ящика) пропорциональна теоретической ΔE , можно судить о

примем, что делокализованные орбитали охватывают 8 атомов, т.е. олигомерная цепочка является тетрамером и, соответственно, $k=8$. Вычисляя ΔE_1 и $1/\lambda$ для каждой полосы поглощения и, откладывая соответствующие значения на осях, построим график соответствия наблюдаемых значений длин волн для полос поглощения и рассчитанных величин ΔE_1 (рис. 7). Из рисунка следует, что имеется корреляция между теоретической последовательностью значений длин волн и экспериментальными значениями. Такая корреляция еще не означает, что модель свободных электронов однозначно описывает электронные спектры цепочек олигомерных цепочек МС, но и случайным явлением такая корреляция, вероятно, быть не может. Более определенно можно утверждать, что если существует спектр (точнее поглощение в ближней УФ области, т.к. полосы поглощения в спектре могут быть неразрешены), то существуют олигомерные цепочки. Но, безусловно, вопрос о поглощении в ближней УФ области изучаемых систем нуждается в дальнейшей проработке.

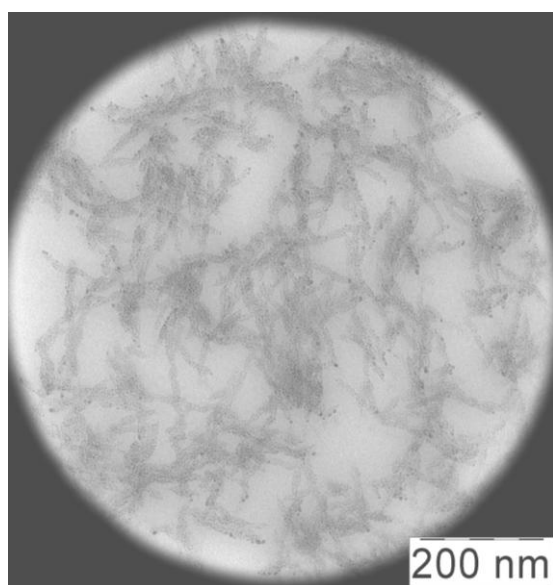


Рис. 8. ПЭМ изображение образца МПК–AgNO₃, молярное соотношение компонентов 1:1

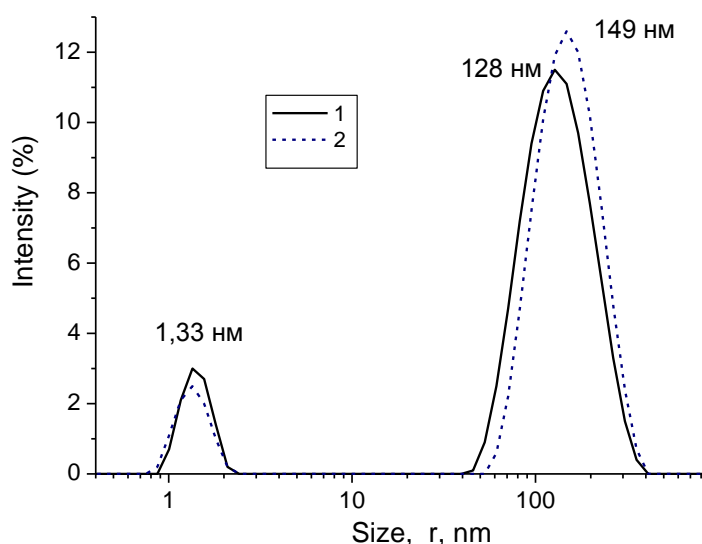


Рис. 9. Распределение частиц по размерам (в единицах интенсивности рассеяния) в системе ЦА–МПК–нитрат серебра через: 1 – 20, 2 – 70 мин после смешивания компонентов, (молярное соотношение компонентов 0,5:0,5:1), содержание КОН – 0,1 мл

Другим доказательством наличия олигомерных цепей в системе МПК–AgNO₃ может служить ПЭМ изображение (рис. 8). В отличие от системы на основе ЦА (рис. 4) здесь также образуются линейные олигомерные цепи, но более короткие по длине.

Исследование смеси МПК и ЦА. Если приготовить раствор в котором присутствуют, как ЦА так и МПК (с небольшим содержанием щелочи для предупреждения выпадения осадка), и добавить к этой системе раствор нитрата серебра, то наблюдается образование кластеров, которые отличаются от кластеров, возникающих в растворах ЦА и МПК (рис. 9). Наиболее

значительные изменения связаны с исчезновением, как кластеров средних размеров, так и больших кластеров характерных для растворов с ЦА. Этот факт свидетельствует о том, что при наличии в системе двух меркаптосоединений в растворе образуются олигомерные цепочки нового состава, содержащие как молекулы ЦА, так и МПК, из которых, соответственно, формируются кластеры других размеров. Следует отметить, что в новых цепочках молекулы ЦА заряжены положительно, а МПК отрицательно. Эти противоположные заряды, притягиваясь, должны сжимать цепочки в более плотные кластеры, в противоположность цепочкам, вдоль которых расположены одноименные заряды, которые, отталкиваясь, придают цепочке жесткость [10] и способствуют формированию более рыхлых кластеров.

В заключение выражаем благодарность С.С. Абрамчуку за проведение исследований наших систем с помощью просвечивающей электронной микроскопии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

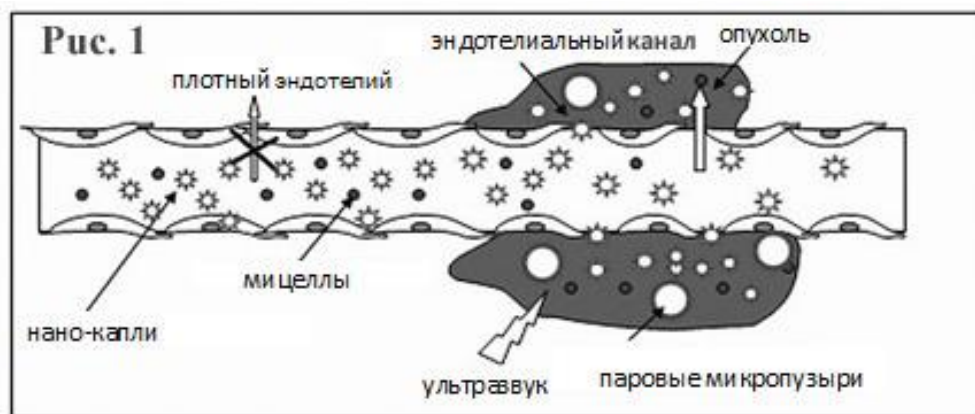
1. Пахомов П.М., Хижняк С.Д., Овчинников М.М., Комаров П.В. Супрамолекулярные гели. Тверь. 2011. 269 с.
2. Овчинников М.М., Хижняк С.Д., Пахомов П.М. // Физико-химия полимеров. Тверь. 2007. Вып. 13. С. 140-147.
3. Svensson B.E. // *Biochem. J.* 1988. N 253. P. 441.
4. Murray R.K., Granner D.K., Mayes P.A., Rodwell V.W. *Harper's Biochemistry.* P. 28.
5. Zhang H., Zhou Z., Yang B. // *J. Phys. Chem. B.* 2003. V. 107. P. 8.
6. Habibi D., Ghaemi E., Nematollahi D. // *Molecules.* 2000. N 5. P. 1194-1200.
7. Картмелл Э., Фоулс Г.В.А. Валентность и строение молекул. М., 1979. 360 с.
8. Anderson L. // *J. Polym. Sci.* 1972. Part A 1. V. 10. P. 1963.
9. Маррел Дж., Кеттл С., Теддер Дж. Химическая связь. М., 1980. 384 с.
10. Гросберг А.Ю., Хохлов А.Р. Статистическая физика макромолекул. М., 1989. 344 с.

ПОЛИМЕРНЫЕ СИСТЕМЫ НАПРАВЛЕННОЙ ДОСТАВКИ ЛЕКАРСТВ В ОПУХОЛИ: КАКОЙ НАНОНОСИТЕЛЬ ПРЕДПОЧЕСТЬ

Современная химиотерапия осложнена тяжёлыми побочными эффектами, вызванными действием лекарств на здоровые ткани организма. Кроме того, в процессе химиотерапии клетки часто приобретают резистентность (устойчивость) к действующему химиотерапевтическому агенту или множественную резистентность к комплексу химиотерапевтических агентов. Использование методов наномедицины открывает новые пути для преодоления системной токсичности противораковых лекарств. Лекарственные препараты заключают в наночастицы, которые не проникают сквозь сосуды нормальных тканей, но проходят через межэндотелиальные каналы и накапливаются в опухоли. Такими наноносителями лекарств могут служить, например, мицеллы, наноэмульсии, нанопузырьки. Направленную доставку лекарств в опухоли можно усилить, если сконструировать носители, чувствительные к внешним воздействиям, например теплу или ультразвуку. Желательные свойства идеального носителя обсуждаются в статье.

Ахиллесовой пятой злокачественных опухолей является повышенная проницаемость их сосудов. В сосудах здоровых тканей эндотелиальные клетки образуют плотную упаковку и не пропускают объекты с размерами больше семи нанометров. В отличие от них сосуды в опухолевых тканях имеют каналы значительного размера между эндотелиальными клетками и могут допускать экстравазацию (т.е. выход из сосудов в окружающие ткани) частиц размером до 750 нанометров. Это свойство лежит в основе направленного транспорта химиотерапевтических средств в опухоль или, так называемого, пассивного таргетинга. Лекарственные препараты заключают в наночастицы (рис. 1), которые не проникают сквозь сосуды нормальных тканей, но проходят через межэндотелиальные каналы и накапливаются в опухоли. Такими наноносителями лекарств могут служить, например, липосомы, мицеллы, наноэмульсии, нанопузырьки.

Таргетинг можно усилить путём создания носителей, отвечающих на изменения рН или физическое воздействие и освобождающих лекарство под действием света, тепла или звука. Создание носителей, чувствительных к ультразвуку, особенно привлекательно, потому что ультразвук имеет ряд важных преимуществ перед другими видами воздействия: он может быть сфокусирован на глубоко расположенные опухоли, имеет много контролируемых параметров, допускающих оптимизацию воздействия, и может быть использован одновременно для визуализации и терапии. Именно этот подход используется в работах лаборатории автора этой статьи [1□3].



На рис. 1 лекарственные формы включают полимерные мицеллы (малые круги), нанокapли (звезды) и микропузыри (большие круги). Полимерные мицеллы сформированы биodeградируемыми блоксополимерами (например, такими, как полиэтиленоксид–блок–полилактид (ПЭГ–ПЛА) или полиэтиленоксид–блок–поликапролактон (ПЭГ–ПКЛ)); капли и пузыри сформированы перфторуглеродом (ПФУ) и стабилизированы блоксополимером. Липофильный химиотерапевтический препарат, (например, доксирубицин (ДОКС) или паклитаксел (ПАКС), локализован в ядрах мицелл и на поверхности нано/микропузырьков.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Блоксополимеры. В большинстве экспериментов блоксополимер полиэтиленоксид–блок–поли(L–лактид) (ПЭГ–ПЛЛА) имел общую молекулярную 4.000 Da, в то время как блоки весили соответственно 2.000 Da и 2.000 Da. Блоксополимер полиэтиленоксид–блок–поли(D,L–лактид) (ПЭГ–ПДЛА) имел общую молекулярную массу 3.800, близкую к таковой для ПЭГ–ПЛЛА. Блоки весили соответственно 2.000 Da и 1.800 Da, что позволяло сравнить эффекты от стабилизации наноэмульсий кристаллическим блоком ПЛЛА и аморфным ПДЛА. Блоксополимер полиэтиленоксид–блок–поликапролактон (ПЭГ–ПКЛ) имел общий молекулярный вес 4.600 Da, причем вес соответствующих блоков был 2.000 Da и 2.600 Da.

Мицеллярные растворы и введение химиотерапевтических препаратов в мицеллы

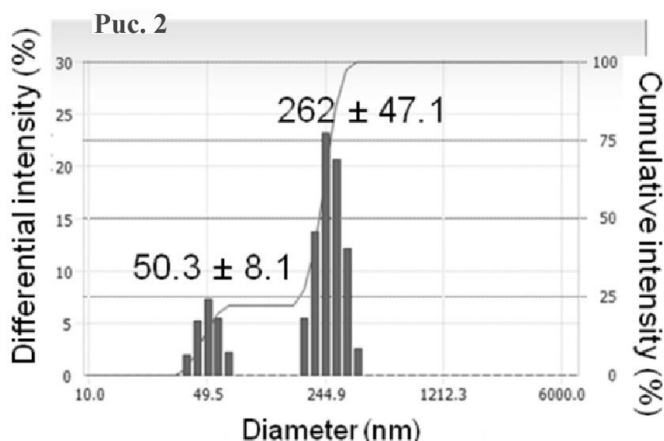
Мицеллярные растворы блоксополимеров были приготовлены по методике замены растворителя; введение химиотерапевтических препаратов внутрь мицелл проводилась во время приготовления самих мицелл. Блоксополимер и лекарственный препарат растворяли в общем органическом растворителе (например, тетрагидрофуране); органический растворитель испаряли в токе азота при 60° С, после чего нагруженные лекарством мицеллы создавали путём добавления физраствора.

Приготовление лекарственных форм наноэмульсий

В нагруженные лекарством мицеллярные растворы добавляли от одного до 5 объёмных процентов перфторпентана (ПФП) или перфторкраунэфира (ПФКЭ). Затем смесь облучали ультразвуком с частотой 20 кГц в ледяной воде, пока весь введённый перфторуглерод (ПФУ) не переходил в эмульсию.

Распределение частиц по размеру

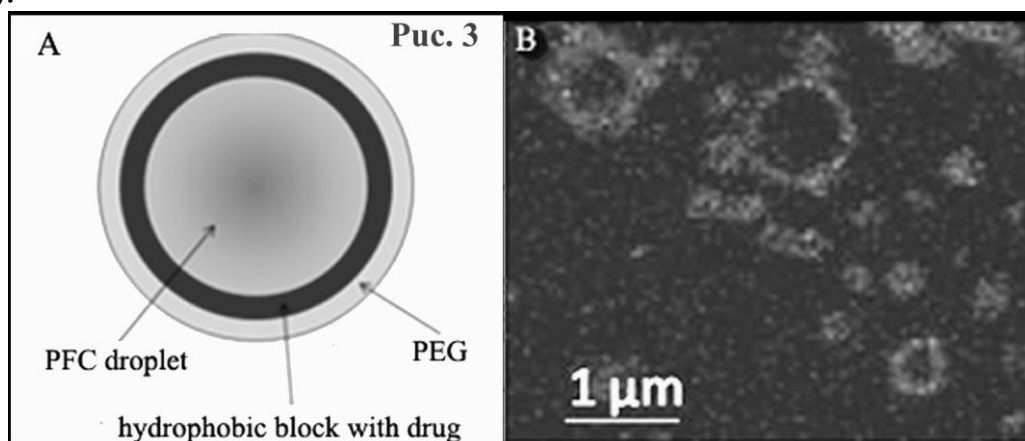
Распределение наночастиц по размеру измеряли методом динамического светорассеяния под углом рассеяния 165° , используя прибор Delsa Nano S (Beckman Coulter, Осака, Япония), оборудованный лазером с длиной волны 658 нм.



Полученные распределения, как показано на рис.2, были обычно бимодальными. При введении ПФУ в мицеллярный раствор и облучении ультразвуком доля мицеллярной фракции (50 нм) уменьшалась, а доля наночапель (~260 нм) возрастала.

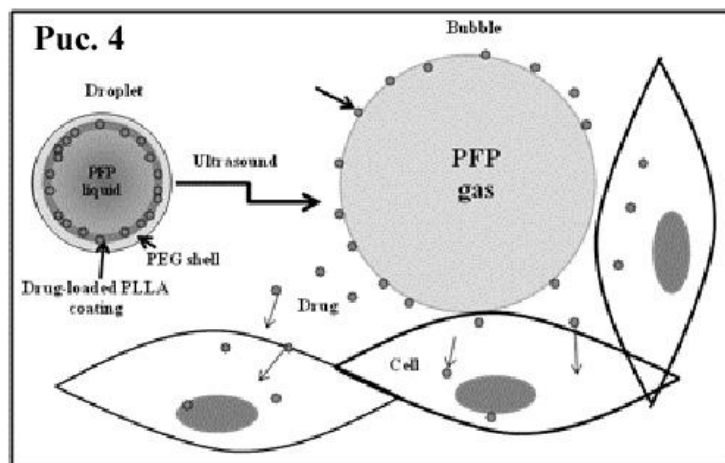
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При введении перфторуглерода в нагруженные лекарством мицеллы и облучении полученной системы низкочастотным ультразвуком в ледяной воде блоксополимер с введенным лекарством переходит из мицелл на поверхность наночапель, создавая на поверхности двуслойную систему (рис. 3, а).

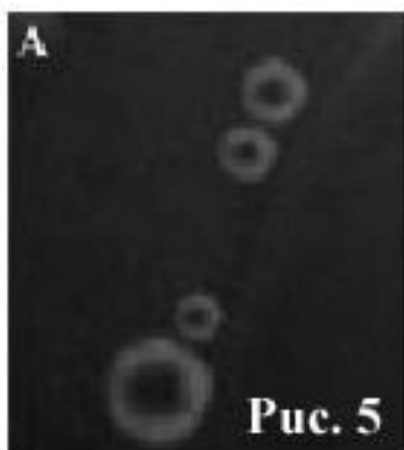


Обращённый к капле внутренний слой (ПЭГ) обеспечивает стабильность в водных растворах и препятствует коалесценции наночапель. Флуоресценция ДОКС позволила увидеть его локализацию в оболочке пузыря (рис. 3, б); ПАКС предположительно имеет такую же локализацию.

Под действием терапевтического ультразвука наночастицы превращаются в микропузырьки пара. Этот эффект, называемый акустостимулированным вскипанием перегретых капель, привлекает большое внимание ввиду его потенциального применения в наномедицине. В процессе акустостимулированного вскипания лекарство выбрасывается из наночастицы и поглощается клетками, как показано схематически на рис. 4.

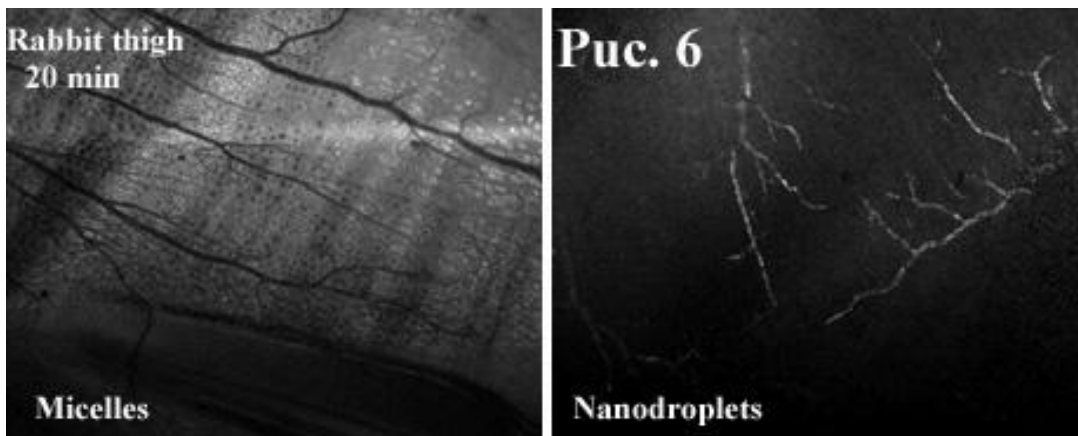


Стратегия терапии злокачественных опухолей при нашем подходе состоит в системной инъекции нагруженных лекарством мицелл или наноэмульсий, после чего через несколько часов, необходимых для



накопления наноносителя в опухоли, опухоль облучается терапевтическим ультразвуком, под действием которого лекарство выбрасывается из носителя локально в зоне опухоли и поглощается раковыми клетками, как

показано на рис. 5. Раковые клетки, введенные в наноэмульсию, нагруженную ДОКС, не светятся до применения ультразвука, видны лишь микропузырьки (рис.5, a). После применения ультразвука, флюоресценция микропузырьков, показанных на рис.5, a, уменьшается или пропадает, в то время как клетки начинают светиться (рис.5, b). Эти данные показывают, что при воздействии ультразвука ДОКС выбрасывается из микропузырей и поглощается клетками. Аналогичные данные получены для мицелл.



Нанокapли имеют два важных преимущества перед мицеллами: более длительное время циркуляции (рис. 6), обеспечивающее более эффективный таргетинг, и большую чувствительность к ультразвуку. На рис. 6 флуоресцентные мицеллы, введенные в вену кролика, через 20 мин полностью выходят из сосуда и оказываются в мышце бедра (сосуды тёмные, ткань светится, левый снимок), в то время как приготовленные из этих же мицелл нанокapли циркулируют в крови несколько часов (правый снимок).

Эксперименты *in vivo* были поставлены с целью ответить на два вопроса □ насколько прочно нано–капли удерживают лекарство *in vivo* и какова роль ультразвука: гибнут ли клетки под действием ультразвука в сочетании с пузырьками, концентрирующими энергию ультразвука, или гибель клеток происходит из–за цитотоксического действия лекарства, освобождённого из носителя под действием ультразвука. Для ответа на эти вопросы мыши были инокулированы клетками рака яичников (рис. 7, а) в левое и правое бедро. Наноэмульсии, стабилизированные ПЭГ–ПЛЛА и нагруженные паклитакселом были введены системно через хвостовую вену, так что при циркуляции они попадали в обе опухоли, но только правая опухоль была облучена ультразвуком (1 МГц, 1.18 МПа, 1 мин) через четыре часа после инъекции (это время необходимо для накопления наноэмульсии в опухоли). Необлучённая левая опухоль росла с той же скоростью, как и контрольные опухоли, в то время как облучённая ультразвуком опухоль быстро регрессировала и казалась полностью исчезнувшей после двух недель терапии (рис. 7В).

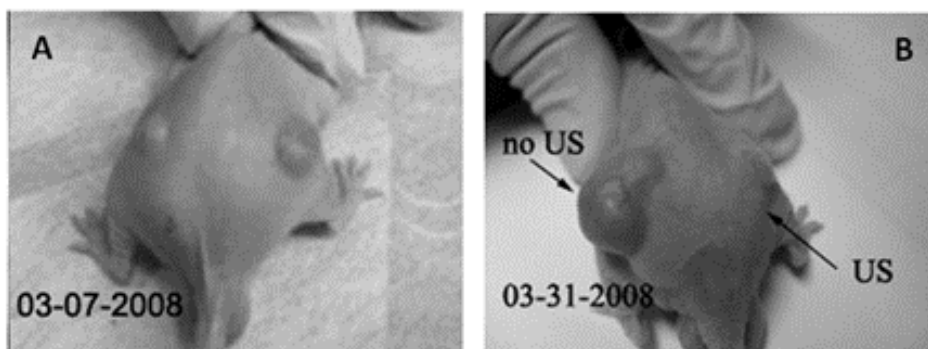


Рис. 7

Эти эксперименты показали, что без ультразвука лекарство прочно удерживалось нанокapлями *in vivo*, поскольку

необлучённая опухоль росла со скоростью контрольных опухолей, в то время как ультразвук эффективно выбивал лекарство из носителя в зоне опухоли.

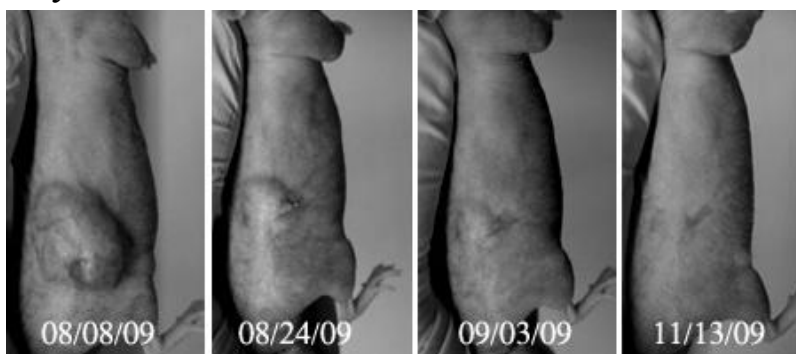


Рис. 8

Предложенная терапия вызвала также драматическую регрессию рака молочной железы (рис. 8). Если инъекции производили пустыми (т.е. не нагруженными

лекарством) наночастицами, облучённые ультразвуком опухоли росли со скоростью контрольных (или даже быстрее). Это показало, что гибель раковых клеток под действием применённой терапии была обусловлена цитотоксическим действием лекарства, освобождённого под действием ультразвука, а не эффектом собственно ультразвука.

Для клинического применения наночастиц необходимо, чтобы они выводились из организма с приемлемой фармакокинетикой. Скорость выведения наночастиц зависит, в частности, от скорости биodeградации блоксополимера на поверхности капли. Ультразвуковой имиджинг показал, что наноэмульсии, стабилизированные сополимером ПЭГ–ПЛА (т.е. со стереоспецифическим блоком L–лактата), который образует псевдокристаллический слой на поверхности капли, подвергаются чрезвычайно медленной биodeградации и задерживаются в организме на месяц и дольше. Напротив, когда для стабилизации наночастиц использовали блоксополимер ПЭГ–ПДЛА, образующий аморфный слой на поверхности капли, биodeградация наночастиц происходила за три дня. Такая фармакокинетика чрезвычайно благоприятна для клинического применения наноэмульсий.

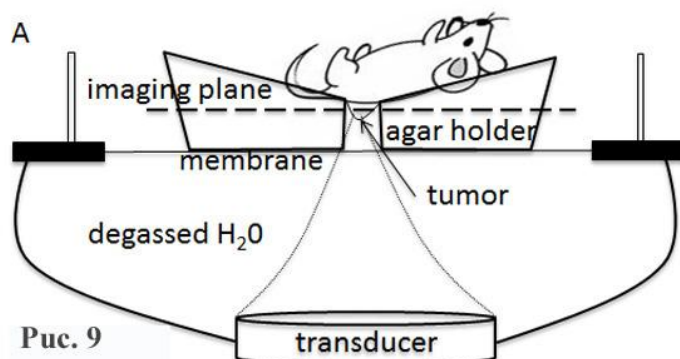
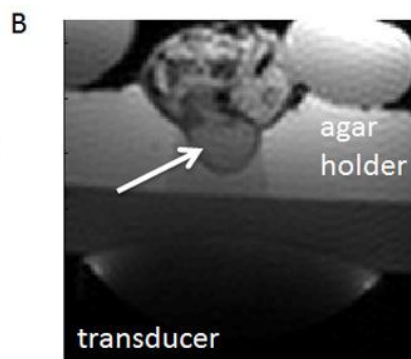
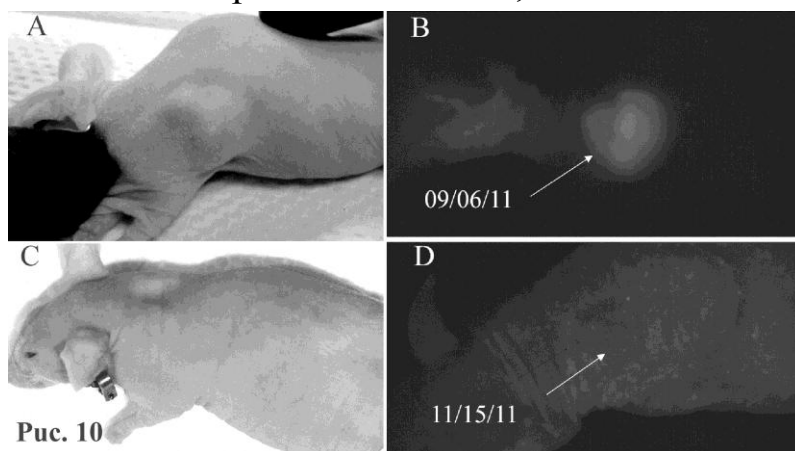


Рис. 9



Сополимер ПЭГ–ПДЛА был использован в экспериментах раком поджелудочной железы. В этих экспериментах была смоделирована возможная схема применения предложенной терапии в клинике: опухоль сканировали сфокусированным ультразвуком под контролем МРТ (рис. 9).

Магнитно–резонансный имаджинг служит для визуализации опухоли, фокусирования ультразвука, и контроля за процессом облучения путём магнитно–резонансной термометрии. Опухолевые клетки были трансфекцированы флуоресцентным красным белком, что позволяло следить за их гибелью, поскольку погибшие клетки теряли флуоресценцию. Как проиллюстрировано на рис. 10, подкожно–инокулированная опухоль поджелудочной железы рассасывается в результате лечения; видимое глазу исчезновение опухоли и исчезновение флуоресценции свидетельствуют о гибели раковых клеток.



Итак, таргетная нанотерапия злокачественных опухолей с помощью чувствительных к ультразвуку полимерных наноносителей приводит к эффективной регрессии опухолей и может найти применение в онкологии.

Автор благодарен Национальному Институту Здоровья США (грант NIH R01 EB1033) за поддержку проведенных исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Rapoport N. Phase–shift, stimuli–responsive perfluorocarbon nanodroplets for drug delivery to cancer. *Wires – Wiley Interdisciplinary Reviews: Nanomedicine and Nanobiotechnology* 2012, Sep–Oct;4(5):492–510 (review).
2. Rapoport N. Acoustically activated micellar drug delivery. *Int. J. Hyperthermia* 2012, 28(4):374–385 (review).

ПРОЦЕССЫ САМООРГАНИЗАЦИИ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ L-ЦИСТЕИНА И НИТРАТА СЕРЕБРА ПОД ДЕЙСТВИЕМ НЕКОТОРЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Методами вибрационной вискозиметрии, УФ спектроскопии и динамического светорассеяния (ДСР) исследованы процессы самоорганизации в низкоконцентрированных водных растворах L-цистеина и нитрата серебра (ЦСР) при различном соотношении растворенных компонентов и под действием дополнительно вводимых в ЦСР электролитов. Установлено, что на процесс самоорганизации существенное влияние оказывает изменение соотношения концентраций исходных компонентов (L-цистеина и нитрата серебра) и тип вводимого в ЦСР электролита.

В настоящее время проявляется повышенный интерес к исследованию процесса самосборки супрамолекулярных структур в растворах, приводящих к образованию гелей. Особый интерес среди указанных объектов занимают низкоконцентрированные гели. Одной из таких систем является изучаемый нами гидрогель на основе L-цистеина и нитрата серебра [1], который обладает супрамолекулярным строением. Гидрогель представляет уникальную модельную систему для изучения процессов самоорганизации в разбавленном водном растворе (концентрация 0,1 % и ниже), во-вторых, наличие в составе системы серебра, делает возможным ее применение в медицинской практике. В результате ранних исследований был сделан вывод, что после смешения компонентов в растворе запускаются процессы, приводящие к формированию супрамолекулярного ансамбля [2]. Экспериментально было показано [3], что на процесс гелеобразования сильное влияние могут оказывать определенные вещества, например, кислоты, некоторые электролиты, неэлектролиты, полимеры и др. Кроме того, введение в ЦСР солей некоторых металлов может повысить его лечебные свойства.

Поэтому целью настоящей работы является изучение методами вискозиметрии, УФ спектроскопии и динамического светорассеяния процесса созревания (структурообразования) ЦСР и его гелеобразования под действием солей некоторых металлов (хлориды, сульфаты, вольфрамат и молибдат).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали нитрат серебра марки «чда» и L-цистеин марки «ч» «Acros», хлориды и сульфаты активных металлов: Na^+ , K^+ , Co^{+2} , Ni^{+2} , Al^{+3} , Mg^{+2} , Mn^{+2} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , хлорид аммония, молибдат и

вольфрамат натрия. Для получения ЦСР готовили водные растворы нитрата серебра и L-цистеина в определенном молярном соотношении от 1,0/1,0 до 1,4/1,0 соответственно. Затем в установленной последовательности при определенной концентрации (0,03 М) смешивали полученные растворы. После чего раствор приобретал мутно-голубую окраску. Далее раствор оставляли при комнатной температуре в темном месте на некоторое время (примерно 4-8 часа). В результате раствор приобретал слабо желтоватую окраску и становился прозрачным, что свидетельствует о созревании ЦСР. Только после этого вводили в ЦСР электролит – инициатора гелеобразования. Для получения геля использовали водные растворы солей металлов с концентрацией 0,02 М. Вязкость раствора со временем возрастала, и он превращался в прозрачный гель, обладающий тиксотропными свойствами.

УФ спектры гидрогелей регистрировали на УФ спектрофотометре «Evolution Array» фирмы Thermo Scientific, устанавливая временной интервал измерения равный 5 мин для ЦСР и ~1 мин для гидрогелей. УФ спектры записывали в диапазоне длин волн от 235 до 420 нм, толщина кюветы составляла 1 см.

Исследование процесса самоорганизации ЦСР и гидрогелей при разных мольных соотношениях от 1:1,0 до 1:1,4 ($C_{\text{cys}} / C_{\text{AgNO}_3}$) и концентрации раствора 0,03 М в кювете с толщиной слоя 1 см проводили методом динамического светорассеяния (ДСР) на приборе «Zetasizer Nano Series» фирмы Malvern.

Измерение вязкости ЦСР и гелей в различных мольных соотношениях цистеина и нитрата серебра (от 1,0:1,0 до 1,0:1,4) при их суммарной концентрации 0,03 М и содержании MeCl_n или Me_nSO_4 0,02 М проводили в кювете объемом 35 мл с помощью вибровискозиметра «SV-10» фирмы AND, Япония. В исследуемый раствор опускали сенсорные пластины из нержавеющей стали. Через заданные по программе промежутки времени (10 мин) записывали показания прибора. При этом изучали зависимость вязкости от времени стояния раствора, а также определяли, как быстро образец разрушается под действием вибрации.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При изучении структурообразования гелеобразующих систем особое внимание уделяется механическим свойствам, так как они обусловлены наличием и строением пространственной сетки, образованной частицами дисперсной фазы. Именно непрерывный каркас слабо связанных частиц дисперсной фазы придает прочностные свойства гелю. О наличии и свойствах пространственной сетки в данной системе можно судить по изменению вязкости. Безусловно, более полная информация о реологических свойствах ЦСР и геля на его основе может быть получена

из кривой течения, однако построение этих кривых для тиксотропных систем с низким содержанием дисперсной фазы является непростой экспериментальной задачей.

В ходе проведенных исследований были получены зависимости относительной вязкости ЦСР от времени стояния раствора при температуре 25°C (рис. 1а). Из приведенных зависимостей видно, что оптимальное соотношение концентраций исходных компонентов (L-цистеина и нитрата серебра) для образования гидрогеля достигается при 1,00:1,25 и 1,00:1,28, так как при этих значениях ЦСР имеет наивысшую вязкость (рис. 1б). При дальнейшем увеличении избытка нитрата серебра по отношению к цистеину в ЦСР до 1,40 наблюдается снижение вязкости системы. Это, возможно, объясняется тем, что при увеличении концентрации ионов серебра в системе происходит образование более коротких олигомерных цепочек [4], что приводит к снижению вязкости системы.

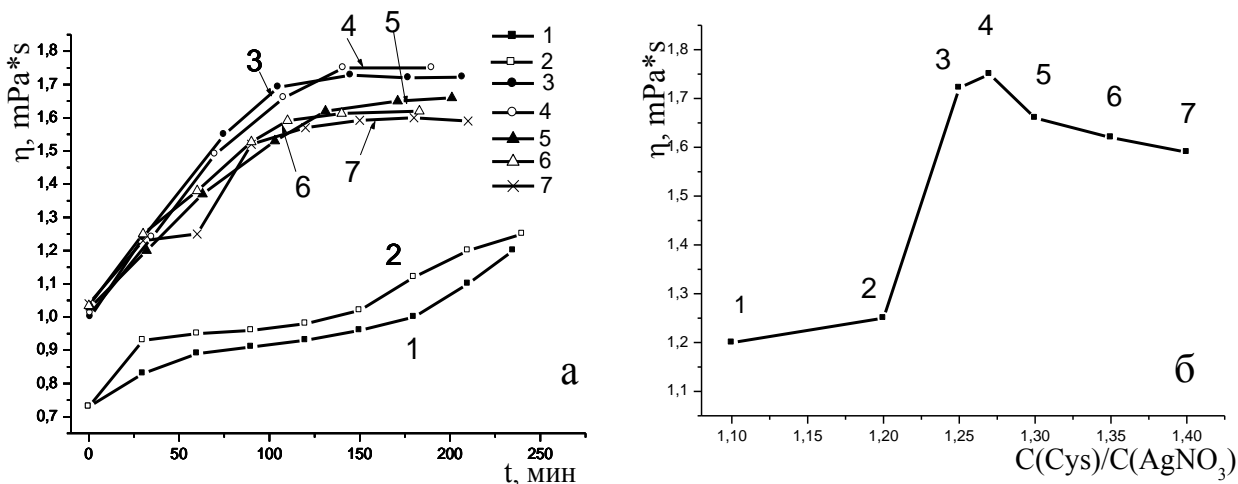


Рис. 1. а – Зависимость относительной вязкости ЦСР от времени стояния при 25 °С и соотношении концентраций компонентов C_{Cys}/C_{AgNO_3} : 1,0:1,0 (1); 1,0:1,2 (2); 1,00:1,25 (3); 1,00:1,27 (4); 1,0:1,3 (5); 1,00:1,35 (6); 1,0:1,4 (7); б – зависимость относительной вязкости ЦСР от соотношения концентраций компонентов при $T=24\text{ °C}$ и $t=180\text{ мин}$

Ранее было установлено [5; 6], что гидрогели на основе ЦСР чувствительны к свету, окружающей температуре и соотношению концентраций исходных компонентов. Также было доказано [7], что на характер и прочность пространственной сетки получаемых гидрогелей влияет тип вводимого электролита. В связи с этим представляет интерес то, как изменяется вязкость гидрогелей при введении разных солей одного и того же металла (катион один, а меняется тип аниона).

Рис. 2 демонстрирует влияние различных солей Na на относительную вязкость формирующихся гидрогелей на основе ЦСР. Из полученных данных видно, что при введении в систему в качестве

электролита вольфрамата натрия (кривая 3) максимальное значение вязкости гидрогеля наблюдается через 10 мин., после чего происходит ее резкое падение. На протяжении последующих 100 мин гидрогель имеет практически минимальные значения вязкости, на основании чего можно судить, что данная соль является плохим гелеобразователем.

Наоборот, значения вязкости для хлорида (кривая 1) и сульфата натрия (кривая 2) достигают наивысших показателей в течение продолжительного времени (2 час), что свидетельствует об образовании более прочной гель-сетки.

С помощью реологических испытаний (рис. 3) проведен анализ поведения ЦСР при введении в него сульфатов металлов Cu, Co, Zn, Ni, Mg и Fe (анион один, а изменяется тип катиона). Вязкость самого ЦСР возрастает с течением времени, что было подтверждено данными, полученными вибрационным визкозиметром. Так на (рис.3 а) можно видеть, что по истечении недели вязкость исследуемого ЦСР возросла по сравнению с тем же ЦСР, измеренным неделю назад. Это объясняется тем, что в растворе происходит координирование между собой молекул меркаптида серебра (МС), и образование больших по размеру кластеров в самом ЦСР. Это удалось установить благодаря тиксотропным свойствам ЦСР, т.к. после механического разрушения лепестками прибора цистеин-серебряный раствор оставляли в покое в темном месте на неделю, в результате чего молекулы, находясь в покое, снова координировались между собой, что и позволило получить данные, представленные на рис.3а. Из данных рис.3 б следует, что максимальный рост вязкости (достигает 14 mPa*s) наблюдается для гидрогеля с ионами железа, а со временем вязкость падает до значения вязкости воды. Резкое увеличение вязкости гидрогеля с сульфатом железа происходит в результате того, что железо является сильным комплексообразователем. В то же время гидрогель на основе ионов натрия (рис.3 в) имеет максимальное значение вязкости около 3,75 mPa*s, является самым долговечным из рассматриваемых гелей (разрушается спустя час до вязкости воды). Для

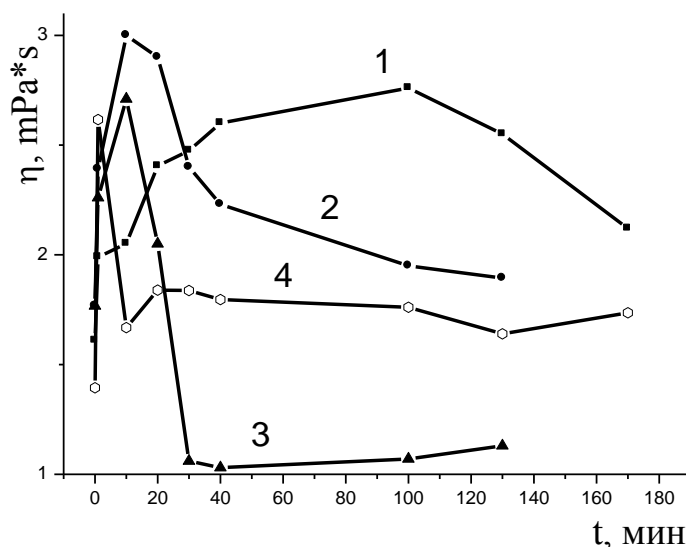


Рис.2. Зависимость относительной вязкости гидрогеля ($C_{\text{cys}}=0,03 \text{ M}$, $C_{\text{AgNO}_3}=0,0375 \text{ M}$) от времени при добавлении: 1-NaCl, 2-Na₂SO₄, 3-Na₂WO₄, 4-Na₂MoO₄, T=25° C.

полученных данных характерно уменьшение вязкости до значений воды под конец измерений, которое происходит за счет механических разрушений вибрирующими металлическими лепестками визкозиметра. По кривым вязкости гидрогеля с ионами меди и магния на рис.3 г можно говорить о том, что вязкость данных гидрогелей находится в пределах от 3,0 до 1,0 мПа*s. Кроме того, значения вязкости для гидрогеля с сульфатом магния с начала измерения ниже значения ЦСР. Исходя из этого, следует, что данный электролит качественно уступает в характеристиках другим исследуемым солям. Таким образом, методом вибрационной визкозиметрии установлено, что лучшими инициаторами гелеобразования, способными создавать наиболее прочные гидрогели, являются сульфаты железа, кобальта, цинка и марганца, так как значения относительной вязкости для данных солей выше остальных электролитов.

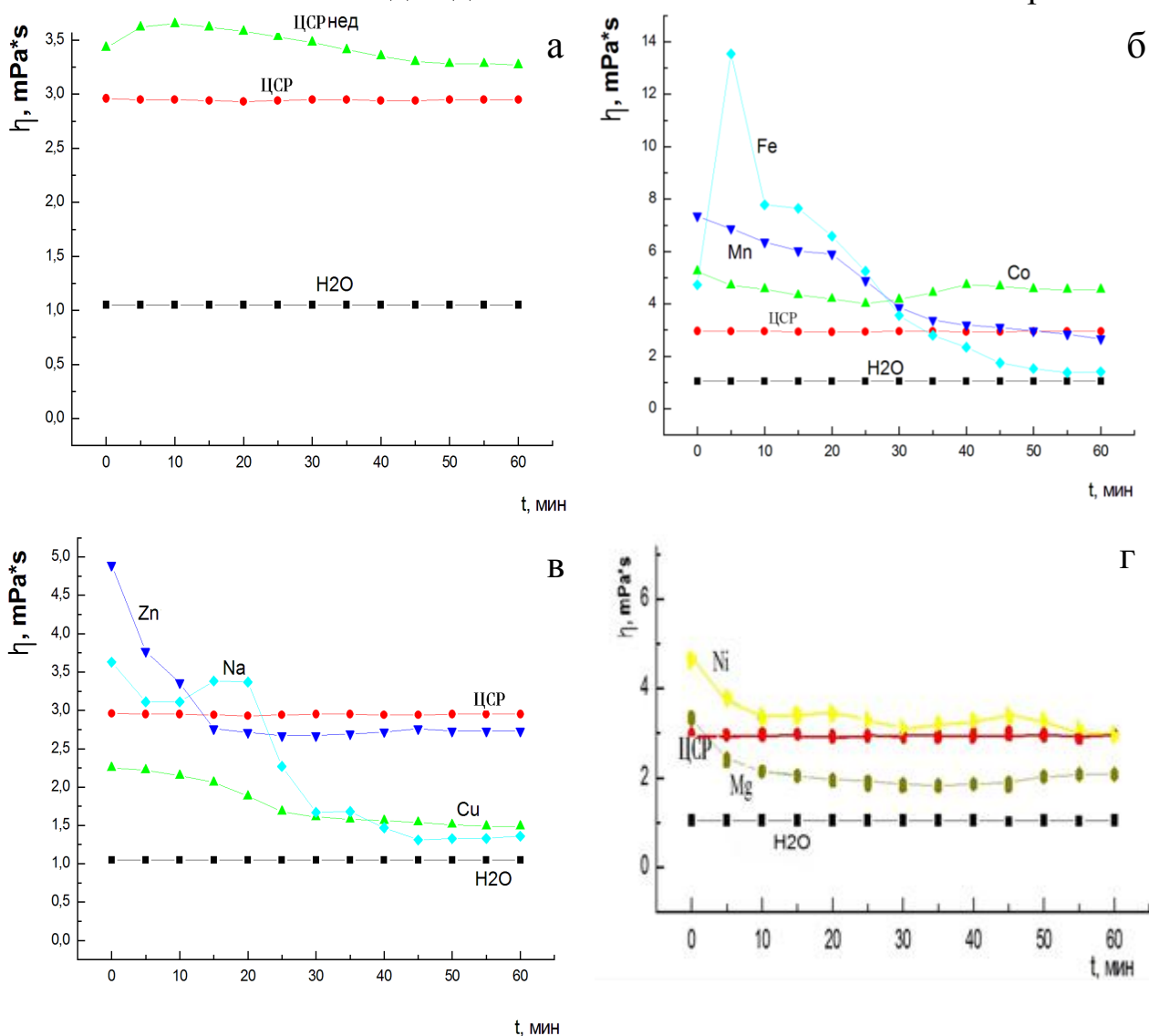


Рис. 3. Зависимость вязкости гидрогеля от времени при введении в ЦСР сульфатов металлов: Cu, Co, Zn, Ni, Mg, Mn и Fe, T=25°C, C_{ЦСР}=0,03 М, C_{эл}=0,02 М

Необходимо отметить, что природа вводимого электролита оказывает различное влияние на строение и свойства получаемых гелей. Предполагается, что основную роль при этом играет анион, связывающий между собой олигомерные цепочки МС и формирующий пространственную гель-сетку [3]. Так, при использовании сульфат-анионов двухзарядных катионов можно наблюдать уменьшение интенсивности полосы поглощения в области 390 нм в зависимости от времени (рис. 4.), что может быть связано с уменьшением числа слабых связываний в процессе структурирования системы, по сравнению с другими двухзарядными анионами.

По сравнению с двухзарядными анионами (вольфрамат-, молибдат-анион), сульфат-анион имеет самую низкую интенсивность полосы поглощения 390 нм.

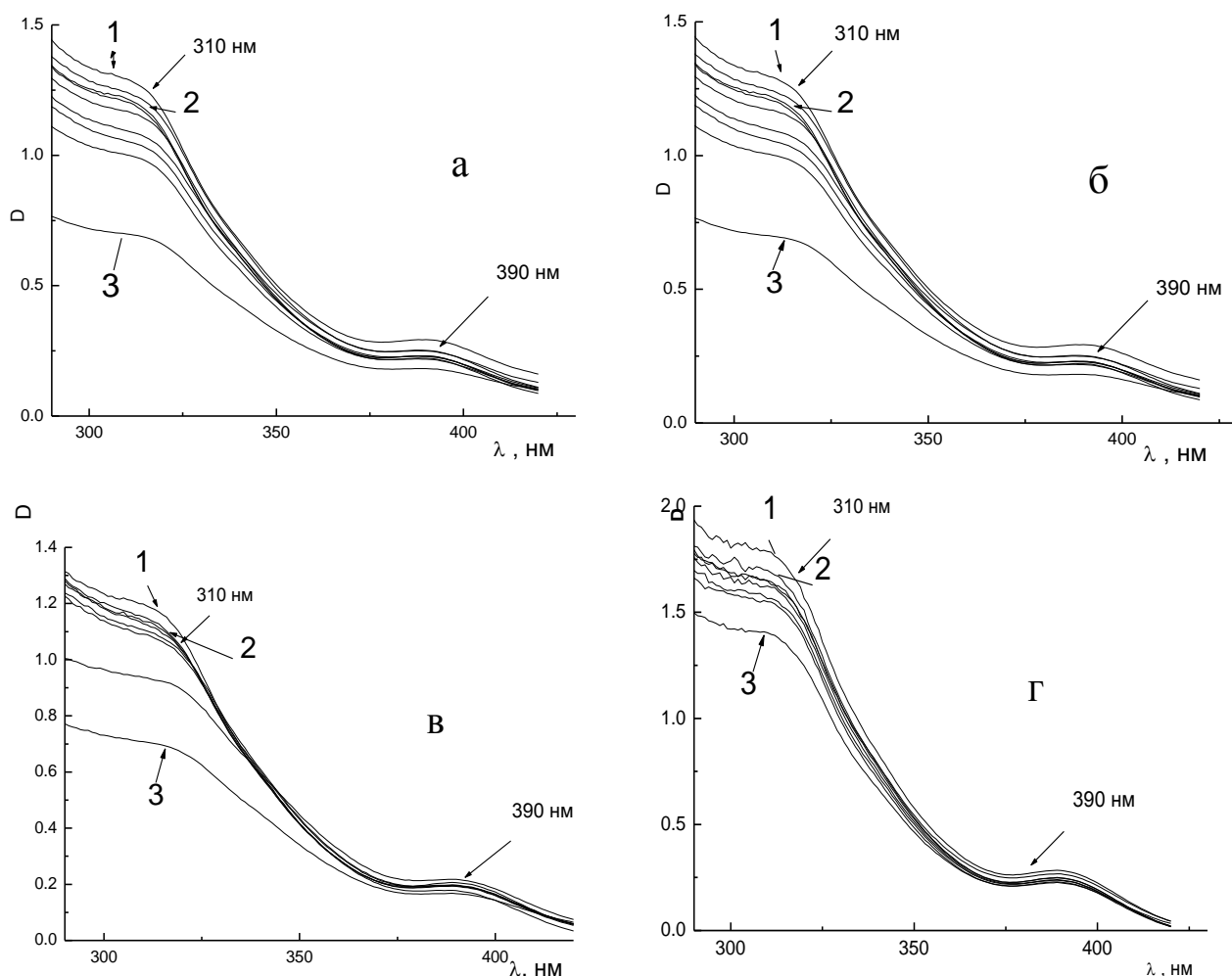


Рис. 4. Показания УФ спектров поглощения оптической плотности полос 390 и 310 нм в зависимости от времени гелеобразования ЦСР с электролитами: а) FeSO_4 ; б) MgSO_4 ; в) MnSO_4 ; г) ZnSO_4 , соотн. 1:1.27, 1- ЦСР, 2- ЦСР+электролит (1 мин. измерения), 3- 100 мин.

Среди комплексообразующих металлов с этим же сульфат-анионом, интенсивность полос поглощения у цинка и кобальта выше, чем у марганца, магния и железа. Следовательно, у сульфата цинка и кобальта количество донорно-акцепторных связываний выше, чем у остальных

металлов, и прочность гелей должна быть выше. Это также подтверждается данными, полученными на вибрационном вискозиметре (рис.3). Так, на (рис.3 а-в) видно, что на начальном этапе наибольшие значения вязкости имеют сульфаты железа, цинка и марганца. Исходя из полученных данных (рис.4), мы можем судить, что процесс гелеобразования происходит моментально при введении электролита в систему ЦСР. Так, на рис.4 отчетливо видно, что значения оптической плотности для кривой №2, относящейся к начальному измерению гидрогеля, меньше, чем для исходного ЦСР, что свидетельствует о координировании молекул ЦСР и соли металла между собой сразу после смешения. Это также было подтверждено данными, полученными методом вибрационной вискозиметрии.

Проведенные эксперименты показали, что введение различных электролитов в ЦСР по-разному влияет на интенсивность максимума полосы 390 нм. Снижение интенсивности данной полосы можно объяснить тем, что при добавлении электролита часть олигомерных цепочек, образовавшихся на стадии созревания раствора, разрушается с последующей перестройкой в пространственную сетку геля. Необходимо отметить, что чем меньше радиус гидратированного иона, тем сильнее он

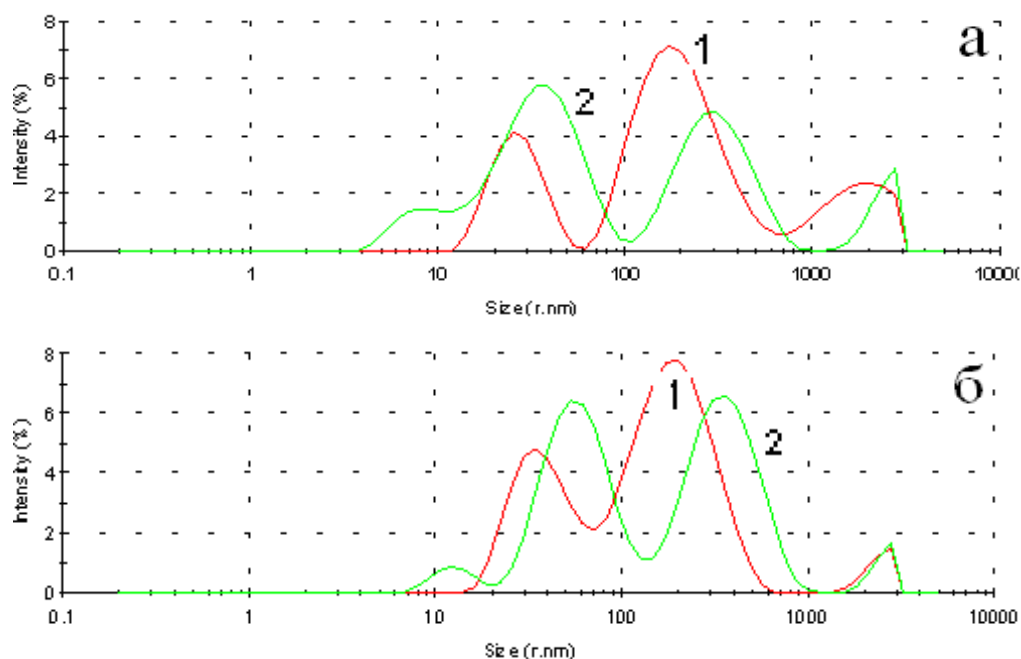


Рис. 5. Зависимость изменения размера частиц от интенсивности во времени (10 мин.) для гидрогелей с комплексообразующими солями металлов: а) CoSO_4 ; б) ZnSO_4 ; 1- ЦСР, 2- электролит

снижает интенсивность исследуемой полосы [7]. Таким образом, метод УФ спектроскопии наглядно подтверждает различный механизм образования связей в пространственной сетке гидрогеля.

Уменьшение относительной вязкости системы при увеличении концентрации ионов серебра хорошо коррелирует с данными, полученными

методом динамического светорассеяния [7]. Исследование гидрогелей на основе ЦСР, содержащих соли биологически активных металлов показало, что размер кластеров в гидрогеле, по сравнению с ЦСР, увеличивается в несколько раз. По данным метода ДСР (рис. 5) наибольшие размеры кластеров наблюдаются при взаимодействии ЦСР с сульфатом меди, кобальта и цинка, т.е. для этих металлов происходит образование более устойчивых прочных гелей, что подтверждается данными, полученными на вибрационном вискозиметре. О том, что размер частиц в системе увеличивается, свидетельствует сдвиг пиков, отвечающих за размер образующихся кластеров, в область больших значений. Так на рис.5а видно, что размер пиков для ЦСР~20 и 120 нм, а при добавлении сульфата кобальта он смещается на 40 и 120 нм. Такой сдвиг происходит и с сульфатом цинка: 20, 110 нм – ЦСР; и 50, 130 нм – $ZnSO_4$.

Таким образом, на данном этапе исследований подтверждено оптимальное соотношение концентраций цистеина и нитрата серебра 1,00/1,25 – 1,00/1,27, необходимое для образования наиболее прочных гелей. Методом вибрационной вискозиметрии доказано, что добавление в качестве инициатора гелеобразования в ЦСР сульфата железа, кобальта, марганца и цинка оказывает наиболее сильное влияние на прочность образующейся сетки. Эти данные подтверждены данными динамического светорассеяния. Проведенные эксперименты показали, что введение различных электролитов в ЦСР по-разному влияет на интенсивность максимума полосы 390 нм, и наибольшее влияние на уменьшение интенсивности оптической плотности полосы 390 нм оказывает сульфат марганца, затем – магния и железа, и незначительное влияние – оказывает сульфат цинка, что объясняется разной комплексообразующей активностью данных металлов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Лавриенко М.В., Овчинников М.М., Хижняк С.Д., Пахомов П.М.// Физико-химия полимеров: синтез, свойства и применение. Тверь, 2003. Вып. 9. С.125.
2. П.М. Пахомов, С.Д. Хижняк, М.М. Овчинников, П.В. Комаров. Супрамолекулярные гели. Тверь: Твер.гос.ун-т. 2011. С. 272.
3. Овчинников М.М., Хижняк С.Д., Пахомов П.М. // Физико-химия полимеров: синтез, свойства и применение. Тверь, 2008. Вып. 14. С. 186.
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.73–79.
5. Егорова Е.В., Спиридонова В.М., Савельева В.С., и др. // Физико-химия полимеров: синтез, свойства и применение. Тверь, 2008. Вып. 14. С. 195.
6. Овчинников М.М., Хижняк С.Д., Пахомов П.М. // Физико-химия полимеров: синтез, свойства и применение. Тверь, 2008. Вып. 14. С. 186.
7. Андрианова Я.В., Золотухина С.Ю., Пахомов П.М., Хижняк С.Д. // Вестник ТвГУ, серия «Химия». 2013. Вып. 16, № 30. С. 137.

ПОЛИМЕРНЫЕ БИОМАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИУРЕТАНОВ

Обобщены результаты исследований по разработке полимерных биоматериалов на основе полиуретанов с пролонгированным лечебным действием.

Одной из актуальных задач современной физико–химии полимеров является создание материалов, предназначенных для использования в качестве заменителей поврежденных внутренних органов живого организма. Такие биоматериалы должны обладать не только комплексом необходимых физико–механических свойств, но и отсутствием токсичности, стойкостью к биологическим средам, высокой биосовместимостью, хорошей стерилизуемостью и др. [1; 2].

Среди полимерных биоматериалов особое место занимают полиуретаны. Эти полимеры содержат в основной цепи уретановую группу $-\text{NH}-\text{CO}-\text{O}-$, близкую по химической структуре к пептидной группе белков $-\text{CO}-\text{NH}-$, что объясняет их высокую биосовместимость и широкое применение полимеров этого класса в различных областях медицины. Полиуретаны получают путем взаимодействия ди– или полиизоцианатов с многоатомными спиртами за счет реакции полиприсоединения или миграционной полимеризации. Изменяя природу и состав исходных компонентов, можно получать материалы с широким диапазоном физико–химических свойств [3; 4].

На основе полиуретанов изготавливают практически все ценные материалы медико–биологического назначения – от мягких и эластичных волокон и пленок до жестких протезов суставов и конечностей. Возможности получения разнообразных медицинских материалов заложены в особенностях химического строения полиуретанов и неограниченных возможностях регулирования их структуры.

Одной из основных задач в области создания биосовместимых полимеров является придание полиуретановым материалам длительных лечебных свойств. Необходимость создания таких материалов обусловлена потребностями имплантационной хирургии, где очень часто необходимо не только произвести пластику ткани или органа, но и оказать лечебное действие (антибактериальное, тромборезистентное, ранозаживляющее, обезболивающее и др.) в месте имплантации, особенно в условиях инфицированной раны. Особую важность представляет при этом возможность регулирования лечебного действия полиуретанов, выполняющих роль депо лекарственных веществ в организме и контролирующих скорость подачи препаратов в пораженный орган.

В данной работе обобщены результаты исследований по разработке полимерных биоматериалов на основе полиуретанов с пролонгированным лечебным действием.

Полиуретановые биоматериалы в грудной хирургии. Значительный интерес представляет использование полиуретановых биоматериалов в грудной хирургии для лечения некоторых послеоперационных осложнений при туберкулезе. Разработаны монолитные и пористые материалы на основе полиуретанов, содержащие различные дозы противотуберкулезных препаратов (изониазид, этионамид, флоримицин, рифампицин) [5–9]. Изучено влияние различных физико–химических факторов на скорость высвобождения туберкулостатиков из монолитной терапевтической системы. Установлено, что лимитирующей стадией в процессе выхода терапевтического агента является диффузия противотуберкулезного препарата в матрице. Процесс диффузии описывается законом Фика и происходит согласно кинетике первого порядка, т.е. количество вышедшего в единицу времени лекарства пропорционально его концентрации в полимере. Показано, что природа лекарственного вещества оказывает существенное влияние на процесс выхода. Так, изониазид и этионамид диффундируют из полимера на 85–90% за 4–5 суток, флоримицин – на 80–85% за 10–12 суток, а рифампицин – на 70–75% за 14–16 суток. Медико–биологические испытания полимерных биоматериалов на основе полиуретанов на туберкулостатическую активность, проведенные по отношению к музейному штамму микобактерий туберкулеза H₃₇Rv, показали, что образцы пенополиуретанов, содержащие изониазид и этионамид, полностью подавляют рост микобактерий туберкулеза, а образцы с рифампицином образуют зону подавления роста диаметром 30 мм.

Лечебное воздействие полиуретановых биоматериалов на туберкулезный процесс изучалось на морских свинках, зараженных вирулентной культурой музейного штамма микобактерий туберкулеза. Установлено, что эффективность лечения экспериментального туберкулеза у животных с помощью полиуретанов, введенных 1 раз в неделю, превышает традиционный метод лечения путем ежедневного применения туберкулостатиков. Полученные полиуретановые биоматериалы, содержащие различные противотуберкулезные препараты, были использованы в грудной хирургии для закрытия бронхиальных свищей, укрепления культи бронха и других осложнений, вызванных туберкулезом. Клинические испытания на 30 больных показали, что их использование позволило сократить сроки лечения в 3–4 раза по сравнению с традиционными методами.

Полиуретаны в офтальмохирургии. Разработаны полиуретановые имплантаты, содержащие препараты, стимулирующие зрительные функции (тауфон, энкад, эмоксипин, трентал). Они предназначены для лечения глаукомы в далекозашедшей стадии. При исследовании процесса биодеструкции полиуретановых пленок в модельных биологических средах установлено, что образцы подвергались гидролитическому расщеплению. Так, за 6 месяцев нахождения в физиологическом растворе происходило уменьшение прочностных характеристик пленок на 15–20%..

Надмолекулярная структура полученных полиуретанов выглядит следующим образом: твердые сегменты полимера, ассоциированные за счет сильных водородных связей, представляют собой отдельный дискретный домен, диспергированный в мягких сегментах полиуретана. Лекарственное вещество, имеющее активные протоны или акцепторные группы, концентрируется в доменах жестких сегментов за счет водородных связей. Домены выступают в роли узлов или центров сшивания мягких полиэфирных блоков, которые регулируют степень набухания полиуретанов.

Имплантация полиуретана в супрахориоидальное пространство проведена у 30 больных с далекозашедшей глаукомой на глазах. К моменту выписки из стационара повышение остроты зрения произошло у 30,4% больных, расширение поля зрения – у 26% больных. В отдаленном послеоперационном периоде у 72,2% пациентов отмечалась стабилизация зрительных функций, у 16,7% – снижение в связи с прогрессированием сопутствующей возрастной катаракты. Результаты клинических исследований показали, что имплантация полиуретана в супрахориоидальное пространство позволила стабилизировать глаукомный процесс. Предложенная операция является одним из эффективных способов хирургической стимуляции зрительных функций у больных глаукомой.

Показана возможность использования полимерных биоматериалов на основе полиуретанов, содержащих различные противоопухолевые препараты, для лечения злокачественных новообразований глазного дна [10–12]. Установлено контролирующее влияние надмолекулярной структуры сегментированных полиуретанов на скорость высвобождения цитостатиков в биологические среды. Показано, что изменением длины и количества мягких сегментов в полимере можно регулировать продолжительность и скорость выделения противоопухолевых препаратов.

Медико–биологическими испытаниями полиуретановых биоматериалов на основе блеоцина при лечении рабдомиосаркомы экспериментальных животных установлено, что использование полимера увеличивает продолжительность цитостатического действия до 20 суток,

снижает токсическое действие блеоцина, сокращает общую терапевтическую дозу, требуемую на курс лечения.

Полиуретановые биоматериалы в стоматологии. Разработаны полимерные устройства с пролонгированным антигрибковым действием для лечения кандидоза полости рта у протезоносителей [13]. Изучены условия синтеза полиуретановых пленок и разработана методика введения в них лекарственных веществ (нистатина и леворина). Получены полимерные покрытия на съемный зубной протез, содержащие различные дозы растворенного или диспергированного антигрибкового препарата. Изучена динамика высвобождения лекарств в модельные биологические среды. Установлено, что выход осуществляется за счет диффузии через микропоры полимерной пленки и происходит в течение 15–18 суток.

Проведены клинические испытания полиуретанового покрытия у больных страдающих кандидозом слизистой оболочки полости рта. К концу лечения установлено отчетливое уменьшение колоний грибов и показан ряд преимуществ при использовании полимерного антигрибкового материала по сравнению с традиционными методами лечения с помощью таблеток, мазей, растворов и примочек.

Полиуретановые биоматериалы в ринопластике. Одной из перспективных областей применения полиуретанов в хирургии является ринопластика, или реконструктивная хирургия носа. Такие биоматериалы позволяют восстанавливать привычные очертания носа после тяжелых травм, онкологических операций, при врожденных пороках развития и т.д.

Показана возможность применения имплантатов на основе пористого полиуретана для устранения деформации и дефектов носа [14; 15]. Разработана методика хирургической операции с использованием имплантата, позволяющей восстановить нормальную высоту переднего отдела носа. В качестве имплантата использовали пористый биосовместимый полиуретан на основе простого полиэфира. Эндоназальным разрезом обнажали крыльные хрящи носа, между медиальными ножками крыльных хрящей тупо создавали тоннель до передней ости верхней челюсти. Имплантат в виде пластинки вводили в созданный тоннель и устанавливали вертикально таким образом, чтобы удерживать мягкотканую структуру носа в правильном положении. При этом основание имплантата упиралось в костный выступ в переднем отделе верхней челюсти у основания грушевидного отверстия носа. Длина имплантата зависела от необходимой высоты поднятия кончика носа.

Клинические наблюдения у 12 больных в послеоперационный период и отдаленные результаты в течение двух лет показали высокий анатомический и косметический эффект. Метод пластической операции с использованием в качестве имплантата пористого биосовместимого полиуретана для устранения укороченного кончика носа в отличие от

ранее известных способов оперативного лечения является технически простым, доступным и эффективным.

Полиуретаны в хирургии пищевода. Среди различных заболеваний пищеварительного тракта особую сложность представляет лечение больных с химическими ожогами и рубцовыми стенозами пищевода. В качестве полимера для изготовления протезов пищевода был использован биосовместимый и биодеструктурируемый полиуретан, полученный на основе полиоксипропиленгликоля и толуилендиизоцианата [16; 17]. Для придания имплантатам бактериостатического действия в полиуретан вводили антибиотик широкого спектра действия канамицин, а с целью ускорения заживления ожоговой поверхности в полиуретановые имплантаты вводили пентоксил.

Клинические испытания метода продленной интубации с помощью разработанных полиуретановых имплантатов показали, что их использование при глубоких ожогах и стенозах пищевода позволяет значительно улучшить проходимость пищевода, исключить необходимость процесса бужирования, обеспечить местное лечебное действие и энтеральное питание. Общий срок активного лечения детей сокращается в 2–3 раза и не превышает 2–3 месяца, тогда как при профилактическом бужировании дети могут лечиться 1,5–2 года.

Полиуретаны в качестве покрытий на раны и ожоги. На основе пенополиуретанов разработаны полимерные биоматериалы в виде покрытий на раны и ожоги с регулируемым антибактериальным действием [18; 19]. При исследовании пролонгирующих свойств синтезированных покрытий установлено, что процесс высвобождения антибиотиков происходит за счет диффузии в соответствии с законом Фика. Выход лекарств в различные биологические среды осуществляется согласно кинетике первого порядка, т.е. количество выделяемого в единицу времени антибактериального препарата пропорционально его концентрации в полимерной пленке. Время количественного выхода клоксациллина составляло 2–3 суток. Использование пенополиуретанов в качестве носителей антибактериальных препаратов обеспечивает вполне приемлемые для практической медицины сроки подачи лекарств в рану, т.е. позволяет добиться пролонгированного действия препаратов в течение нескольких суток. Результаты бактериологических исследований показали, что лекарственные вещества, диффундирующие из полиуретановых покрытий, не теряют физиологическую активность и проявляют высокое антимикробное действие. Представленные результаты показывают, что полиуретановые биоматериалы, содержащие антибактериальные препараты – клоксациллин и ципрофлоксацин, являются перспективными матрицами для использования в качестве антимикробных лечебных покрытий раневых поверхностей.

Таким образом, краткий обзор полученных результатов свидетельствует о перспективе использования полиуретанов в качестве биоматериалов, обладающих пролонгированным лечебным действием.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Жубанов Б.А., Батырбеков Е.О., Искаков Р.М. Полимерные материалы с лечебным действием. Алматы, 2000. 220 с.
2. Искаков Р.М., Батырбеков Е.О., Сулейменов И.Э., Бектуров Е.А., Жубанов Б.А. Полимерные биоматериалы. Алматы, 2006. 273 с.
3. Lelah M.D., Cooper S.L. Polyurethanes in Medicine. Boca Raton, FL.:CRC Press.1986. 216 p.
4. Пхакадзе Г.А. Биодеструктурируемые полимеры. Киев, 1990. 160 с.
5. Baturbekov E., Iskakov R. Polyurethane as Carriers of Antituberculosis Drugs / Polyurethane. InTech Publish, 2012. P.147–170.
6. Baturbekov E.O., Moshkevich S.A., Rukhina L.B., Zhubanov V.A. // British Polymer Journ. 1990. V.23, №3. P.273 –276.
7. Baturbekov E.O., Rukhina L.B., Zhubanov V.A. // Polymer International. 1997. V.43, №6. P. 317–320.
8. Baturbekov E.O., Iskakov R., Zhubanov V.A. // Macromol. Symp. 1998. V. 127, №4. P.251–255.
9. Baturbekov E.O., Moshkevich S.A., Rukhina L.B., Zhubanov V.A. // Polymers in medicine. 1988. V.18, №3. P.190.
10. Iskakov R., Baturbekov E., Zhubanov B., Volkova M. //Polymers for Advanced Technologies.1998. V.9, №3. P.266–270.
11. Батырбеков Е.О., Искаков Р.М., Жубанов Б.А. // Известия МОН, НАН РК. Сер.хим. 2000. №1. С.57–66.
12. Iskakov R.M., Baturbekov E.O., Leonova M.B., Zhubanov V.A. // J.Appl.Polym.Sci.2000.V.75, №1. P.35–43.
13. Батырбеков Е.О. // Известия научно–технического общества "Кахак". 2006. № 1. С.6–8.
14. Baturbekov E., Iskakov R., Kim M. // Polyimides & High Performance Polymers. STEPI 7 Book. Montpellier (France). 2005. P.361–368.
15. Батырбеков Е.О., Искаков Р.М., Ким М.Д., Жубанов Б.А. // Доклады Национальной академии наук РК. 2006. № 1. С. 11–14.
16. Baturbekov E.O., Rukhina L.B., Moshkevich S.A., Zhubanov V.A. // Abst. of 9th Europ. Conf. on biomaterials. Chester. UK. 1991. P. 127.
17. Baturbekov E.O., Rukhina L.B., Zhubanov V.A. // 5th European Symposium on Polymeric Materials. EPF–94. Basel (Switzerland). 1994. P. 2. 24.
18. Baturbekov E., Zhubanov B., Sreenivasan K., Rathinam K., Kuttiyil A. // Macromolecules New Frontiers. New Delhi, 1998. V. II. P.560–562.
19. Baturbekov E., Iskakov R., Sreenivasan K., Rathinam K., Zhubanov B. // Proceed. Int. Pharm. Technol. Symp. Recent Progress Pharm., Cosmetic and Food Excipients. Ankara, 1998. P.103–104.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С ВОДОЙ ГИДРОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ N-ИЗОПРОПИЛАКРИЛАМИДА

Исследовано взаимодействие с водой слабосшитых гидрогелей на основе N-изопронилакриламида. Изучено влияние степени сшивки и температуры на статическую изотермическую сорбцию паров воды, рассчитаны энергии Гиббса, энтальпии и энтропии набухания гелей в воде, а также вклады в эти параметры, связанные со стеклообразным состоянием полимеров и их взаимодействием и комбинаторикой. Показано, что увеличение степени сшивки незначительно влияет на поведение гелей, которое в основном, зависит от температуры. Установлено, что решающим фактором в изменении термодинамического сродства гелей к воде является энтропийный вклад, связанный с взаимодействием компонентов.

В последнее время все больший интерес исследователей привлекают слабосшитые гели на основе водорастворимых полимеров [1]. Они способны поглощать и удерживать в себе огромное количество растворителя, на несколько порядков превышающее массу полимера, составляющего гель. Важной особенностью гелей является способность претерпевать многократное уменьшение объема (коллапс) или его увеличение (набухание) при небольшом изменении параметров системы. Одним из наиболее интересных типов гелей являются термочувствительные гидрогели, способные резко изменять свой объем при незначительном изменении температуры. Среди них наиболее многообещающими являются гидрогели на основе N-изопронилакриламида (НИПА), характеризующиеся коллапсом в водной среде при температуре 32°C – 35°C , которая близка к температуре организма человека. Это создает возможности для получения биомедицинских материалов, адресно и управляемо высвобождающих лекарственные соединения.

На абсорбционные свойства гелей оказывают влияние природа полимера, степень сшивки и температура, которые определяют термодинамическое сродство геля к воде.

Целью настоящей работы является исследование термодинамики взаимодействия с водой гидрогелей на основе НИПА, влияния температуры и степени сшивки на параметры термодинамического сродства и сорбционную способность по отношению к воде.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования использовали гидрогели на основе НИПА с плотностью сшивки 1/50, 1/100, 1/200, 1/400. Сшивающим агентом служил метиленадиакриламид. Гели получали методом радикальной полимеризации в растворе диметилсульфоксида. Концентрация НИПА в реакционной смеси составляла 6 моль/л. В качестве инициатора использовали азобисизобутиронитрил (0,01 моль/л). Полимеризацию проводили при

температуре 60°C в течение 3 часов. Полученные образцы промывали в течение двух дней в диметилсульфоксиде при ежедневной смене растворителя, а затем – в дистиллированной воде также при ежедневной смене в течение 10 дней.

Использовали весовой вариант метода статической интервальной изотермической сорбции паров воды при 298 и 305K 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 гелями NIPA с разной степенью сшивки при двух исследованных температурах 25 и 32°C представлены на рис. 1 в виде изотерм сорбции в координатах: x/m – количество кг воды, поглощенное 1 кг полимера, P/P_s – относительное давление паров воды.

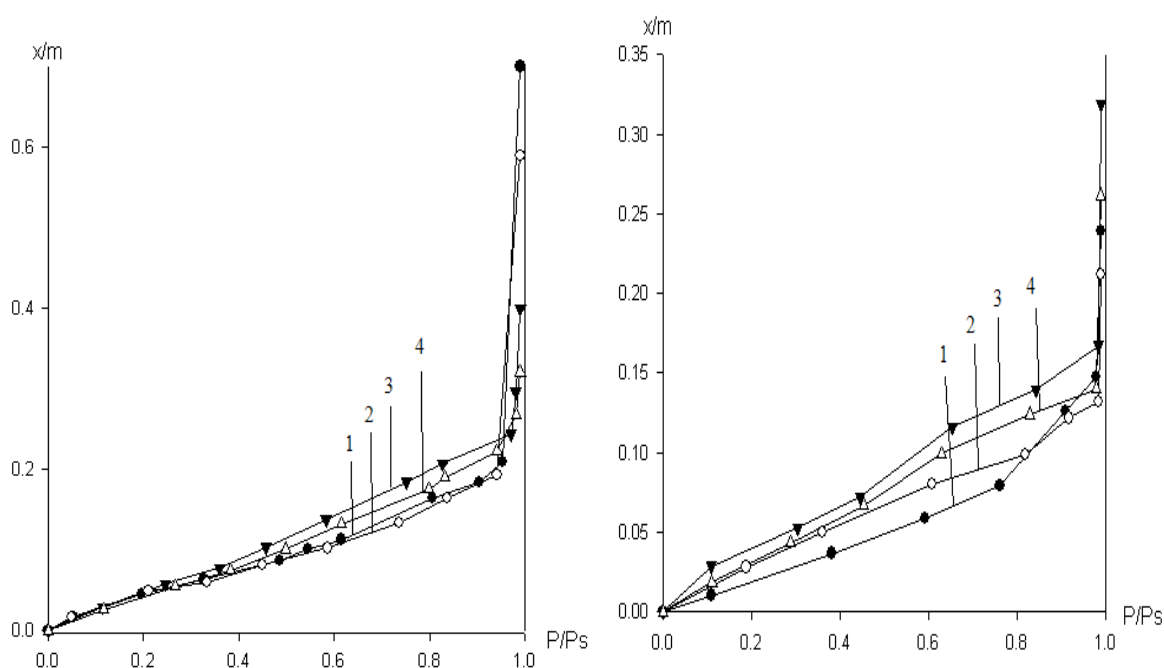


Рис. 1. Изотермы сорбции паров воды гелями NIPA со степенью сшивки 1/50 (1), 1/100 (2), 1/200 (3), 1/400 (4) при 25°C (а) и 32°C (б)

Из рисунка следует, что все изотермы сорбции имеют небольшой S-образный участок в области малых относительных давлений пара, характерный для стеклообразных полимеров. Увеличение степени сшивки незначительно влияет на сорбционную способность изученных систем. При этом наблюдается немонотонное уменьшение сорбционной способности с увеличением степени сшивки. Такое явление наблюдалось и ранее [2]. В случае исследованных гелей это может быть связано с одновременным влиянием неравновесной стеклообразной структуры и изменением термодинамического сродства гелей к воде, которые действуют в противоположных направлениях.

Существенно большее влияние на сорбционную способность гелей оказывает увеличение температуры от 25 до 32°C, которое приводит к резкому уменьшению сорбционной способности (рис. 2). По-видимому, это связано с приближением к температуре коллапса гелей.

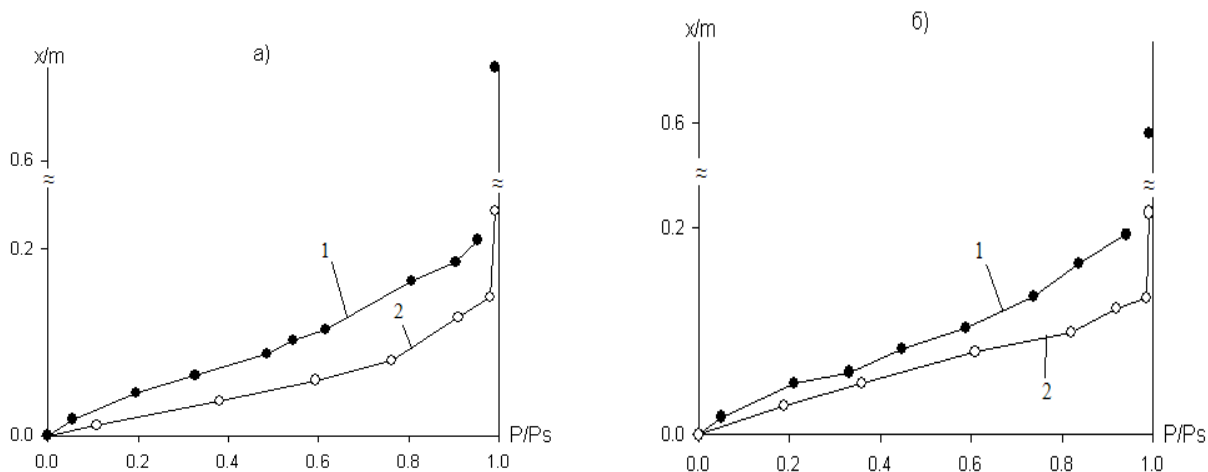


Рис. 2. Изотермы сорбции паров воды гелями NIPA при 25°C (1) и 32°C (2) со степенью сшивки 1/50 (а), 1/100 (б)

Для исследованных гелей были рассчитаны общие термодинамические параметры смешения с водой и вклады, связанные со стеклообразным состоянием полимера, взаимодействием и комбинаторикой. Энергии Гиббса набухания полимеров в воде рассчитывали так, как описано в [3]. Энтальпию смешения гелей ΔH^m с водой рассчитывали с использованием литературных данных [4] по теплотам набухания полимера по уравнению

$$\Delta H^m = \omega_2(\Delta H_{\text{раст}} + \Delta H_{\text{разб}}), \quad (1)$$

где $\Delta H_{\text{раст}}$ – теплота набухания сухого геля, $\Delta H_{\text{разб}}$ – теплота набухания геля с определенной концентрацией.

Энтальпия смешения включает в себя вклады взаимодействия компонентов и исходного стеклообразного состояния геля [5]

$$\Delta H^m = \Delta H_{\text{вз}} + \Delta H_{\text{ст}}. \quad (2)$$

Вклад стеклообразного состояния ($\Delta H_{\text{ст}}$) в энтальпию смешения рассчитывали по уравнению [5].

$$\Delta H_{\text{ст}} = \phi_2 \varepsilon_{22} \phi_v^0 (1 - \phi_2^z), \quad (3)$$

где ε_{22} – энергия когезии звеньев, ϕ_v^0 – доля метастабильных вакансий в стеклообразной структуре исходного полимера. По разнице ΔH^m и $\Delta H_{\text{ст}}$ рассчитывали энтальпию взаимодействия $\Delta H_{\text{вз}}$

Общую энтропию смешения гелей с водой рассчитывали по разнице между ΔH^m и ΔG^m :

$$T\Delta S^m = \Delta H^m - \Delta G^m. \quad (4)$$

Комбинаториальный вклад и вклад стеклообразного состояния оценивали соответственно [5]

$$T\Delta S_{\text{комб}} = -RT(\phi_1 \ln \phi_1 + \phi_2/p \ln \phi_2) \quad (5)$$

$$\Delta S_{\text{ст}} = \phi_2 s_1 \phi_v^0 (1 - \phi_2^z) \quad (6)$$

На рис. 3–5 представлены концентрационные зависимости термодинамических параметров смешения с водой образцов NIPA со степенью сшивки 1/200 при температуре 32°C; такие же закономерности наблюдаются при температуре 25°C при всех степенях сшивки.

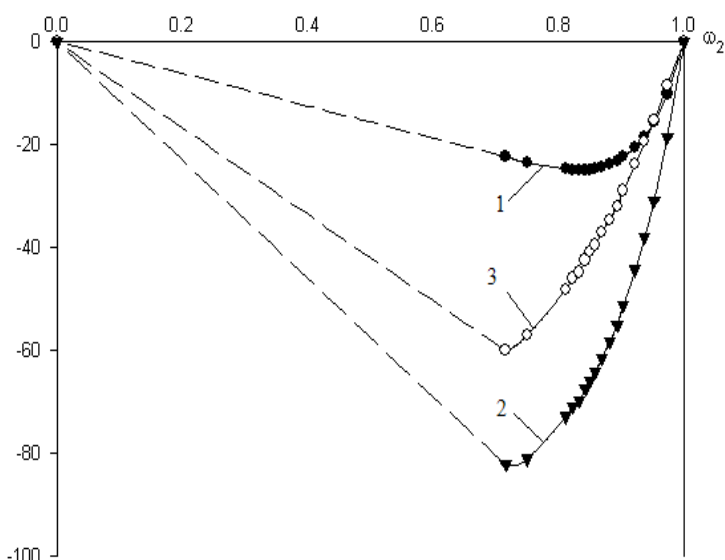


Рис.3. Концентрационная зависимость общих термодинамических параметров смешения с водой образцов NIPA со степенью сшивки 1/200 при температуре 32⁰С: ΔG^m (1), ΔH^m (2), $T\Delta S^m$ (3)

Общие термодинамические параметры смешения гелей с водой (ΔG^m , ΔH^m , $T\Delta S^m$) (рис.3) имеют отрицательные значения. Комбинаториальный вклад в энтропию смешения $T\Delta S_{\text{КОМБ}}$ – это большая положительная величина (рис.4), а вклад взаимодействия $\Delta S_{\text{ВЗ}}$ – большая отрицательная. Стеклообразный вклад отрицателен и незначителен по величине.

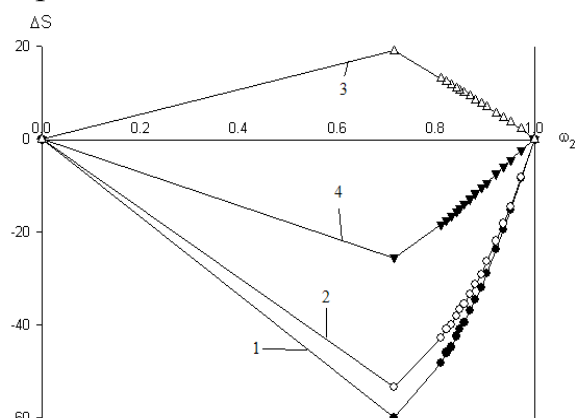


Рис.4. Концентрационная зависимость энтропии смешения (1), вклада взаимодействия (2), комбинаторики (3) и вклада стеклообразности(4). NIPA степень сшивки 1/50

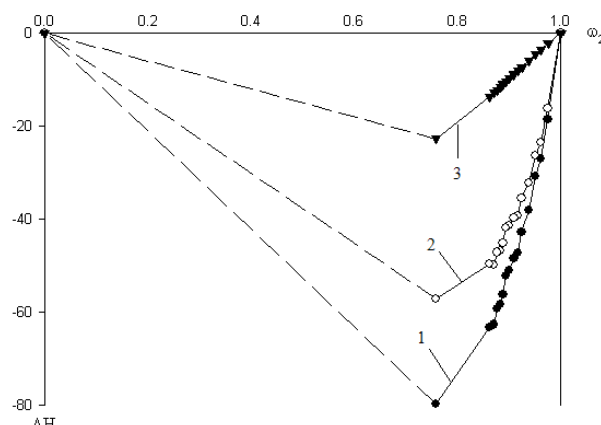


Рис. 5. Концентрационная зависимость энтальпии смешения (1), вклада взаимодействия (2) и вклада стеклообразного состояния (3). NIPA степень сшивки 1/50

Величины ΔH^m , вклад стеклообразности $\Delta H_{\text{СТ}}$ и взаимодействия $\Delta H_{\text{ВЗ}}$ отрицательны во всей области составов (рис.5). Как видно из рис 4 и 5, основной вклад в отрицательные значения энтропии и энтальпии смешения гелей с водой вносит взаимодействие.

Наиболее существенное влияние на все термодинамические параметры смешения гелей с водой оказывает температура (рис.6).

Термодинамическое сродство гелей к воде ухудшается при увеличении температуры от 25⁰С до 32⁰С (рис. 6, а). При этом температура влияет и на вклад взаимодействия $\Delta G_{\text{ВЗ}}$ (рис. 6б), и на вклад стеклообразного состояния $\Delta G_{\text{СТ}}$.

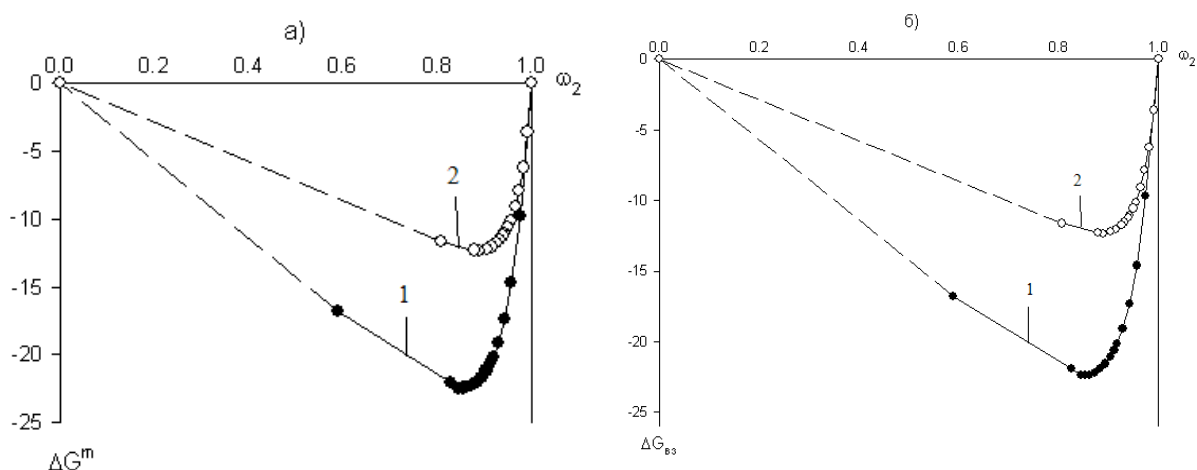


Рис. 6. Концентрационная зависимость энергии Гиббса смешения NIPA с водой ΔG^m (а) и вклада взаимодействия $\Delta G_{вз}$ (б) при 25°C (1) и 32°C (2). Степень сшивки 1/50

Энтальпия смешения ΔH^m для гелей NIPA не зависит ни от температуры, ни от степени сшивки, следовательно, изменение энергии Гиббса связано с энтропийной составляющей. На рис. 7, а представлены энтропии смешения и вклады взаимодействия, отрицательные значения которых возрастают с ростом температуры. Комбинаториальная составляющая и вклад, связанный со стеклообразным состоянием, остаются постоянными. Это означает, что изменения энтропии смешения с температурой обусловлены вкладом взаимодействия $\Delta S_{вз}$.

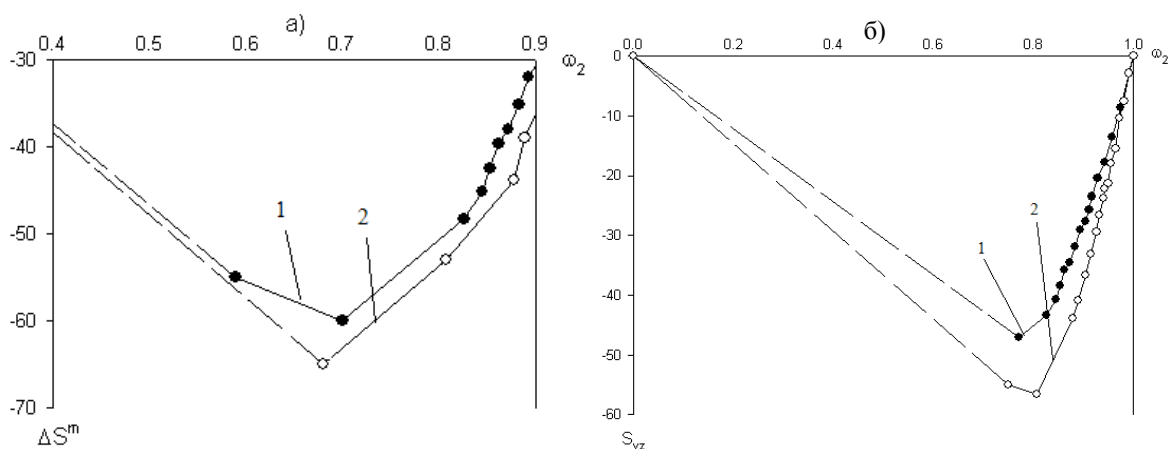


Рис. 7. Концентрационная зависимость энтропии смешения NIPA с водой (а) и вклада взаимодействия (б) при температуре 25°C – 1 и 32°C – 2. Степень сшивки 1/50

Таким образом, для гелей NIPA решающим фактором в изменении термодинамического сродства к воде является энтропийный вклад, связанный с взаимодействием компонентов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Филипова О.Е. // Высокомолек. соед. 2000. Т. 42 А, № 12. С. 2328.
2. Boyd G.E., Soldano B.A. Osmotic. Z. // Electrochem. 1953. Bd. 57, № 3. P. 162.
3. Блохина А.С., Камалов И.А., Адамова Л.В. // Физико–химия полимеров: Синтез, свойства и применение. Тверь, 2013. Вып. 19. С. 191.
4. Safronov A. P., Smirnova Y. A., Pollak G. H., Bryakhman F. A. // Macromol. Chem. Phys. 2004. V. 205, № 11. P. 1431.
5. Сафронов А.П., Адамова Л.В. // Высокомолек. соед. 2002. Т 44 А, № 4. С. 655.

Н.Н. Сударева, Е.В. Попова, Н.Н. Сапрыкина

Институт высокомолекулярных соединений РАН, г. Санкт–Петербург

ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА ИНКАПСУЛИРОВАНИЯ. ЗАГРУЗКА БЕЛКОВ В КАРБОНАТНЫЕ ЯДРА

Определены закономерности загрузки белков в пористые карбонатные ядра, служащие матрицами для формирования пероральных систем доставки. Проведено количественное сравнение различных методик загрузки. Исследованы закономерности влияния свойств белков, их ионного окружения и гидродинамических параметров раствора на параметры загрузки.

Лучшее понимание влияния эндогенных белков на функции организма привело в последние десятилетия к реализации их значительного терапевтического потенциала. Несмотря на достижения в области получения неиммуногенных, чистых и производимых в промышленных количествах функциональных белков, серьезной проблемой остается реализация оптимального способа их доставки к цели в организме пациента. Один из вариантов дизайна пероральных систем доставки белков, обеспечивающих защиту от разрушающего воздействия по ходу ЖКТ, заключается в формировании вокруг ядра, содержащего белок, полимерной оболочки методом полиэлектролитной адсорбции (ПЭА) [1]. Для инкапсулирования белков предложено несколько методик ПЭА. Первая использует белок в качестве материала для формирования оболочки [2]. Второй подход заключается в нанесении на кристаллы белков полиэлектролитных слоев. Формы таких микрочастиц – нерегулярные, активность ферментов, инкапсулированных таким способом, невелика [3]. Третий способ предполагает растворить ядро, а в полую полимерную оболочку загрузить белки [4]. Наиболее перспективный способ – формирование пористого ядра из карбоната кальция (соосаждением растворов Na_2CO_3 и CaCl_2), загрузка его белком, покрытие ядра полиэлектролитной оболочкой, а затем удаление ядра с помощью ЭДТА [5]. Размеры таких систем доставки могут составлять 3–15 мкм, что соответствует физиологическим требованиям [6].

Цель настоящей работы – исследуя закономерности загрузки белков в ядра, добиться максимальной емкости по белку и повысить функциональный потенциал систем доставки.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Карбонатные ядра формируются при осаждении в ходе реакции CaCl_2 и Na_2CO_3 . Кристаллы CaCO_3 имеют три модификации: непористые кальциты и арагониты и пористые сферолиты. В качестве базовой использовали методику [5]. Ранее нами было показано [7], что включение

белка в карбонатные ядра не зависит от скорости вращения мешалки и длительности перемешивания в определенном диапазоне значений этих величин. В данной работе, зафиксировав оптимальные значения скорости вращения мешалки и длительности перемешивания, исследовали влияние гидродинамики раствора □ доли объема рабочего раствора, занимаемого цилиндрической мешалкой, на морфологию ядер и на включение в них белка:

$$R = V_{p-pa} / V_{меш.} \quad (1)$$

Для синтеза ядер были использованы мешалки с магнитами в форме цилиндра (длина 17 и 15 мм, диаметр 7,4 и 5 мм). Диаметр сосуда был постоянный.

Включение белков в CaCO₃ ядра осуществляли двумя способами – соосаждением и адсорбцией в поры. В первом случае белок добавляли в один из двух растворов, используемых для синтеза ядер. Во втором случае в раствор белка помещали известное количество ядер и проводили адсорбцию до насыщения, затем ядра отделяли от раствора центрифугированием. Количество белка, включенного в ядра (I), в обеих методиках рассчитывали по формуле

$$I(\%) = \frac{(C \times V)_s - \left(\sum_i (C_i \times V_i) \right)}{(C \times V)_s} \times 100\% \quad (2)$$

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:

$$L = I \times (M_b / M_y). \quad (3)$$

Здесь M_b – исходный вес белка, M_y – вес ядер.

Морфологические характеристики (долю кальцитов P) определяли на основании микрофотографий ядер, полученных при помощи сканирующего электронного микроскопа Supra 55 VP (Carl Zeiss, Germany).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Основной интерес при синтезе ядер, содержащих белок, представляет количество включенного белка, приходящегося на единицу веса ядер, □ загрузка белка (L), которую рассчитывали согласно формулам (2) и (3). Включение белка в ядра можно осуществлять двумя способами: соосаждением и адсорбцией в поры.

Загрузка соосаждением. Согласно базовой методике белок может быть растворен как в растворе 0.33М Na₂CO₃ (рН=12.0), так и в растворе 0.33М CaCl₂ (рН=7.0). Исключение составляют те случаи, когда белок или нерастворим, или изменяет в данном растворе свою структуру (например, гемоглобин при рН=12.0). Влияние ионного окружения на включение белков отражено в табл. 1. Видно, что эффективность включения белков больше в районе изоточки, например, лизоцим и цитохром С в Na₂CO₃. Обнаруженное явление можно объяснить большей гидрофобностью белковой глобулы и, следовательно, большей склонностью белков к выпадению в осадок в области минимального избыточного заряда на поверхности.

Таблица 1. Влияние рН раствора на загрузку белков в карбонатные ядра при соосаждении

Белок	Изоточка белка (IEP)	рН	Загрузка, L (мг/г)	Включение, I (%)
BSA	4.9	12.0	55.8	85.9
		7.0	54.5	70.0
Ингибитор трипсина	4.5	12.0	55.2	67.2
		7.0	54.1	66.3
Лизоцим	11.0	12.0	49.8	58.4
		7.0	3.2	5.2
Цитохром С	10.6	12.0	18.2	56.1
		7.0	9.4	29.3

Согласно [8] наличие включений (в данном случае – молекул белка) стабилизирует кристаллы ватерита. Подтверждением служат микрофотографии ядер, изготовленных в одинаковых условиях, но в одном случае без белка (рис.1, а), в другом – с белком БСА (рис.1, б).



а

б

Рис.1. СЭМ–фото ядер, изготовленных при $\Omega=300$ rpm, $t=10$ s. Увеличение 5000. Ядра без белка (А); ядра, содержащие BSA ($L=55\mu\text{g}/\text{mg}$) (В)

Ядра, содержащие белок, имеют более однородную структуру.

Загрузка адсорбцией в поры. В общем случае взаимодействие белковых молекул с поверхностью CaCO_3 сферолитов регулируется несколькими процессами, а именно:

- 1) стерическими взаимодействиями;
- 2) электростатическим взаимодействием заряженных молекул белков и заряженной поверхности ядер;
- 3) изменениями в состоянии гидратации и др.

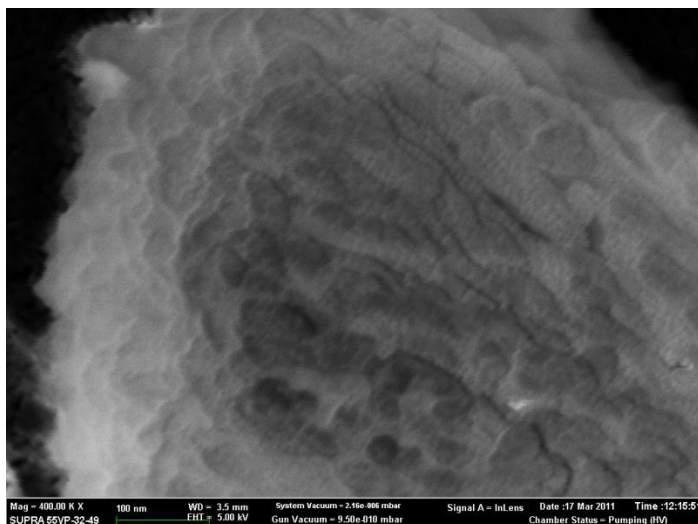


Рис.2. СЭМ-фото скола ядра. Увеличение 400 000

На рис. 2 приведена микрофотография пористой структуры CaCO_3 ядра, сформированного по базовой методике при увеличении в 400 000 раз. Видно, что характерные размеры полостей (от 20 до 80 нм) существенно больше размеров глобул белков (для БСА – самого большого из использованных в работе белка, радиус глобулы составляет 3.5 нм). Таким

образом, стерические препятствия при адсорбционной загрузке CaCO_3 ядер не являются определяющим фактором данного процесса.

Результаты, приведенные в таблице 2, указывают на превалирование второго из указанных механизмов взаимодействия.

Таблица 2. Влияние рН раствора на загрузку белков в карбонатные ядра при адсорбции

Белок	ИЕР	рН	Избыточный заряд на белковой глобуле	Поверхностный потенциал CaCO_3 ядра	Загрузка L (мг/г)
BSA	4.9	4.7	+	+	3.1
		6.0	-	+	15.1
Лизоцим	11.0	6.9	+	+	11.4
		9.2	+	-	48.0
Гемоглобин	6.8	9.2	-	-	17.9
		7.7	-	+	29.5

Величина рН раствора и значение изоточки (ИЕР) белка определяют знак и величину избыточного заряда на поверхности белковых глобул. Из литературы известно [9], что поверхностный ξ - потенциал карбонатных ядер зависит от рН, изменяясь от отрицательных до положительных значений в диапазоне рН между 8 и 9. Интенсивность взаимодействия (электростатическая адсорбция) и, соответственно, включение белка в ядра зависели в большинстве случаев от рН раствора, из которого проходила адсорбция белковых молекул. Увеличение загрузки наблюдали

в случае различия знаков избыточных поверхностных зарядов на белковой глобуле и ядре.

Сравнения обоих способов загрузки белков приведены на рис. 3. Видно, что эффективность включения белков при соосаждении существенно выше, чем при включении адсорбцией. Однако адсорбционный способ позволяет регулировать величину загрузки, варьируя рН раствора.

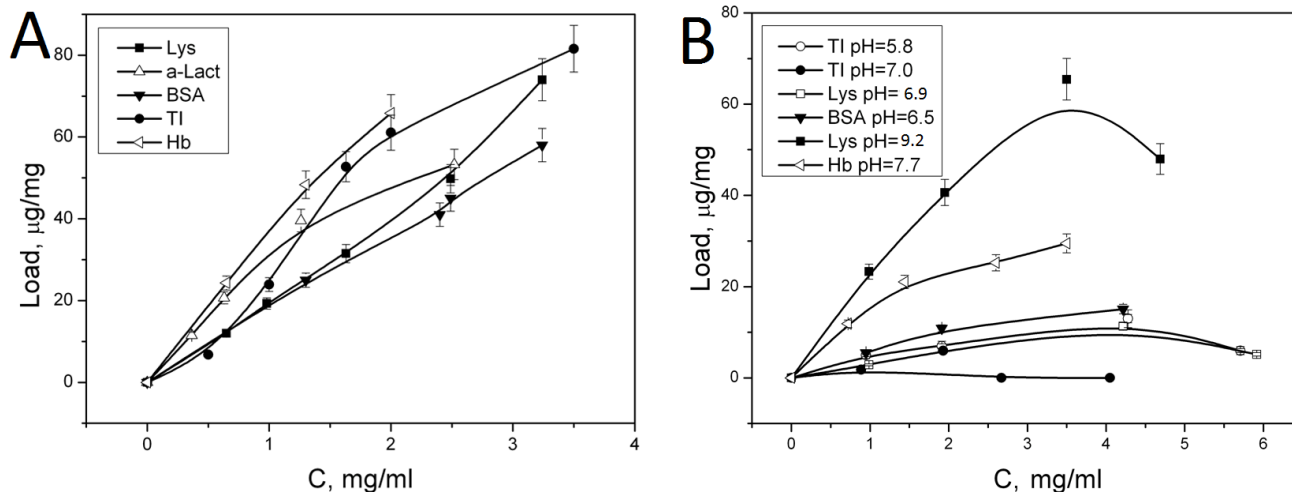


Рис.3. Концентрационная зависимость загрузки различных белков в CaCO_3 ядра: соосаждение (A), адсорбция в порах (B)

Наличие экстремума на некоторых зависимостях адсорбционной загрузки от концентрации белка (рис.3B) можно отнести за счет ограниченной сорбционной способности пористой структуры ядер.

Влияние гидродинамики перемешивания раствора.

Для осуществления контроля над структурными (морфология) и функциональными (включение) характеристиками ядер варьировали такой гидродинамический параметр процесса перемешивания, как соотношение объемов раствора и мешалки (R). Условия перемешивания, приводящие к формированию большего количества кальцитов (структур без пор), уменьшают включение белка. Такими условиями являются: слабое (большие R) или

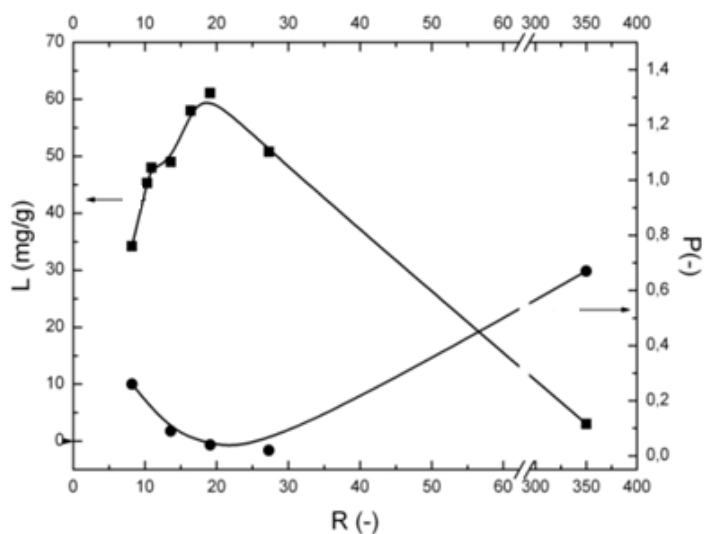


Рис. 4. Влияние изменения гидродинамического параметра R на морфологию ядер и включение в них белка

неравномерное перемешивание, когда перемешиваемый раствор не

полностью покрывает мешалку (малые R). На рис.4. видна корреляция между долей кальцитов (P) и включением БСА в ядра (L).

Проведенные исследования позволили выбрать оптимальные технологические условия формирования карбонатных ядер заданного размера и сферической формы, содержащих максимальное количество белка.

Анализ полученных результатов позволил выявить следующие закономерности процесса включения белков в карбонатные ядра:

- способ соосаждения является более эффективным, чем метод адсорбции; с его помощью можно ввести в ядра белка в 5 раз больше;
- способ адсорбции позволяет регулировать загрузку, варьируя рН раствора;
- в обоих способах большое значение имеют относительная величина изоточки белка и рН раствора;

включение белка в ядра при соосаждении коррелирует с гидродинамическими параметрами процесса, оно максимально в условиях морфологической однородности пористых ядер.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Decher G., Hong J.D. // *Makromol Chem, Macromol Symp.* 1991. V. 46. P. 321–327.
2. He C., Liang Z., Wang C., Liu X., Tong Z. // *Chemical J. of Chinese Universities.* 2005. V. 26. P. 88–92.
3. Балабушевич Н.Г., Вихорева Г.А., Михальчик Е.В., Ларионова Н.И. // *Вестн. МГУ.* 2010. Т. 51, № 3. С. 178–184.
4. Ye S.Q., Wang C.Y., Liu X.X., Tong Z.J. // *Biomater. Sci. Polym.* 2005. V. 61. P. 909–924.
5. Volodkin D.V., Petrov A.I., Prevet M., Sukhorukov G.B. // *Langmuir.* 2004. V. 20. P. 3398–3406.
6. Tabata Y., Inoue Y., Ikada Y. // *Vaccine.* 1996. V. 14. P.1677–1685.
7. Сударева Н.Н., Попова Е.В., Сапрыкина Н.Н., Бронников С.В. // *Физико–химия полимеров: Синтез, свойства и применение.* Тверь. 2013. Вып.19. С. 185–190
8. Kitamura M. // *Jcolloid InterfaceSci.* 2001. V. 236. P. 318–327.
9. Volodkin D.V, Larionova N.I., Sukhorukov G.B. // *Biomacromolecules.* 2004. V. 5. P. 1962–1972.

ИЗМЕНЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ БЕЛКОВ В ПРОРОСТКАХ ЛЬНА ПОД ДЕЙСТВИЕМ БОРАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСОНОВ, ПРОИЗВОДНЫХ ЯНТАРНОЙ КИСЛОТЫ

В лабораторном опыте исследовано влияние содержания боратных комплексов этилендиаминдиантарной и транс-1,2-диаминоциклогександиантарной кислот в среде прорастания на уровень общего белка в проростках льна. Показано умеренное стимулирующее действие испытуемых комплексов на процесс образования белков в проростках и разнородное – на состав фотосинтетических пигментов.

Белки составляют материальную основу химической деятельности как животных, так и растительных клеток. Функции белков в живых организмах универсальны. Среди них различают структурные белки, ферменты, гормоны; запасные, защитные и токсические соединения. Запасные белки семян растений при прорастании подвергаются с участием ферментов гидролаз деградации до аминокислот, из которых синтезируются белки проростков. Некоторая часть аминокислот, используемых в процессах пептизации, может быть синтезирована в клетках развивающегося растения из карбоновых непредельных, оксо- и гидроксикислот или органических аминов [1], что позволяет предполагать включение в процессы белково-аминокислотного обмена и веществ, попадающих в развивающееся растение из внешней среды. В качестве таких веществ могут выступать комплексоны, входящие в состав комплексов с микроэлементами. Подобные комплексы в последние десятилетия активно используются в качестве микроудобрений при культивировании сельскохозяйственных, лекарственных и декоративных растений.

Одними из наиболее безопасных в экологическом плане являются комплексоны, производные янтарной кислоты (КПЯК) [2–5]. Эти соединения, представляющие собой по структуре полиаминополикарбоновые кислоты, при попадании в окружающую среду подвергаются деструкции с образованием α - и β -аминокислот, карбоновых кислот и аммиака [2]. Можно предполагать, что сходные продукты образуются и при ферментативном распаде КПЯК в растительном организме и как естественные метаболиты могут включаться растением в цепь обменных реакций. К числу микроэлементов, поглощаемых растениями в больших по сравнению с другими микроэлементами количествах, относится 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, в т.ч. – этилендиаминдиантарной кислотой (ЭДДЯК). Как свойства, так и биологическая активность борат–этилендиаминдисукцинатного комплекса (В–ЭДДЯК) мало исследованы, но представляются интересными не только теоретически, но и с практических позиций. До настоящего времени оставалась совершенно не исследованной биологическая активность самого эффективного среди производных янтарной кислоты хелатанта – транс–1,2–диаминоциклогександиантарной кислоты (ДЦГДЯК) и образуемых ею комплексов.

Целью поставленного эксперимента было исследование воздействия боратных комплексов ЭДДЯК и ДЦГДЯК на содержание общего белка и качество проростков льна–долгунца как растения, наиболее требовательного к содержанию бора в среде культивирования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В лабораторном опыте, выполненном в пятикратной повторности, семена льна проращивали в чашках Петри на фильтровальной бумаге, увлажнённой растворами В–ЭДДЯК и В–ДЦГДЯК с концентрацией 2 ммоль/л, и взятыми для сравнения растворами борной кислоты, ЭДДЯК и ДЦГДЯК в объёмах по 20 мл. В контрольных вариантах использовали дистиллированную воду в таком же объёме. В семидневных проростках льна спектрофотометрическим методом (спектрофотометр СФ–56) в боратном буфере при λ 260 и 280 нм определяли уровень общего белка [6]. Параллельно фотометрическим методом (фотометр КФК–3–2МП «ЗОМЗ») определяли содержание фотосинтетических пигментов [7] и биомассу проростков. Перед проведением анализов по стандартным методикам рассчитывали всхожесть семян.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В таблице приведены результаты статистической обработки анализов. По их свидетельству максимальное увеличение содержания общего белка в проростках было вызвано введением в среду проращивания борной кислоты (прирост около трети от контроля), однако при этом в такой же пропорции уменьшилась биомасса проростков, т.е. общее содержание белка в данном варианте опыта осталось на уровне контроля.

Единственным препаратом, стимулирующим рост содержания белка с одновременным увеличением биомассы проростков, в представленном опыте был В–ЭДДЯК. Этот комплекс оказал также благоприятное воздействие и на пигментный состав развивающихся растений, вызвав наибольшее увеличение содержания зелёных пигментов, практически совпадающее с воздействием борной кислоты, но при оптимальном соотношении хлорофиллов а/в, в отличие от варианта с H_3BO_3 .

№ п/п	Состав раствора проращивания	Содержание веществ (% от контроля)					Био-масса	хл. а/в
		белок	хлоро-филл а	хлоро-филл в	хлоро-филл (а+в)	каро-тино-иды		
1.	H ₂ O _{dest}	100	100	100	100	100	100	4,2
2.	H ₃ BO ₃	135±6	122±3	147±1	127±3	136±5	68±3	3,5
3.	ЭДДЯК	117±5	116±2	110±1	115±2	119±1	99±6	4,4
4.	В-ЭДДЯК	121±5	126±3	222±4	126±4	111±2	114±2	2,4
5.	ДЦГДЯК	120±2	20±1	170±1	49±	140±3	84±1	0,5
6.	В-ДЦГДЯК	113±3	26±1	201±1	60±1	128±2	93±5	0,6

Несколько меньшую биологическую активность проявил и свободный лиганд – ЭДДЯК, увеличивавший содержание белка и фотосинтетических пигментов без заметного изменения биомассы. По-видимому, ЭДДЯК, попадая в растительный организм, подвергается ферментативной деструкции с образованием продуктов, служащих для растения дополнительными источниками углерода и азота, что подтверждается увеличением содержания азотсодержащих биополимеров – белков. Комплекс В-ДЦГДЯК и свободный лиганд ДЦГДЯК оказали на проростки влияние, увеличивавшее в них содержание общего белка, но при некотором уменьшении биомассы в варианте со свободным лигандом, вызываемым, как можно предполагать, инактивированием под действием комплексона металлоферментов развивающегося растения. Нарушением металлолигандного гомеостаза можно объяснить и резко неблагоприятное изменение соотношения хлорофиллов а/в в вариантах опыта с В-ЦГДЯК и ЦГДЯК, позволяющее считать суммарное влияние этих соединений на проростки негативным. Результатом проведённого эксперимента можно считать выявление значительной биологической активности комплекса В-ЭДДЯК, проявляющейся в увеличении содержания важнейшего из биополимеров – белка □ в проростках льна при одновременном возрастании их биомассы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Плешков Б.П. Биохимия сельскохозяйственных растений. М., 1987. С.252.
2. Смирнова Т.И., Халяпина Я.М., Никольский В.М., Хижняк С.Д., Трофимова Т.В., Пахомов П.М. // Вестник ТвГУ. 2013. Вып. 15, №14 .С. 47.
3. Халяпина Я.М., Бутавин Н.Ю., Смирнова Т.И. // Физико-химия полимеров: Синтез, свойства и применение. Тверь, 2010. Вып. 16. С.192.
4. Смирнова Т.И., Ромась П.В., Барановский И.Н., Соколов М.А. //Физико-химия полимеров: Синтез, свойства и применение. Тверь, 2012. Вып. 18. С.209.
5. Смирнова Т.И., Никольский В.М., Кудряшова Л.В., Иванютина Н.Н., Усанова З.И. // Энергосбережение и водоподготовка. 2009. №1(57). С.61.
6. Практикум по физиологии растений / под ред. Н.Н. Третьякова. М. 2003. С.161.
7. Гавриленко В.Ф., Жигалова Т.В. Большой практикум по фотосинтезу. М., 2008. С. 54.

ОСОБЕННОСТИ РАСТВОРЕНИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ ГИДРООКСИДА НАТРИЯ С ДОБАВКАМИ МОЧЕВИНЫ И ТИОМОЧЕВИНЫ

Изучена растворимость целлюлозы в водных растворах гидроксида натрия с добавками мочевины и тиомочевины. Показано влияние на растворимость древесной целлюлозы состава растворяющей смеси, условий растворения, а также степени полимеризации исходного полимера. Определены оптимальные условия получения растворов целлюлозы в водно–щелочной системе, пригодных для изготовления пленочных материалов.

Анализ научной и патентной литературы показывает, что на первый план выходят направления науки, связанные с жизнеобеспечением человека (медицина, фармакология) и влиянием его деятельности на окружающую среду (экология). Природные волокна на протяжении тысячелетий используются в качестве строительных материалов и для производства тканей разного назначения. Применявшийся до середины 80–х гг. XX в. способ получения гидратцеллюлозных волокон из ксантогената целлюлозы связан с использованием сероуглерода, который весьма токсичен. В течение последних 20 лет в России и зарубежных странах проводились интенсивные исследования по поиску новых растворяющих систем для целлюлозы в качестве альтернативы вискозному процессу. Были изучены неводные системы, такие, как N–оксиды третичных аминов, апротонные растворители с добавками хлорида лития, трифторуксусная кислота и ряд других, а также водные растворяющие системы (растворы щелочей, хлорида цинка, фосфорной кислоты и др.) [1]. Бóльшая часть из перечисленных растворителей не нашла практического применения по разным причинам, к которым можно отнести токсичность и вред, наносимый окружающей среде, ограниченную растворяющую способность, сложность в разработке замкнутых технологических циклов, а также энергоемкость процессов регенерации дорогостоящих растворителей при их многократном использовании.

В настоящее время наряду с вискозным процессом в промышленных масштабах для производства гидратцеллюлозных волокон используется метилморфолин–N–оксид (так называемый ММО процесс) [2]. Однако применение отмеченного процесса ограничено по причине высокой себестоимости готовых волокон и их повышенной фибриллизуемости [3]. В последние годы активно развивается другое направление – получение растворов целлюлозы в водно–щелочных системах с добавками донорно–

акцепторных соединений, таких, как мочевины, тиомочевина, полиэтиленгликоль и др. В отличие от ММО такие растворяющие системы гораздо дешевле и, кроме того, растворение целлюлозы в них может проводиться на том же технологическом оборудовании, что и вязкозный процесс, но без применения сероуглерода.

Целью настоящей работы является изучение особенностей растворения целлюлозы в водных растворах NaOH с добавками мочевины и тиомочевины и определение оптимальной степени полимеризации исходного полимера, а также состава растворителя и условий растворения для приготовления растворов целлюлозы, пригодных для дальнейшей переработки.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования служила древесная беленая целлюлоза со степенью полимеризации (СП) 900, 750 и 250. Степень полимеризации полисахарида определяли методом вискозиметрии. Используя вискозиметр Оствальда, определяли вязкость разбавленных растворов целлюлозы в кадоксене, после чего с помощью уравнения Марка-Куна-Хаувинка рассчитывали СП [4]:

$$[\eta] = 7,0 \times 10^{-3} \times СП^{0,9} \quad (1)$$

Для изучения растворимости целлюлозы готовили растворы с концентрацией полимера 1% при варьировании условий растворения и состава растворителя. Соотношение компонентов растворяющей смеси было выбрано на основе анализа более ранних исследований в этой области; в качестве растворителя использовались водно-щелочные растворы, содержащие 7% масс. NaOH и 12% масс. мочевины (растворитель А) [5], а также 8% масс. NaOH, 8% масс. мочевины и 6,5% масс. тиомочевины (растворитель Б) [6]. Ультразвуковая обработка растворов проводилась с помощью ультразвуковой установки ИЛ 100–6/1 (мощность 630 Вт, рабочая частота 22 кГц).

Образцы полимера были предварительно высушены при 105°C до постоянной массы в течение трех часов. Затем готовились растворы целлюлозы согласно следующим методикам:

1. 50 г растворителя выдерживали в холодильнике при температуре – 12,5°C, после чего в него вводили измельченную целлюлозу в количестве 0,5 г для получения раствора концентрацией 1%. Затем раствор интенсивно перемешивали при комнатной температуре в течение 1 часа.

2. Навеску целлюлозы в количестве 0,5 г помещали в 50 г растворителя при комнатной температуре и перемешивали в течение 30 минут, после чего выдерживали в холодильнике в течение 12 часов при температуре – 12,5°C. Затем раствор интенсивно перемешивали при комнатной температуре в течение 1 часа.

3. Навеску целлюлозы в количестве 0,5 г помещали в 50 г растворителя при комнатной температуре. Полученный раствор обрабатывали ультразвуком в течение 2–3 минут, после чего выдерживали в холодильнике в течение 12 часов при температуре $-12,5^{\circ}\text{C}$. Затем раствор интенсивно перемешивали при комнатной температуре в течение 1 часа.

4. Навеску целлюлозы в количестве 0,5 г помещали в 50 г растворителя при комнатной температуре, перемешивали 30 минут, после чего раствор быстро охлаждали в среде жидкого азота до температуры -25°C . Далее раствор интенсивно перемешивали при комнатной температуре в течение 1 часа.

5. Навеску целлюлозы в количестве 0,5 г помещали в водный раствор щелочи и перемешивали в течение часа; далее в раствор вводили расчетное количество соли до доведения всех компонентов раствора до необходимой концентрации. Затем смесь перемешивали еще 1 час и выдерживали в течение 12 часов при температуре $-12,5^{\circ}\text{C}$. Полученный раствор интенсивно перемешивали при комнатной температуре в течение 1 часа.

После растворения все растворы центрифугировали в течение 30 минут при 4500 об/мин для отделения нерастворившейся части целлюлозы. Полученный осадок промывали на фильтре дистиллированной водой до нейтральной реакции ($\text{pH} = 7$) промывных вод по метилоранжу, затем сушили при 105°C до постоянной массы. Растворимую часть целлюлозы осаждали из раствора 5% серной кислотой, осадок промывали на фильтре дистиллированной водой до нейтральной реакции промывных вод по метилоранжу и сушили при 105°C до постоянной массы. Растворимость целлюлозы рассчитывали по формуле:

$$S = \frac{M_2}{M_1} \times 100\% , \quad (2)$$

где M_2 – масса не растворившейся целлюлозы, M_1 – масса навески целлюлозы.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В таблицах представлены результаты исследования растворимости целлюлозы со степенью полимеризации 900 (табл. 1), а также 750 и 250 (табл. 2).

Из табл. 1 видно, что растворимость древесной целлюлозы в большинстве случаев не достигает 50%. Так, при быстром растворении целлюлозы в заранее охлажденном до $-12,5^{\circ}\text{C}$ растворителе в раствор переходит не более 25% полимера. Выдерживание целлюлозы в комплексном растворителе в течение 12 часов при этой температуре повышает растворимость до 35%, а предварительное диспергирование

ультразвуком (с последующим выдерживанием раствора при $-12,5^{\circ}\text{C}$ в течение 12 часов) увеличивает растворимость полисахарида еще на 5–10% – до 40–45%. Наибольшая растворимость природного полимера наблюдается при охлаждении раствора до $\square 25^{\circ}\text{C}$ (так же с последующим выдерживанием раствора): 50% в растворителе А и 70% в растворителе Б.

Из таблицы также видно, что двойная (растворитель А – NaOH/мочевина (7%/12%)) и тройная (растворитель Б – NaOH/мочевина/тиомочевина (8%/8%/6,5%)) водно-щелочные системы обладают сопоставимой растворяющей способностью по отношению к древесной целлюлозе. Максимальная разница составляет около 20% и наблюдается в случае растворения целлюлозы после охлаждения до $\square 25^{\circ}\text{C}$: в этих условиях наиболее эффективным является растворитель Б. В остальных случаях различие в растворяющей способности двойной и тройной систем не превышает 5–10%, при этом четкой корреляции не наблюдается.

Таблица 1. Растворимость целлюлозы с СП = 900 в зависимости от состава растворяющей смеси: растворитель А – NaOH/мочевина (7%/12%) и растворитель Б – NaOH/мочевина/тиомочевина (8%/8%/6,5%), от условий растворения, а также от степени полимеризации растворившейся и не растворившейся части целлюлозы

Условия растворения	Состав растворителя	Растворимость, %	СП растворившейся/ не растворившейся части целлюлозы
Растворение целлюлозы в растворителе, предварительно охлаждённом до $-12,5^{\circ}\text{C}$	А	25	–
	Б	до 25	–
Выдерживание целлюлозы в растворителе при $-12,5^{\circ}\text{C}$ в течение 12 ч	А	35	275 / 1140
	Б	до 35	330 / 1240
Выдерживание целлюлозы в течение 12 ч при $-12,5^{\circ}\text{C}$ после обработки раствора ультразвуком	А	45	270 / 1230
	Б	до 40	320 / 1250
Охлаждение раствора целлюлозы до -25°C	А	более 50	440 / 1020
	Б	около 70	575 / 1070
Постадийное растворение	А	40	–
	Б	30	–

Так как растворимость целлюлозы с СП 900 не превышает 50%, была изучена растворимость полисахарида с более низкой степенью полимеризации. Табл. 2 показывает, что растворимость целлюлозы с СП = 750 выше, чем у целлюлозы с СП = 900 в среднем на 10%, а растворимость целлюлозы с СП = 250 доходит до 100% в обеих растворяющих системах в случае выдерживания полимера в растворителе при $-12,5^{\circ}\text{C}$ в течение 12 часов.

Таблица 2. Растворимость целлюлозы с СП = 750 и 250 в зависимости от состава растворяющей смеси и условий растворения

Условия растворения	СП исходной целлюлозы	Состав растворителя	Растворимость, %
Выдерживание целлюлозы в растворителе при $-12,5^{\circ}\text{C}$ в течение 12 ч	750	А	35
		Б	30
	250	А	100
		Б	100
Охлаждение раствора целлюлозы до -25°C	750	А	60
		Б	80
	250	А	80
		Б	до 85
Постадийное растворение	250	А	95
		Б	65

Для определения максимально возможной степени полимеризации полисахарида, способного полностью перейти в раствор, для растворов, полученных из целлюлозы с СП = 900, по уравнению (1) была определена степень полимеризации как растворившейся, так и нерастворившейся ее части. Результаты показывают, что целлюлоза в растворе имеет степень полимеризации в среднем от 300 до 500, что сопоставимо с аналогичными характеристиками гидратцеллюлозы, получаемой вискозным методом [6].

На основании данных, полученных при изучении условий растворения и состава растворителя, разработана методика растворения и получены умеренно-концентрированные растворы целлюлозы (рис. 1), потенциально пригодные для переработки в изделия. Контроль за полнотой растворения осуществляли визуально, а также с помощью оптического микроскопа.

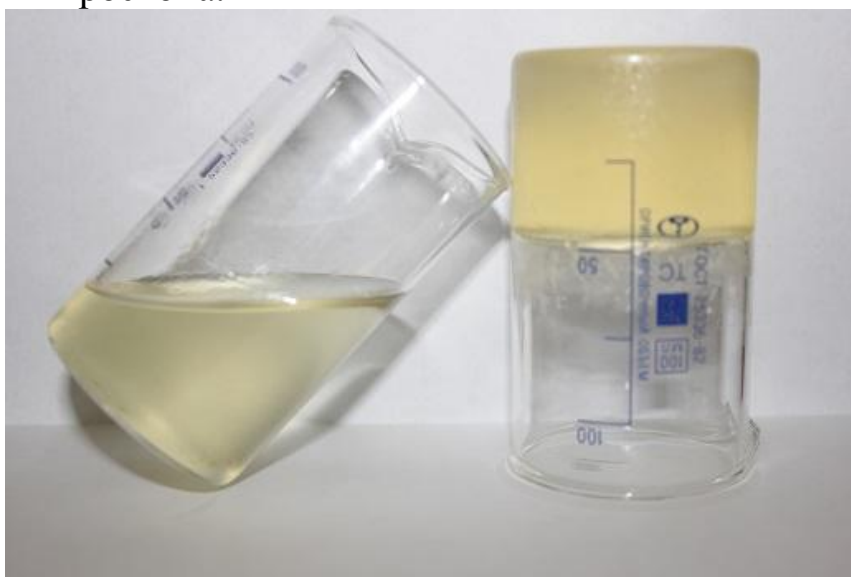


Рис. 1. Водно-щелочной раствор целлюлозы (слева) и гель (справа)

По результатам работы можно сделать следующие выводы:

1. Показано, что двойная (NaOH/мочевина) и тройная водные системы (NaOH/мочевина/тиомочевина) обладают сопоставимой растворяющей способностью по отношению к древесной целлюлозе, поэтому для растворения целлюлозы целесообразнее использовать двойную систему состава NaOH/мочевина (7%/12%) вследствие меньших затрат компонентов растворителя.

2. Наибольшая растворимость целлюлозы в обеих исследуемых растворяющих системах достигается при охлаждении растворов полимера до -25°C , однако при растворении полисахарида с низкой СП достаточно охлаждения до $-12,5^{\circ}\text{C}$.

3. Установлено, что в водно-щелочной раствор переходит целлюлоза со степенью полимеризации в среднем до 500.

4. Результаты исследования позволяют дать практические рекомендации к получению растворов целлюлозы в водно-щелочной системе:

- растворяющая система: NaOH/мочевина (7%/12%);
- условия растворения: выдерживание полимера в растворителе в течение 12 часов при $-12,5^{\circ}\text{C}$;
- степень полимеризации целлюлозы – 500.

6. Полученные в ходе исследования результаты и практические рекомендации позволяют оптимизировать технологический процесс производства пленочных материалов и волокон на основе гидратцеллюлозы, применяя более дешевый в сравнении с ММО-процессом и экологически чистый в сравнении с вискозным процессом растворитель для древесной целлюлозы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Liebert T. / Cellulose Solvents: For Analysis, Shaping and Chemical Modification. ACS. – 2010. 424 p. P. 3–54.
2. Johnson D.L. / U.S. Patent 3,508,941, 1970.
3. Перепёлкин К.Е. // Рос. Хим. Ж. 2002. Т. XLVI, № 1. С. 31–48
4. Болотникова Л.С., Данилов С.Н., Самсонова Г.И. // Журнал прикл. химии. 1966. Т. 39, № 1. С. 176–180.
5. Zhang L., Zhou J. // Polymer J. 2000. № 10 (32). P. 866–870.
6. Jin H., Zha C., Gu L. // Carbohydr. Res. 2007. № 342 (6). P. 851–858.
7. Серков А.Т. // Вискозные волокна. М., 1980. 296 с.

Н.Б. Тавакалян, С. Н.Сергеева, С.Г. Гюльмисарян, С.А. Хечоян,
П.С.Восканян

Ереванский институт «Пластполимер», Армения

НАБУХАНИЕ И СИНЕРЕЗИС ВОДОУДЕРЖИВАЮЩИХ ПОЛИМЕРОВ В ПРИСУТСТВИИ ИОНОВ Sr(II) И Cs(I)

Проанализировано влияние ионов Sr(II) и Cs(I) на набухание водоудерживающих полимеров для выращивания растений. Набухшие образцы подвергались синерезису под влиянием растворов солей цезия и стронция. Показано, что в условиях набухания происходят ионный обмен и адсорбция ионов Sr(II) и Cs(I). Предложен экспресс-метод отбора водоудерживающих полимеров, способных сорбировать ионы цезия.

Слабосшитые полимеры на основе винилацетата, способные поглощать и удерживать большое количество воды, нашли применение для выращивания растений в условиях гидропоники [1; 2]. Способность таких полимеров к значительному набуханию в воде обусловлена наличием заряженных групп. Важной особенностью заряженных полимерных сеток является их способность обменивать неорганические ионы. Ионное поглощение играет особую роль в процессе перехода радионуклидов из почвы в растение. Поведение ^{90}Sr и ^{137}Cs в окружающей среде связано с концентрацией соответствующих стабильных макроэлементов – аналогов кальция и калия. Так, поглощение радиоактивного цезия значительно снижается при увеличении концентрации ионов калия. Это подтверждено исследованиями после аварии на Чернобыльской АЭС.

Ранее нами показано, что наличие в структуре водоудерживающих полимеров K^+ и Ca^{2+} ионов влияет на поведение радионуклидов ^{90}Sr и ^{137}Cs в системе «почва–растение» как первичном звене поступления радионуклидов в продукты питания [3]. В настоящее время проблема транспорта радионуклидов приобрела особую актуальность в связи с устранением последствий аварии на японской АЭС Фукусимы.

Цель данной работы – изучение поведения водоудерживающих полимеров на основе винилацетата с K^+ и Ca^{2+} ионами в растворах солей стронция и цезия.

Эффективность применения водоудерживающих полимеров прежде всего определяет степень набухания. Водоудерживающие полимеры являются, как правило, полиэлектролитами. Поэтому водопоглощение полимеров изменяется под действием внешних факторов (ионной силы, кислотности, давления). С ростом ионной силы раствора осмотическое давление противоионов внутри и снаружи геля выравнивается и набухание уменьшается. По сравнению с набуханием в чистой воде равновесное набухание полимеров в солевых растворах нитрата цезия и

хлорида стронция многократно уменьшалось (рис. 1). Кинетика набухания в растворе соли показала уменьшение набухания во времени с дальнейшим выравниванием величины набухания (рис. 2).

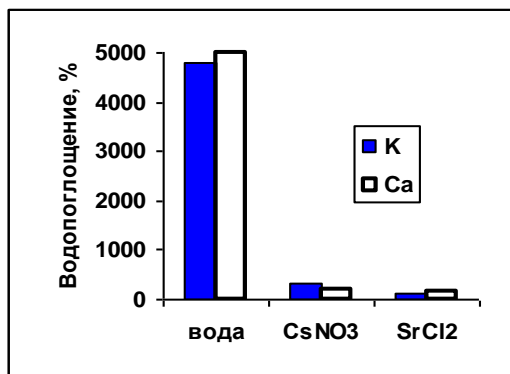


Рис.1. Сравнительное набухание образцов с K⁺ и Ca²⁺ ионами в воде и 0,06М растворах солей Cs и Sr

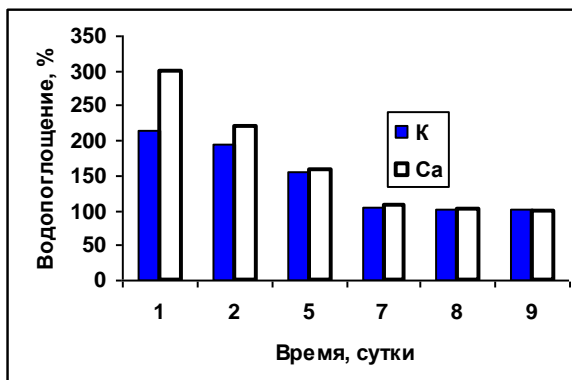


Рис.2. Кинетика набухания образцов с K⁺, и Ca²⁺ ионами в 0,25М растворе нитрата цезия

Электролиты оказывают также сильное влияние на процесс вытеснения связанной полимером воды. Растворы солей цезия и стронция вызывали синерезис – обратный набуханию процесс вытеснения сорбированной воды. При погружении набухших в воде образцов полимеров с разными ионами, например, в раствор хлорида стронция наблюдали высвобождение 93–96% сорбированной воды (табл. 1).

Таблица 1. Набухание в воде и синерезис в 1% растворе SrCl₂. Среда – 50мл

Ион в полимере	Набухание, % 15мин	Синерезис, %, 60мин
Na ⁺	3500	93,4
K ⁺	2700	96,5
Ca ²⁺	5500	96

Влияние концентрации раствора соли цезия на набухаемость образцов с разными ионами показано на рис. 3. Для достижения равновесного набухания образцы выдерживали при комнатной температуре в растворе 48 часов. Набухание резко падало с увеличением концентрации электролитов.

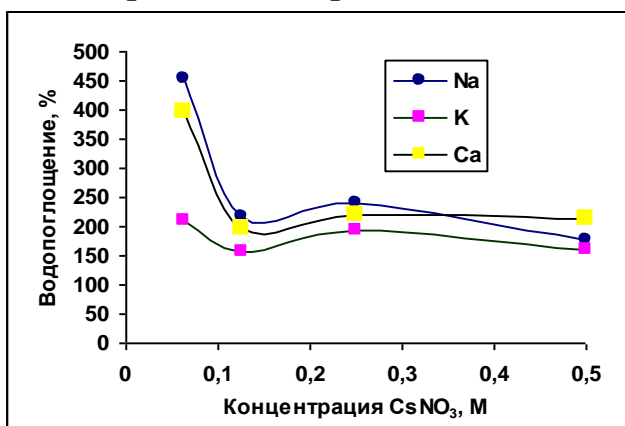


Рис. 3. Зависимость набухания образцов с Na⁺, K⁺ и Ca²⁺ ионами от концентрации нитрата цезия. 48ч; 0,5г, 50мл

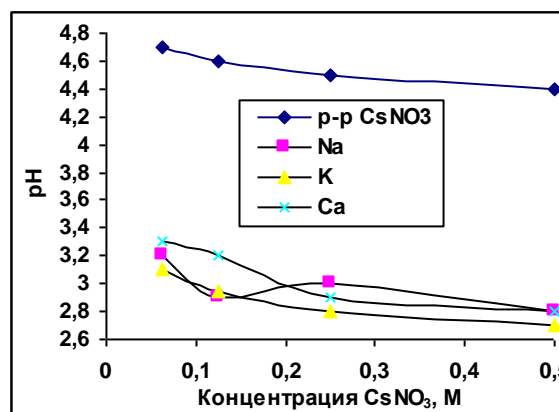


Рис. 4. Изменение pH среды в растворах нитрата цезия разной концентрации. Набухание 48ч; 0,5г, 50мл

Как видно на рис. 4, независимо от проитвоиона в процессе набухания в растворе нитрата цезия наблюдается снижение рН маточника. Чтобы учесть возможность снижения рН за счет гидролиза полимера, параллельно определяли изменение рН при набухании полимеров в водной среде (табл. 2). Например, в растворе нитрата цезия происходило значительно большее снижение рН, чем в водной среде при прочих равных условиях. Это указывает на адсорбцию ионов цезия, причем практически возможное поглощение происходит в первые 10–15мин. При определении сорбционных свойств по ^{137}Cs указанные полимеры снижали радиоактивность воды через сутки после извлечения полимера в 1,5 раз. Химический метод определения содержания цезия в растворах низкой концентрации малоэффективен, поэтому изменение рН с уменьшением на 1–2 и более может служить как экспресс–метод оценки поглощения иона цезия для скрининга полимерных сорбентов и водоудерживающих полимеров, способных поглощать радионуклиды.

Таблица 2. Сравнительное изменение рН при погружении полимеров в воду и раствор нитрата цезия. Полимер–0,1г; Среда–50мл

Ион в полимере	Время	Вода		1% раствор CsNO ₃	
		рН	Набухание, % 48 час	рН	Набухание, % 48час
K ⁺	5мин	4,8	4200	3,6	500
	10мин	4,8		3,6	
	48час	4,7		3,58	
Ca ²⁺	5мин	4,4	5700	3,7	200
	10мин	4,0		3,45	
	15мин	4,0		3,4	
	48час	3,9		3,35	

Сорбцию стронция при набухании полимеров оценивали по его убыли из сорбционного раствора. Содержание стронция в растворах определяли по ГОСТ 18913–73. Исследуемые полимеры адсорбировали в среднем до 30% стронция, например, из раствора с концентрацией Sr²⁺ 50мг/л.

Таким образом, при определении стратегии использования водоудерживающих полимерных материалов на территориях, загрязненных радионуклидами, необходимо принимать во внимание их способность вносить тот или иной ион в почвенный раствор.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тавакалян Н.Б., Гюльмисарян С.Г., Хечоян С.А., Восканян П.С. // Физико–химия полимеров: Синтез, свойства и применение. Тверь, 2010, Вып.16. с.151–155.
2. Mairapetyan S.Kh., Tadevosyan A.H., Alexanyan J.S., Galstyan H.M., Stepanyan B.T., Tovmasyan A.H., Khechoyan S.A., Tavakalyan N.B., Voskanyan P.S. // Practical Hydroponics and Greenhouses. Australia. 2008. №100, P. 47–50.
3. Сергеева С.Н., Тадевосян А.О., Калачян Л.М., Овсепян С.Г., Хечоян С.А., Тавакалян Н.Б. // Пластмассы со специальными свойствами. СПб., 2011. с. 250–253.

УДК 615.07; 543.42; 574.2

Ю.Г. Оленева¹, Н.В. Ильяшенко², Н.А. Соловьева¹, О.В. Валькова¹,
А.Ф. Иванова¹, С.Д. Хижняк¹, П.М. Пахомов¹

¹Тверской государственной университет

²Тверская медицинская академия

ИЗМЕНЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА РЯСКИ МАЛОЙ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ АНТРОПОГЕННОГО ФАКТОРА

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.

В настоящее время высшие водные растения используются в качестве биоиндикатора, поскольку являются прекрасным естественным биофильтром, предохраняющим водную массу от загрязнений. 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.

Для изучения изменений морфологического и химического составов наиболее эффективными методами являются Фурье-ИК спектроскопия, растровая электронная микроскопия (РЭМ) и рентгеновский микроанализ (РМА). Высокая чувствительность метода ИК спектроскопии позволяет идентифицировать типы соединений, образованных в результате воздействия и накопления различных поллютантов в растении, и, как следствие, использовать его в мониторинге окружающей среды [1]. Сочетание РМА и РЭМ позволяет определять элементный состав в объеме $\sim 1 \text{ мкм}^3$ посредством регистрации рентгеновского излучения. Энергия фотонов, попадающих в детектор, преобразуется в электрический сигнал, который формирует спектр рентгеновского излучения, где каждому химическому элементу соответствует определенный набор пиков, позволяющий идентифицировать элементный состав с проведением количественного анализа [2].

Цель работы – изучение влияния поллютантов на химический состав и анатомическую структуру листочков ряска малой методами ИК спектроскопии, РЭМ и РМА.

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].

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

В модельном эксперименте было исследовано влияние солей тяжелых металлов (Hg₂SO₄, NiSO₄) и солей аммония ((NH₄)₂SO₄, NH₄NO₃) на природную популяцию растений-гидрофитов (ряска малая) из фоновой зоны. В лабораторных условиях при комнатной температуре растения помещали в емкости с раствором солей тяжелых металлов (Hg₂SO₄, NiSO₄) и солей аммония ((NH₄)₂SO₄, NH₄NO₃) с концентрацией 0,5% по следующей схеме (табл. 1). Предварительно осуществляли подбор концентрации

солей, при которой исследуемые растения проявляли качества тест-организмов.

Таблица 2. Места сбора *C. demersum* и *L. minor*

№	Водоемы	Экологический статус/ Характерные загрязнители	
I	Р. Межа, дер. Большое Федоровское, Центрально-лесной государственный природный биосферный заповедник, Нелидовский р-н Тверской обл.	ООПТ* (фоновый участок)	
II	Озеро-охладитель Удомля Калининской АЭС, г. Удомля Тверской обл.	Узлы экологической напряженности (участки с признаками загрязнения)	Нефтепродукты
III	Сточный канал ОАО «Редкинский опытный завод», п. Редкино Конаковского р-на Тверской обл.		Нефтепродукты, неорганические анионы, аммиак, ароматические соединения, АПАВ (анионные поверхностно-активные вещества)
Примечание: *ООПТ – Особо охраняемая природная территория			

Также проводили сбор растений в водоемах на территории Тверской обл. с различной антропогенной нагрузкой (табл. 2).

Для анализа образцы растений отбирали еженедельно в течение 3 недель, промывали и просушивали при T=30-40 °C. Запись ИК спектров осуществляли на спектрометре «Equinox 55» («Bruker»).

Для анализа образцы растений отбирали еженедельно в течение 3 недель, промывали и просушивали при $T=30-40\text{ }^{\circ}\text{C}$. Запись ИК спектров осуществляли на спектрометре «Equinox 55» («Bruker»).

Исследование элементного состава образцов методом рентгеновского микроанализа (РМА) выполняли с помощью приставки 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 (при $30-40\text{ }^{\circ}\text{C}$) для РМА фиксировали на углеродном скотче. В работе также была использована установка для напыления образцов JEOL JFC-1600 (Япония). Элементный анализ проводили при увеличении в 500 раз на поверхности площадью около $1\text{ }\mu\text{м}^3$ [4].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

ИК спектральный анализ

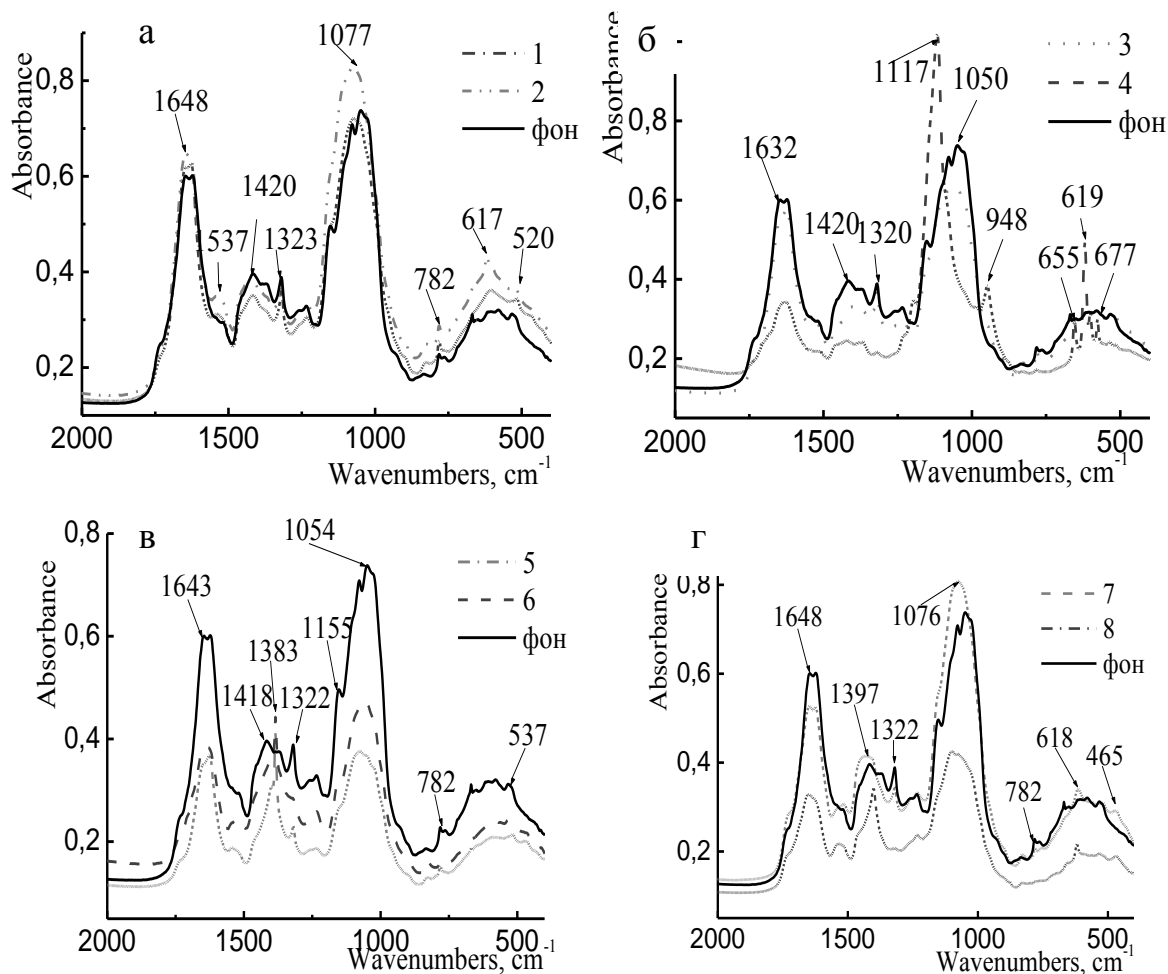


Рис. 1. ИК спектры образцов *ряски*, испытавших воздействие различных солей: а – NiSO_4 , б – Hg_2SO_4 , в – NH_4NO_3 , г – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

На рис. 1 представлены ИК спектры образцов ряски для модельного эксперимента при воздействии различных солей (Hg_2SO_4 , NiSO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4NO_3).

Было установлено, что основные изменения в спектрах образцов, связанных с воздействием тяжелых металлов, проявляются в области низкочастотных колебаний: 655, 619, 601 и 576 cm^{-1} (под действием Hg_2SO_4), и 619 cm^{-1} (под действием NiSO_4) (рис.1).

Таблица 3. Полосы поглощения в ИК-спектрах образцов растений

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_{ASCO_2})
~1025	Валентные колебания группы OH , (ν_{OH})
~871	Колебания группы сульфатов $(\text{RO})_2\text{SO}_2$
~781-768	Деформационные колебания сульфогруппы, $\text{R-SO}_2\text{-R}$ (δ_{SO_2}), сульфоны
~712	Валентные колебания группы ($\nu_{\text{C-S-C}}$)
~669	Деформационные колебания сульфогруппы, $\text{R-SO}_2\text{-R}$ (δ_{SO_2}), сульфоны
~528-518	Деформационные колебания сульфогруппы, $\text{R-SO}_2\text{-R}$ (δ_{SO_2}), сульфоны

В модельном эксперименте были использованы сульфатсодержащие соли, влияние которых на растения также обнаружено в ИК спектрах образцов *L. minor* для характеристических полос с частотой: ~1321 cm^{-1} (ν_{ASO_2}), ~ 948 cm^{-1} . Кроме того, установлены изменения и в интенсивности полосы на частоте 778 cm^{-1} (сульфогруппы, δ_{SO_2}) (табл. 3). Такие изменения свидетельствует об интенсивном поглощении растением серосодержащих соединений. Интенсивность полосы поглощения с частотой 1384 cm^{-1} ($\nu_{\text{s-O-NO}_2}$) 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 РМА и РЭМ.

Образцы ряски модельного эксперимента, испытывавшие воздействие различных солей (Hg_2SO_4 , NiSO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4NO_3) были изучены методами РЭМ и РМА.

С помощью РЭМ и РМА на поверхности листецов ряски обнаружены конкреции солей тяжелых металлов Hg_2SO_4 , NiSO_4 . В спектрах образцов (4, 8 в табл. 1), 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 оказывалось с помощью солей сульфатов, согласно рентгеновским спектрам, произошло увеличение содержания серы в растениях.

На рис. 2 изображены микрофотографии и рентгеновские спектры образцов листецов ряски при различных увеличениях: 4 – (3 недели 0,5% NiSO_4), 8 – 3 недели 0,5% Hg_2SO_4).

С помощью РЭМ и РМА на поверхности листецов 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. 4.). 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.

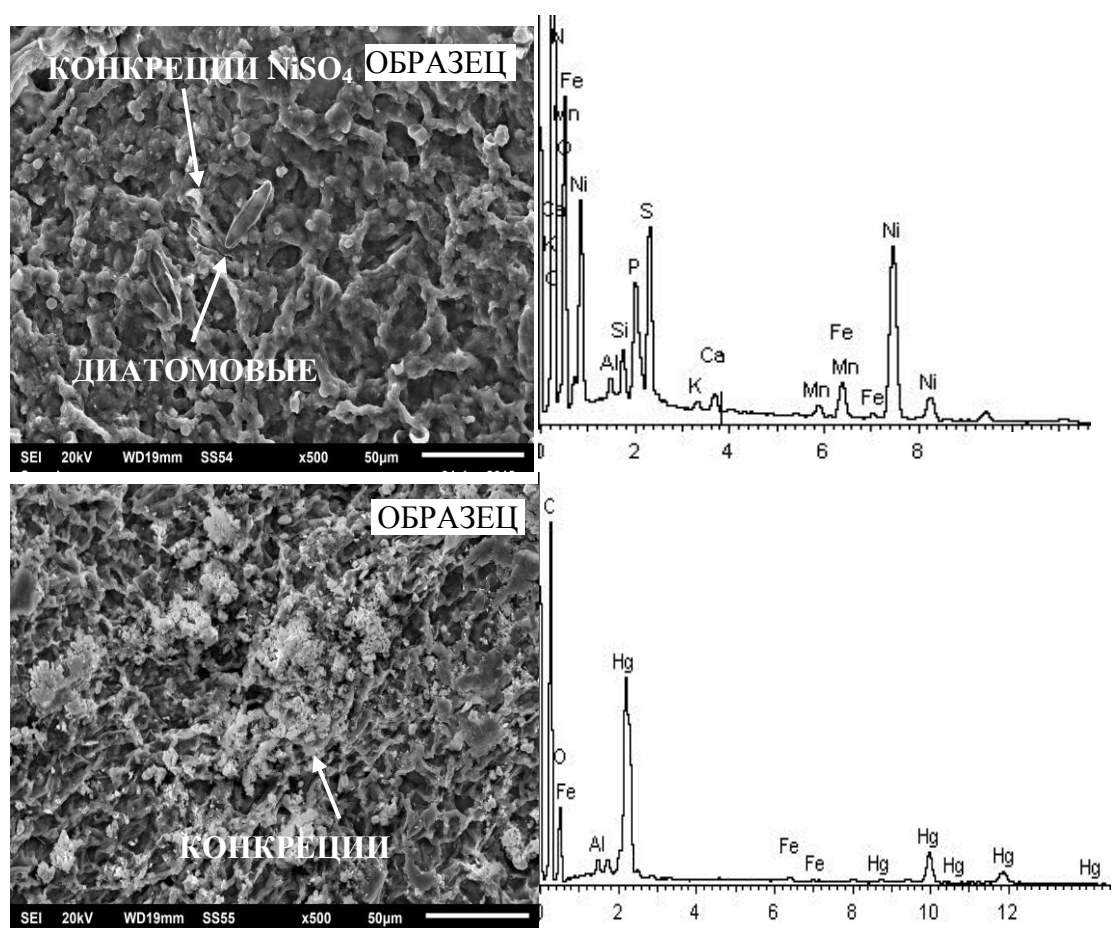


Рис. 2. Электронные микрофотографии, рентгеновские спектры образцов листьев ряски модельного эксперимента: 4 (3 недели 0,5% NiSO₄) (×500), 8°(3°недели°0,5%°Hg₂SO₄) (×500)

При воздействии солей аммония на поверхности эпителия также образуются кристаллы и конкреции, что, по-видимому, связано с барьерной функцией клеточной стенки, а также с необходимостью для гидрофитов соединений азота, являющихся макроэлементом растений.

Таблица 4. Элементный химический состав образцов *L. Minor*

Образец	СОЛЬ	Химический элемент	C	N	O	Al	P	S	K	Hg	Ni	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.

Анатомические изменения и элементный состав *L. Minor*

По данным РЭМ (рис. 2), в образцах растений *L. minor*, собранных в фоновой и загрязненных зонах, наблюдается также деструкция и изменение эпидермального слоя. Эпидермис теряет свою целостность. Изменениям подвергаются и поверхностные устьичные клетки.

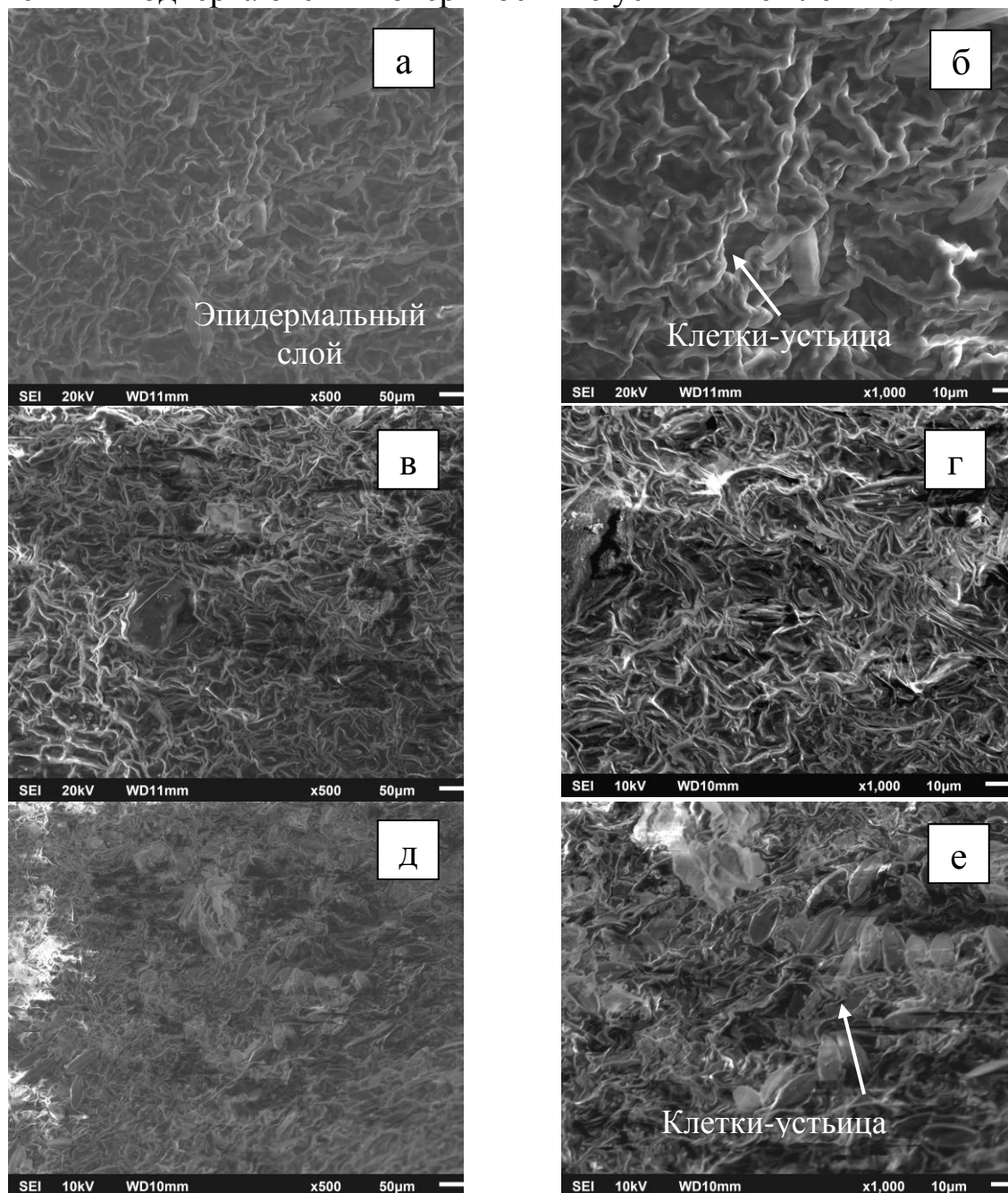


Рис. 2. Электронные микрофотографии листьев
а – I; в – II; д – III (×500); б – I; г – II; е – III (×1000)

Отмечается высокая плотность расположения в эпидермисе устьичных клеток для образца III, очевидно это связано с адаптацией растений к окружающей среде. Повышенное количество устьиц свидетельствует о высоком уровне теплообмена растения с окружающей средой. Однако устьичные клетки подвергаются значительно меньшей

деструкции по сравнению с клетками эпидермиса. Таким образом, несмотря на нарушение эпидермального слоя листа функция теплообмена может частично сохраняться.

Для исследуемых растений-гидрофитов *L. minor*, собранных в загрязненных зонах, наблюдается сходные изменения в эпидермисе, увеличение числа клеток устьиц, что свидетельствует об одинаковых адаптационных свойствах.

Результаты исследований *L. minor* методом РМА представлены в табл. 4.

Таблица 5. Элементный химический состав *L. minor*

Образец	Химический элемент	С	О	Al	Mg	Si	P	S	Cl	K	Ca	Fe	Na	Mn	Итого
I	Вес, %	59,36	38,63	0,08	0,11	0,22	0,26	0,07	0,36	0,61	0,2	0,03	-	-	100
II		57,99	40,90	0,05	0,1	0,09	0,02	0,02	0,27	0,34	0,09	-	0,11	-	100
III		55,14	42,87	0,04	0,2	0,67	0,14	0,14	0,19	0,32	0,15	0,02	0,19	0,01	100

Из табл. 4 видно, что в образце III присутствуют марганец и железо, а количество серы в образце III несколько выше, чем в фоновом образце, что согласуется с результатами анализа воды исследуемых водоемов (табл. 2).

Таким образом, с помощью методов Фурье-ИК спектроскопии, РМА и РЭМ удалось доказать способность высших водных растений активно реагировать на изменение химического состава воды 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 № 11706р /17152 от 05.04.2013 г.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Н.В. Ильяшенко, В.Д. Ильяшенко, Дементьева С.М., Хижняк С.Д., Пахомов П.М. // Вестн. ТвГУ. Сер. Биология и экология. 2009. Вып. 13. С. 211–221.
2. Pathan A.K., Bond J., Gaskin R.E. // Materials today, Electron microscopy special issue. 2009. Vol. 12. P. 32–43.
3. Невский М. Л. Природа и хозяйство Калининской области. Калинин, 1960. С. 287–389.
4. Pathan A.K., Bond J., Gaskin R.E. Materials today, Electron microscopy special issue. 2009. Vol. 12. P. 32 – 43.

Н. А. Соловьева, Ю. Г. Оленева, Д. М. Торопова, А.И. Иванова,
С.Д. Хижняк, П.М. Пахомов

Тверской государственный университет

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРОМЫШЛЕННЫХ ЗАГРЯЗНЕНИЙ НА ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ТЫСЯЧЕЛИСТНИКА ОБЫКНОВЕННОГО (*ACHILLEA MILLEFOLIUM*) РАЗЛИЧНЫМИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

Методами Фурье-ИК и УФ спектроскопии, атомно-адсорбционной спектрометрии (ААС) и растровой электронной микроскопии (РЭМ) исследованы химический состав и морфология тысячелистника обыкновенного, произрастающего в зонах с различной степенью экологической напряженности. Установлено, что химический состав и анатомо-морфологические признаки анализируемых растений чувствительны к воздействию антропогенных факторов. Обнаружено, что тысячелистник обыкновенный проявляет способность к аккумулярованию тяжелых металлов.

Растения способны к накоплению веществ различной природы из окружающей среды, в том числе и токсичных. В то же время при неблагоприятных условиях в них повышается концентрация фенольных соединений, которые играют роль защитных барьеров растения на пути механических, химических, термических факторов среды, а также болезнетворных воздействий [1]. В связи с этим актуальными являются исследования изменений химического состава растений (лекарственных или биоиндикаторных), происходящих под влиянием экологических факторов, как для оценки качества лекарственного сырья, так и уровня экологической обстановки. Объектом исследования в данной работе был тысячелистник обыкновенный (*Achillea millefolium*) - многолетнее травянистое растение, распространенное в Европе и Азии, обладающее широким спектром действий (противовоспалительным, бактерицидным и прочими). Тысячелистник применяется в научной и народной медицине, является официальным лекарственным растением фармакопей разных стран [2].

Цель работы – оценить влияние различных загрязняющих веществ на химический состав и морфологию тысячелистника обыкновенного методами Фурье-ИК и УФ спектроскопии, атомно-адсорбционной спектрометрии и растровой электронной микроскопии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования в данной работе были 5 образцов тысячелистника обыкновенного, собранных на территории г. Твери в местах с различной антропогенной нагрузкой (табл. 1). В качестве контроля использовали образец готовой аптечной формы ЗАО «Здоровье».

Сбор растений (цветов и листьев) производился в августе 2013 г., пробоподготовка образцов проводилась согласно правилам заготовки лекарственных растений [3].

ИК спектры образцов тысячелистника регистрировали на Фурье-ИК спектрометре «Equinox 55» фирмы «Bruker» с использованием стандартной методике [4] подготовки таблеток с бромидом калия. Навеска

Таблица 1. Места сбора тысячелистника обыкновенного <i>A. Millefolium</i>	
№ образца	Место сбора
1	Вагоностроительный завод
2	ТЭЦ-1
3	ТЭЦ-3
4	Лакокрасочный завод
5	Полиграфический комбинат детской литературы
6	Аптечная форма ЗАО «Здоровье»

образца составляла 2,3 мг на 0,7 г KBr.

УФ спектры спиртовых экстрактов (96 %) тысячелистника были получены на спектрометре «Evolution Array» фирмы «Thermo Scientific». Спектры регистрировали в диапазоне 200–800 нм в кварцевых кюветах с толщиной поглощающего слоя 10 мм.

Содержание тяжелых металлов в образцах определяли на атомно-абсорбционном спектрометре «Квант-2», используя методики [5-6]. Образец массой ~1 г сжигали до полного обугливания и после охлаждения обрабатывали 1% раствором азотной кислоты.

Исследования морфологии образцов растений выполнены на растровом электронном микроскопе JEOL JSM-6610LV (Япония). Предварительно исследованные образцы для создания электропроводящего слоя были напылены платиной.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Метод Фурье-ИК спектроскопии

На рис. 1 представлены ИК спектры исследуемых растений, отражающие вариации химического состава образцов, возникшие под действием различных антропогенных факторов. Известно [7, 8], что в траве тысячелистника идентифицированы алкалоиды, витамины К и С, флавоноиды, каротин, дубильные вещества (2,8%), эфирное масло (0,8%), поэтому идентификация полос поглощения в спектрах образцов – задача сложная, поскольку в состав растения входят еще полисахариды, жирные кислоты, липиды, белки и т.д. [9, 10]. Интерпретация основных характеристических полос поглощения в ИК спектрах тысячелистника обыкновенного дана в работе [11].

В данном исследовании в спектрах образцов растений отмечены различия для следующего ряда полос поглощения: ~ 1734 см⁻¹ (ν_{C=O}), ~ 1685–1635 см⁻¹ (Амид I), (ν_{C=C}), ~ 1541–1480 см⁻¹ (Амид II), ~ 1162–1035 см⁻¹ (ν_{C-O}–

$\nu(\text{C}=\text{C})$, $\nu(\text{C}=\text{O})$, $\nu(\text{C}-\text{C})$, $\delta(\text{OCH})$. Полосы поглощения в анализируемых спектрах в диапазонах $\sim 1685\text{--}1635$ и $\sim 1162\text{--}1035$ cm^{-1} имеют сложную форму, различаются по интенсивности, наблюдается смещение их максимумов

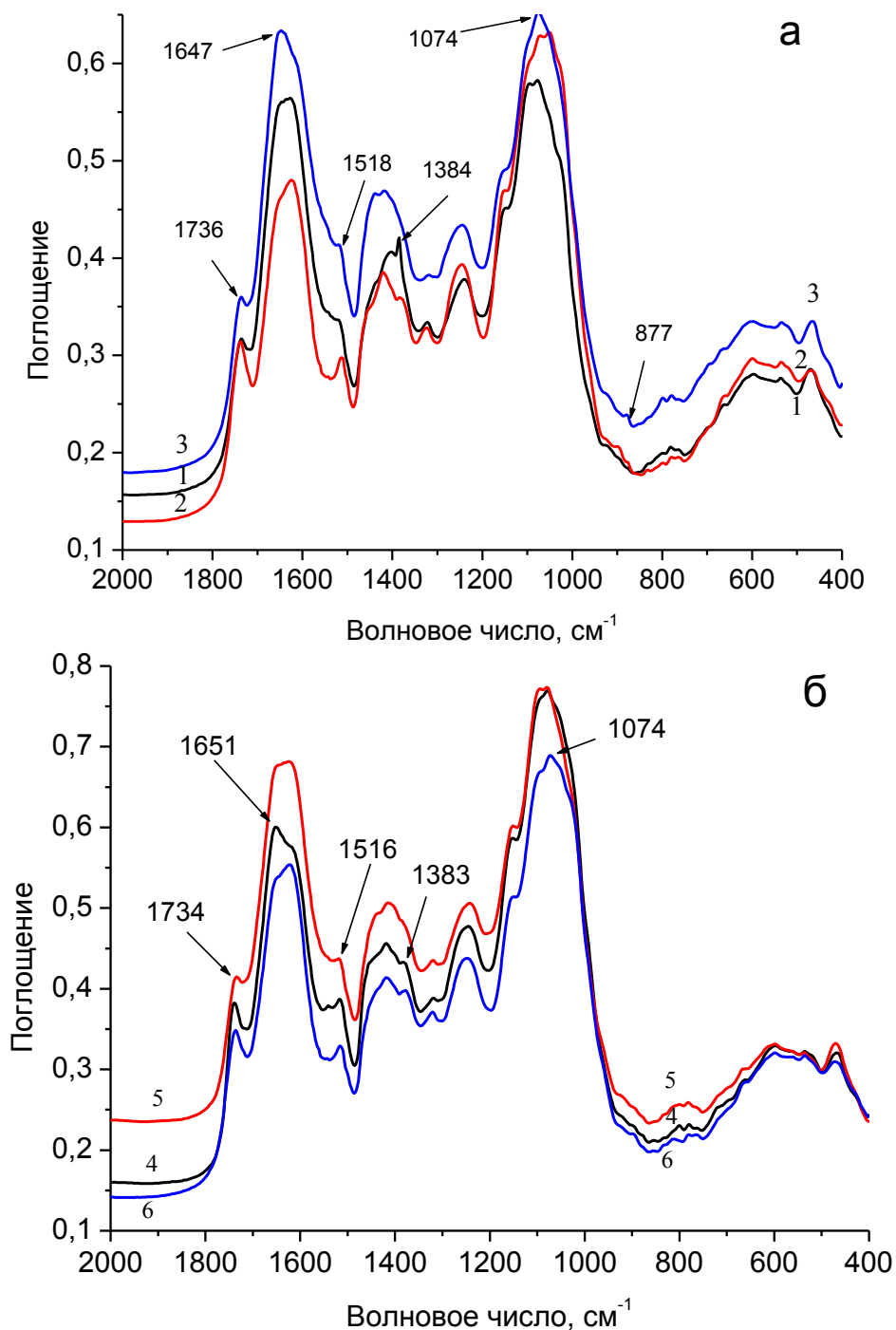


Рис. 2. ИК спектры образцов тысячелистника обыкновенного: а – 1–3, б – 4–6 (табл. 1)

в зависимости от места сбора растения, что свидетельствует о разном композиционном составе образцов.

Метод УФ спектроскопии

Биологически активные вещества (флавоноиды, эфирные масла, дубильные вещества, пигменты, витамин С), содержащиеся в лекарственных растениях, придают им ценные свойства и обеспечивают

многостороннее действие на организм. Фенольные соединения являются доминирующими, именно они определяют основной фармакологический эффект лекарственных растений [12]. Из [13] известно, что отдельные группы фенольных соединений (флавононы, флавоны, флавонолы, изофлавоны, антоцианы, оксибензойные кислоты и др.) различаются по спектральным характеристикам.

Для идентификации фенольных соединений были получены спектры поглощения спиртовых экстрактов образцов тысячелистника в ультрафиолетовой области (200–500 нм) (рис. 3). Поскольку в спектрах спиртовых экстрактов наблюдается полоса поглощения с максимумом $\lambda_{\max} \sim 334$ нм, то можно предположить, что во всех анализируемых образцах присутствуют флавоны, флавонолы и оксибензойные кислоты. Однако их содержание в образцах, характеризующееся величиной D_{334} , существенно отличается и близко по значению только для образцов 2 и 3. Это можно объяснить схожей средой произрастания растений (ТЭЦ 1 и ТЭЦ 3). Полоса с максимумом $\lambda_{\max} \sim 406$ – 413 нм может указывать на присутствие ауранов и обнаруживается в спектрах всех образцов. В спектре образца 4, собранного у лакокрасочного завода, наблюдается полоса ($\lambda_{\max} \sim 296$ нм), соответствующая флавононам, оксибензойным и оксикоричным кислотам ($\lambda_{\max} \sim 296$ нм).

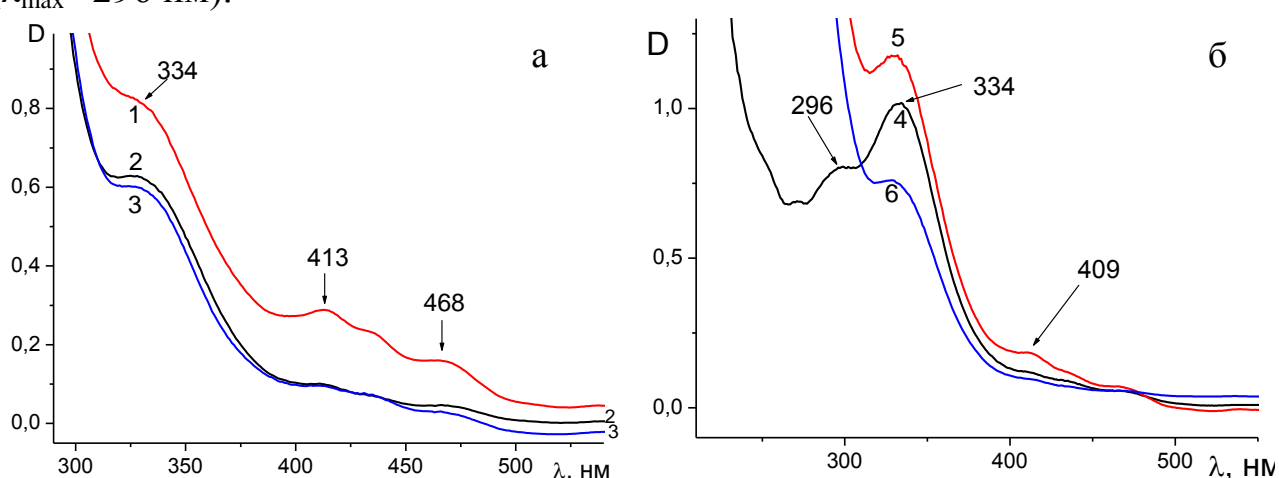


Рис. 3. УФ спектры спиртовых экстрактов образцов тысячелистника обыкновенного: а (1–3), б (4–6) (табл. 1)

Атомно-адсорбционная спектроскопия

С помощью ААС было определено содержание тяжелых металлов в образцах тысячелистника, результаты анализа представлены в табл. 2. В соответствие с данными таблицы ряд накопления металлов этим растением имеет следующий вид: Fe>Zn>Mn>Cu>Cr>Pb>Co>Cd. Таким образом, наибольшая аккумулирующая способность у образцов тысячелистника обыкновенного проявляется по отношению к железу, причем содержание металла изменяется в широком интервале – от ~ 106 мг

в аптечном образце (контроль) до ~740 мг/кг в образце 3. Следует отметить, что в образце 3 (ТЭЦ-3) также оказывается максимальным среди анализируемых образцов содержание Mn, Cr, Pb, Cd. Высокое содержание железа обнаружено и в образце 4 (лакокрасочный завод), который отличается максимальным содержанием Cu. Кроме того, анализ показал присутствие Co только в образце 1 (Вагонный завод), можно предположить, что содержание этого металла в других образцах оказалось ниже предела обнаружения прибора. В контрольном образце концентрация всех детектируемых металлов, кроме Mn, минимальна, т.е. сбор растений проводился в экологически чистом месте.

Таблица 2. Содержание тяжелых металлов в образцах тысячелистника

Содержание металлов, мг/кг, погрешность измерения, %								
Номер образца	Fe, ±2%	Zn, ±2%	Cu, ±10%	Co, ±20%	Cd, ±20%	Cr, ±20%	Mn, ±2%	Pb, ±20%
1	115,74	49,361	10,667	0,3276	-	1,5995	24,369	-
2	191,03	41,866	16,259	-	0,1484	3,2778	31,956	1,0477
3	740,67	44,452	14,290	-	0,2718	4,3914	35,512	2,3506
4	436,13	41,774	19,140	-	-	3,6703	30,799	0,7686
5	213,57	44,742	13,720	-	-	2,6463	31,435	-
Контроль	105,94	26,913	7,5940	-	0,0717	1,2479	33,485	-

Растровая электронная микроскопия

Любые изменения в окружающей среде, в том числе антропогенного характера (различные загрязнения), вызывают ответную реакцию биообъекта, что отражается на формировании анатомо-морфологических признаков. На рис. 4–7 представлены РЭМ микрофотографии (с разным увеличением) листовых пластин тысячелистника, демонстрирующие наиболее выраженные различия деталей поверхности и анатомических признаков. Как правило, по мере усиления техногенной нагрузки плотность устьиц на листовой пластинке возрастает и наблюдается изменение их размеров и формы [14], что мы можем наблюдать на РЭМ снимках всех образцов (рис. 4–7). На поверхности образцов 1 и 2 (рис. 4 и 5) отмечено большое количество восковых отложений, что также указывает на высокий уровень загрязнения среды обитания растений. На поверхности всех образцов в разном количестве присутствуют конкреции солей-загрязнителей (рис. 4–7).

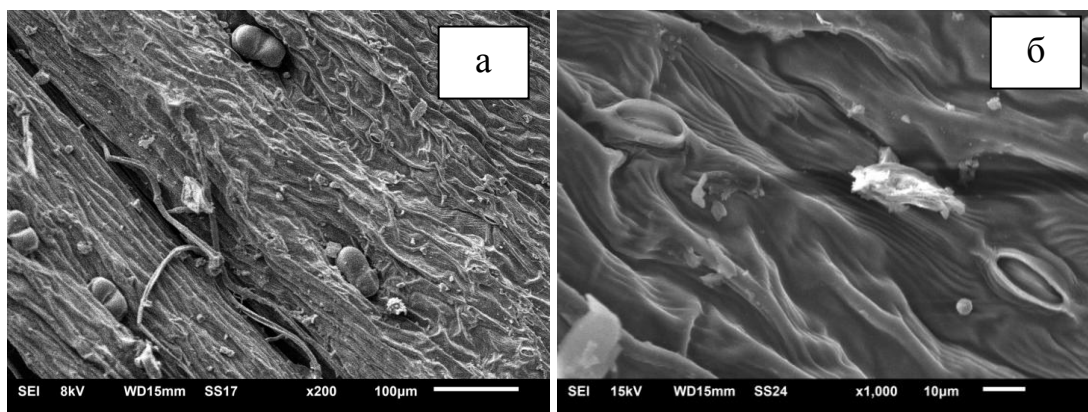


Рис. 4. Электронные микрофотографии листовых пластин образца №1:
а (×200); б (×1000)

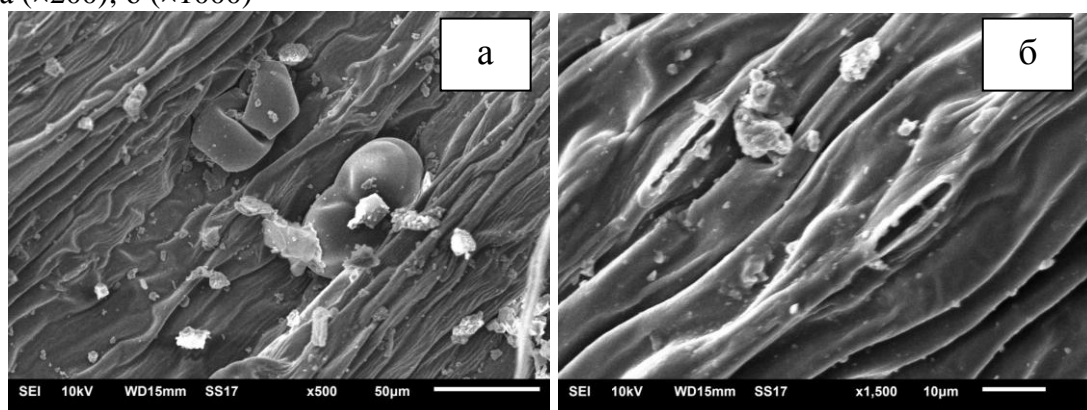


Рис. 5. Электронные микрофотографии листовых пластин образца №2:
а (×500); б (×1500)

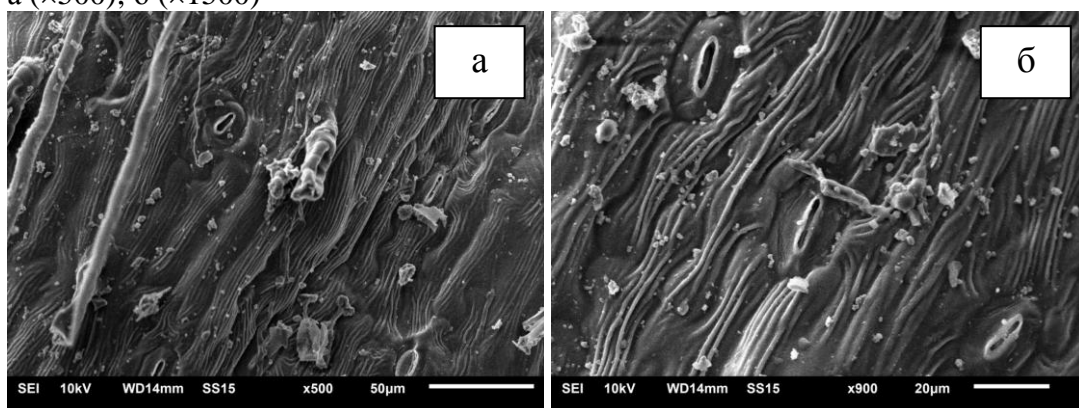


Рис. 6. Электронные микрофотографии листовых пластин образца №3:
а (×500); б (×900)

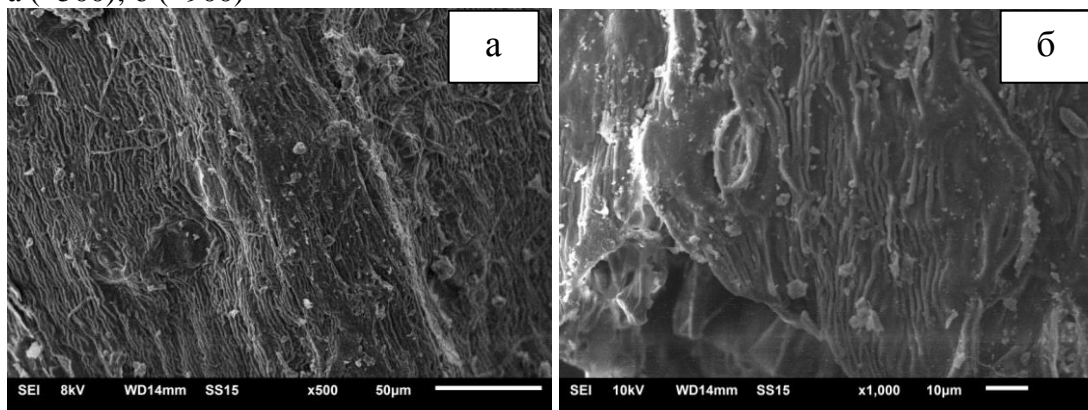


Рис. 7. Электронные микрофотографии листовых пластин образца №4:
а (×500); б (×1000)

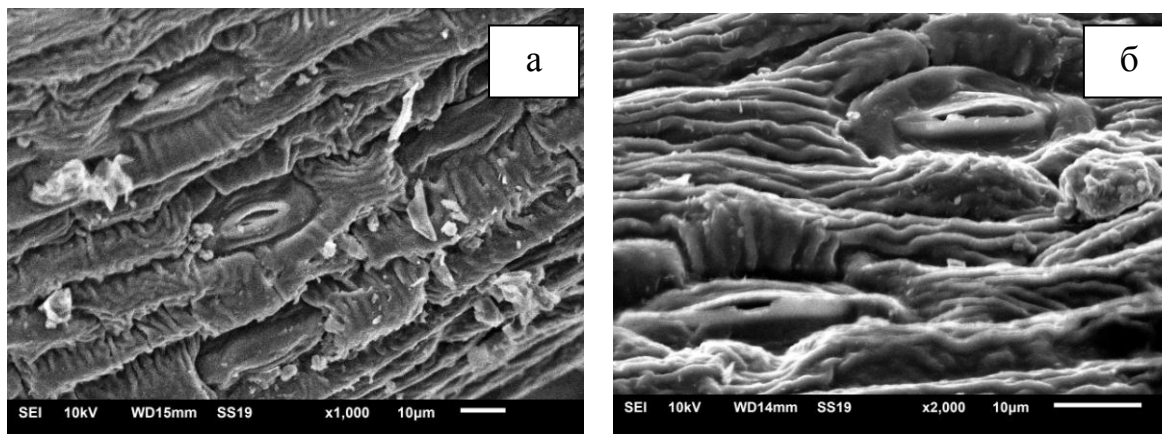


Рис. 7. Электронные микрофотографии листовых пластин образца №5:
а (×1000); б (×2000)

Таким образом, с помощью различных физико-химических методов (Фурье-ИК и УФ спектроскопии, атомно-абсорбционной спектрометрии и растровой электронной микроскопии) установлена способность тысячелистника обыкновенного активно реагировать на изменение экологической обстановки. Химический состав исследуемого растения оказался чувствителен к загрязняющим веществам, в особенности к воздействию ТЭЦ-1, ТЭЦ-3 и лакокрасочного завода. Количество биологически активных веществ, определенное в образцах, также зависит от места произрастания. Кроме того, установлено, что тысячелистник обыкновенный проявляет способность к аккумуляции тяжелых металлов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Запрометов М.Н. Биохимия катехинов. М., 1964.
2. Кузнецова М.А. Лекарственное растительное сырьё и препараты. М., 1987.
3. Лекарственное растительное сырьё. М., 1980. С. 143–148.
4. Смит А. Прикладная ИК спектроскопия. М., 1982. 93 с.
5. Сырьё и продукты пищевые. Атомно-абсорбционный метод определения токсичных элементов. ГОСТ 30178-96.
6. Сырьё и продукты пищевые. Подготовка проб. Минерализация для определения содержания токсичных элементов. ГОСТ 26929-94.
7. Ушанова В.М., Воронин В.М., Репях С.М. // Химия растительного сырья. 2001. № 3. С. 105–110.
8. Данилейко И.Р., Апыхтин Н.Н., Племенков В.В. // Вестник Балтийского федерального университета. 2012. Вып. 7. С. 33–37.
9. Schulz H., Baranska M. // Vibrational Spectroscopy. 2007. N43. P. 13–25.
10. Socrates G. Infrared characteristic group frequencies. Tables and Charts. London, 1994.
11. Оленева Ю.Г., Хижняк С.Д., П.М. Пахомов П.М. // Вестник ТвГУ. Сер. Химия. 2013. Вып. 16. С. 150–159.
12. Запрометов М.Н. // Биохимия. 1977. Т. 42. Вып. 1. С. 3–20.
13. Биохимия фенольных соединений / Под ред. Харборна Дж. М., 1968.
14. Половникова М.Г. // Дис. ... к.б.н. 2007. Нижн. Новгород.

III. СИНТЕЗ И ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

УДК 541.64:541.49:541.148

М.Я. Гойхман^{1,2}, Н.С. Гулий¹, И.В. Подешво¹, И.В. Гофман¹,
Г.А. Полоцкая¹, Н.Л. Лорецян¹, В.Е. Смирнова¹, А.В. Якиманский¹

¹Институт высокомолекулярных соединений РАН, г. Санкт–Петербург

²Санкт–Петербургский государственный университет

СИНТЕЗ ПОЛИМЕРОВ С ЗВЕНЬЯМИ 2,2'-БИХИНОЛИЛА В ОСНОВНОЙ ЦЕПИ И МЕТАЛЛ–ПОЛИМЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ С ОДНОВАЛЕНТНОЙ МЕДЬЮ НА ИХ ОСНОВЕ

Синтезирован новый реакционноспособный бифункциональный мономер для поликонденсации – дихлорангидрид 2,2'-бихинолил-7,7'-дикарбоновой кислоты, на основе которого получены новые бихинолилсодержащие полимеры – полиамидокислоты и полибензоксазинимиды, а также металл–полимерные комплексы с CuCl на их основе. Показано, что все синтезированные полимеры обладают высокими механическими свойствами (модуль упругости – до 3,34 ГПа, разрушающее напряжение при разрыве – до 164 МПа) и хорошей термостойкостью (температура начала разложения выше 190 °С). Изучены транспортные (мембранные) характеристики синтезированных полимеров. Показано, что при разделении смеси метанол–метил–трет–бутиловый эфир (добавка, повышающая октановое число бензина) значение индекса первапорационного разделения составляет 2335, что соответствует уровню лучших известных мембран.

Комплексы переходных металлов с полимерными лигандами привлекают большое внимание исследователей. Эти соединения могут применяться для изготовления высокоэффективных электрооптических устройств [1], фотохимических сенсоров [2], электрокаталитических систем [3–5], газоразделительных и первапорационных мембран [6–8]. Задачей настоящей работы являлся синтез термостойких функционализированных полимеров для получения на их основе металл–полимерных комплексов, обладающих перспективными в практическом отношении мембранными свойствами. Функционализация достигается за счёт введения в основную цепь сополимера звеньев, содержащих бихинолиловую группу, способную к образованию координационных связей с переходными металлами, в частности с солями одновалентной меди.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез промежуточных соединений и мономеров. Метилен–бис–антраниловая кислота была синтезирована в соответствии с методикой [9]. Бис–тримеллитимид–дикарбоновая кислота была синтезирована в соответствии с методикой [10]. 6–метилизатин был синтезирован в соответствии с методикой [11]. Синтез 7,7'-диметил–2,2'-бихинолил–4,4'-дикарбоновой кислоты осуществлен по методике [12]. ¹H NMR (DMSO–d₆) δ (ppm) 2.41 (s, 6H), 7.65 (d, 2H), 8.20 (s, 2H), 8.72 (d, 2H), 9.15 (s, 2H),

14.00 (s, 2H). Синтез 7,7'-диметил-2,2'-бихинолила осуществлен по методике [12]. ^1H NMR (DMSO-d₆) δ (ppm) 2.35 (s, 6H), 7.29 (d, 2H), 7.84 (d, 2H), 7.62 (s, 2H), 7.92 (s, 2H), 8.34 (s, 2H).

Синтез 7,7'-диформил-2,2'-бихинолила. В одnogорлую колбу поместили 1,5 г (0.005 моль) 7,7'-диметил-2,2'-бихинолила, 0,425 г (0,003 моль) диоксида селена, 4мл сульфолана. Колбу нагрели до температуры 205°C за 40 минут, после чего продолжили нагревание при этой температуре в течение 2ч. После охлаждения выпал серый осадок, который высадили в воду, отфильтровали, высушили и перекристаллизовали из 270мл диметилформаида. Выход 1,4 г, 93%. Спектр ЯМР ^{13}C (твёрдая фаза, δ , м.д.): 119.9–135.48 ($\text{C}_{\text{аром}}$ 2–7); 145.92 ($\text{C}_{\text{аром}}\text{-N}$ 9); 154.49 ($\text{C}_{\text{аром}}\text{-N}$ 7); 193.72 (СОН 8).

Синтез 2,2'-бихинолил-7,7'-дикарбоновой кислоты. В стакан, емкостью 250 мл, снабженный магнитной мешалкой и термометром, поместили 1,4 г (0,004 моль) 7,7'-диформил-2,2'-бихинолила, 150 мл муравьиной кислоты и перемешивали до полного растворения осадка. С помощью ледяной бани охладили реакционную массу до 0 °С, после чего по каплям, добавили 8 мл (0,07 моль) 30% раствора перекиси водорода, перемешивали при охлаждении 3 ч, после чего раствор был перенесен в холодильник (температура 5°C) и оставлен на сутки. Выпавший осадок (кристаллы желтого цвета) отфильтровали, промыли водой, этанолом, высушили. Выход 1,34 г, 96 %. Спектр ЯМР ^{13}C (твёрдая фаза, δ , м.д.): 120.18–136.37 ($\text{C}_{\text{аром}}$ 2–7); 145.59 ($\text{C}_{\text{аром}}\text{-N}$ 9); 154.26 ($\text{C}_{\text{аром}}\text{-N}$ 7); 173.43 (СООН).

Синтез дихлорангидрида 2,2'-бихинолил-7,7'-дикарбоновой кислоты [2]. ^1H NMR (DMSO-d₆) δ (ppm) 8.81(s, 2H), 8.96 (d, 2H), 8.16 (d, 2H), 8.23 (d, 2H), 8.76 (d, 2H).

Синтез полимеров [2]. ^1H ЯМР, ДМФА-d₇, м.д.(7,22 дублет, 7.57 дублет, 8,54 синглет – метилен-бисантраниловый фрагмент, 7,33 и 7,67 – АХ-система – дифенилоксидный фрагмент, 8,79 дублет, 8,45 дублет – фталиимидный фрагмент, 9,36 синглет □ азотсодержащий цикл бихинолилового фрагмента, 9,19 дублет, 8,34 дублет – бензольное кольцо бихинолилового фрагмента).

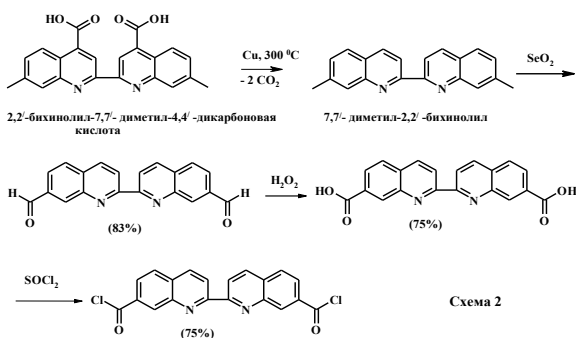
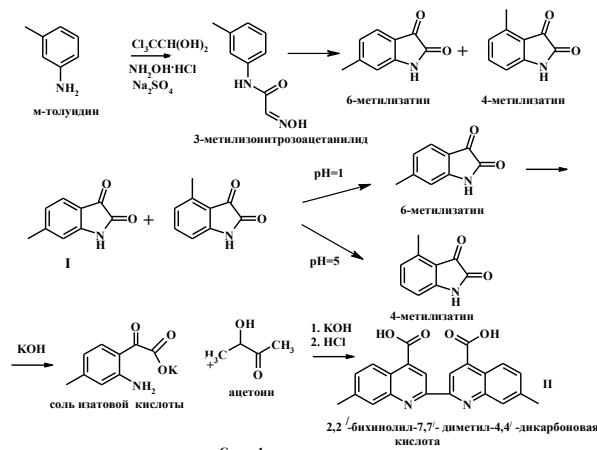
Синтез металл-полимерных комплексов на основе Си(I) [2]. Синтез полибензоксазиномидов (ПБОИ) [2]. В ИК-спектрах полимера присутствуют характеристические полосы поглощения имидных циклов (1380см⁻¹ – карбонил имидного цикла) и бензоксазиновых циклов (1760 см⁻¹ – группа –СО–О–, 1620см⁻¹ – группа –С=О, 1650см⁻¹ – группа –С=N– бензоксазинового цикла).

Исследование физических свойств. Испытания проводились на универсальной установке для механических испытаний UTS 10 (фирма «UTStestsysteme», Германия). Скорость растяжения 10 мм/мин. Измерение

характеристической вязкости $[\eta]$ проводили на вискозиметре Уббелодде. Спектры ^1H ЯМР снимали на спектрофотометре «Брукер АС–200» при комнатной температуре для 10%-х растворов в диметилсульфоксиде (ДМСО d_6). Спектры поглощения измеряли на спектрофотометре «Perkin–Elmer» в области 400–1200 нм. Первапорационные свойства были исследованы на лабораторной установке с эффективной площадью мембраны 14.8 см^2 , давление 10^{-2} мм. рт. ст. Температуры фазовых переходов определяли с помощью дифференциального сканирующего калориметра DSC 204 F1 Phoenix, термостойкость определяли на приборе TG 209 F1 Iris при скорости нагрева $10^\circ\text{C}/\text{мин}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Выбор в качестве бихинолилсодержащего мономера 2,2'-бихинолил-7,7'-дикарбоновой кислоты обусловлен тем, что синтезированные ранее полимеры на основе 2,2'-бихинолил-4,4'-дикарбоновой кислоты хорошо зарекомендовали себя в качестве первапорационных и газоразделительных мембран. Однако из литературы известно, что для повышения мембранных характеристик в некоторых случаях желательно иметь полимер с повышенной жесткостью полимерной цепи. Жесткость цепи полимеров, содержащих фрагменты 2,2'-бихинолил-4,4'-дикарбоновой кислоты недостаточна, поскольку наличие карбоксильных групп в положениях 4,4' дает возможность для образования новых конформаций при повороте вокруг простой связи, соединяющей два бихинолиловых цикла. Полимерные молекулы, содержащие фрагменты 2,2'-бихинолил-7,7'-дикарбоновой кислоты лишены этого недостатка, поскольку указанное расположение карбоксильных групп приводит к тому, что молекула полимера представляет собой структуру, близкую к жесткому стержню и не способную менять конформацию.

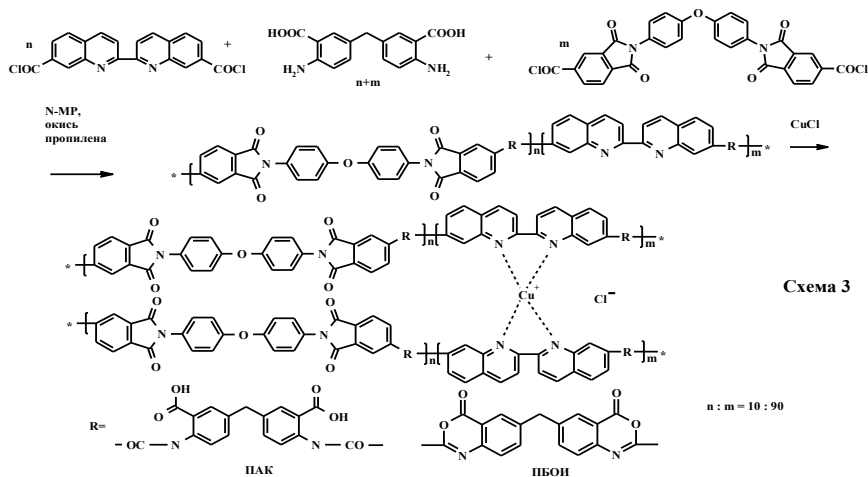


Таким образом, на начальном этапе работы стояла задача получения реакционноспособного бифункционального мономера для поликонденсации, содержащего бихинолиловую группу и 2,2'-бихинолил-7,7'-дикарбоновую кислоту. Эта задача была решена с помощью

окисления соответствующего диметилпроизводного 2,2'-бихинолила (схемы 1, 2).

Полимеры, представленные в работе, были получены методом низкотемпературной поликонденсации, поскольку именно этот метод позволяет синтезировать гетероциклоцепные полимеры, обладающие высокой молекулярной массой, пленки которых демонстрируют высокие механические свойства.

Ниже представлена общая схема 3 получения форполимера полиамидокислоты (ПАК) бихинолиловыми звеньями в основной цепи.



Результаты

исследования

деформационно-прочностных свойств пленок, синтезированных полимеров □ исходной ПАК, комплексов ПАК-Cu(I) и продуктов их термической циклизации ПБОИ-Cu(I), а также значения характеристической вязкости ПАК и ее комплекса в N-МП представлены в табл. 1.

Таблица 1. Деформационно-прочностные свойства синтезированных полимеров и характеристическая вязкость полиамидокислот

Полимер	Свойства				
	$[\eta]$, дл/г	E , ГПа	σ_{II} , МПа	σ_p , МПа	ϵ_p , %
ПАК	1,84	2.76 ± 0.12	97 ± 5	104 ± 2	72 ± 4
ПАК-Cu	3,57	2.92 ± 0.10	110 ± 4	98 ± 2	44 ± 3
ПБОИ	—	$3,21 \pm 0,15$	115 ± 2	99 ± 2	46 ± 2
ПБОИ-Cu(I)	—	3.34 ± 0.15	167 ± 4	164 ± 3	26 ± 3

*Характеристическую вязкость ПБОИ определить не удалось ввиду нерастворимости последних.

Следует отметить, что все полученные полимеры обладают высокими механическими свойствами. Как видно из таблицы, повышенные значения характеристической вязкости и уменьшение относительного удлинения в случае МПК указывают на образование сшитых структур.

Термические свойства синтезированных ПАК, ПБОИ и металл-полимерных комплексов на их основе были исследованы с помощью методов термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии. Полученные результаты представлены в табл. 2. Как видно

из таблицы, синтезированная ПАК и ее комплекс с CuCl характеризуются интенсивной потерей массы в интервале температур 191–264 °С. Это связано не только с термической деструкцией полимерных цепей, но и с протекающими при этих температурах процессами циклизации ПАК в ПБОИ, которые сопровождаются выделением воды. Теплостойкость ПБОИ закономерно превышает теплостойкость полиамидокислот.

Таблица 2. Индексы термостойкости, остаточная масса и температуры стеклования синтезированных полимеров

Полимер	τ_1	τ_5	τ_{10}	$T_c, ^\circ\text{C}$	Остаточная масса %
ПАК	191	210	261	170	45.58
ПАК–Cu(I)	193	215	264	242	52.57
ПБОИ	289	415	497	310	88.23
ПБОИ–Cu(I)	293	417	500	335	89.97

Температуры стеклования синтезированных полимеров, измеренные методом ДСК, подтверждают наше предположение о том, что при формировании МПК в системе образуется псевдосшитая структура. Об этом свидетельствует значительное (примерно на 70 °С) повышение температуры стеклования ПАК–Cu(I) по сравнению с исходным ПАК. В случае циклизированных полимеров ПБОИ и ПБОИ–Cu(I) разница в температурах стеклования не столь заметна вследствие общего повышения жесткости полимерной цепи.

В первапорационных экспериментах в качестве объекта исследования была выбрана смесь «метил–*трет*–бутиловый эфир (МТБЭ) – метанол», поскольку МТБЭ является добавкой, повышающей октановое

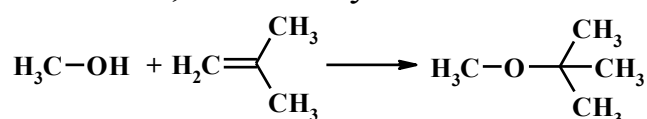


Схема 4

число бензина. В основном МТБЭ получают реакцией взаимодействия метанола с изобутиленом (схема 4) в присутствии катализатора,

причем для полноты превращения используют избыток (до 20%) метанола. Пervaпорационные эксперименты были проведены с использованием пленки образца ПАК–Cu(I) в диапазоне концентраций 10 – 30 масс. % метанола в исходной смеси с МТБЭ.

На рис. 1 представлена зависимость содержания метанола в пермеате или газообразной фазе от содержания метанола в исходной смеси в процессе первапорации, а также приведена кривая равновесия жидкость–пар для системы метанол–МТБЭ.

Видно, что в состоянии естественного равновесия пар обогащен более летучим компонентом МТБЭ. При первапорации через мембрану при всех составах исходной смеси проникает пермеат, сильно обогащенный метанолом.

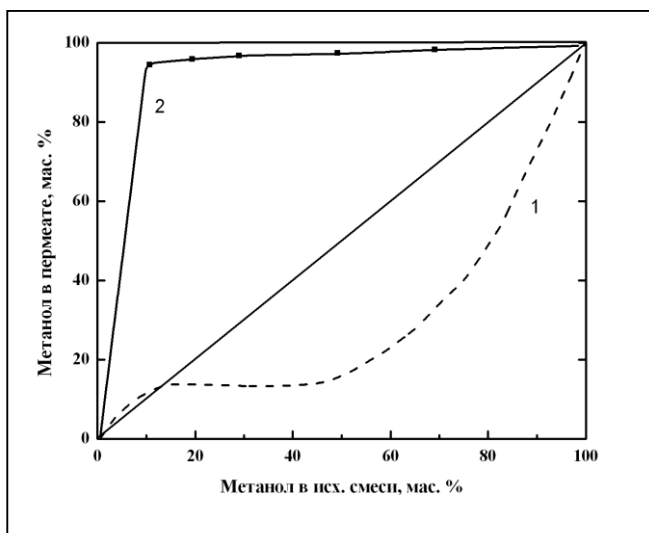


Рис. 1. Зависимость концентрации метанола в пермеате от концентрации метанола в исходной смеси при первапарации с использованием пленки ПАК–Cu(I), 50°С

Процесс разделение азеотропной смеси, содержащий 14,3 мас. % метанола, характеризуется фактором разделения $\alpha_{\text{метанол/МТБЭ}} = 140$ и проницаемостью $16,8 \text{ г/м}^2 \text{ час}$. Рассчитанное значение индекса первапорационного разделения составляет 2335, что соответствует уровню лучших известных мембран [13–16].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yang S.-H., Tai C., Sun I.-W. // J. Mater. Chem. 2004. V. 14. P. 947.
2. Сид Дж. В., Этвуд Дж. Л. Супрамолекулярная химия: в 2 т. М., 2007.
3. Гойхман М.Я., Подешво И.В., Магдесиева Т.В., Никитин О.М., Бутин К.П., Якиманский А.В., Кудрявцев В.В. // Высокомолек. соед. 2006. Т. 48А, № 4. С. 580.
4. Магдесиева Т.В., Долганов А.В., Полещук П.М., Гойхман М.Я., Подешво И.В., Кудрявцев В.В. // Известия РАН. Сер. химическая. 2007. № 7. С. 1331.
5. Polotskaya G.A., Goikhman M.Ya., Podeshvo I.V., Polotsky A.E., Cherkasov A.N. // Desalination. 2006. V. 200, № 1–3. P. 400.
6. Polotskaya G., Goikhman M., Podeshvo I., Kudryavtsev V., Pientka Z., Brozova L., Bleha M. // Polymer. 2005. V. 46. P. 3730.
7. Polotskaya G.A., Kuznetsov Yu.P., Goikhman M.Ya., Podeshvo I.V., Maricheva T.A., Kudryavtsev V.V. // Journal of Applied Polymer Sciences. 2003. V.89. № 9. P. 2361.
8. Гойхман М.Я., Гофман И.В., Подешво И.В., Александрова Е.Л., Поздняков А.О., Кудрявцев В.В. // Высокомолек. соед. 2003. Т. 45А, № 7. С.1045.
9. Коршак, В.В. Мономеры для поликонденсации. М., 1976. С. 596.
10. Гойхман М.Я., Гофман И.В., Тихонова Л.Ю., Михайлова М.В., Кудрявцев В.В., Лайус Л.А. // Высокомолек. соед. 1997. Т. 39, № 2. С. 197.
11. Jrimshaw J., Begley W.J. // Synthesis. 1974. P. 496.
12. Гершунс А.Л., Павлюк А.А. // Украинский химический журнал. 1964. Т. 30, № 10. С. 1086.
13. Yang J.S., Kim H.J., Jo W.H.; Kang Y.S. // Polymer. 1998. V. 39. P. 1381.
14. Huang, R.Y.M, Moon G.Y., Pal R. // J. Membr. Sci. 2001. V. 184. P. 1.
15. Park H.C., Ramaker N.E., Mulder M.H.V., Smolders C.A. // Sep. Sci. Technol. 1995. V. 30. P. 419.
16. Kim S.-G., Lim G.-T., Jegal J., Lee K.-H. // J. Membrane Sci. 2000. V. 174, № 1. P. 1.

УДК 541.64: 547.78+541(49+64)

Т.Н. Некрасова, В.Д. Паутов, Т.Д. Ананьева, Р.Т. Иманбаев, Р.Ю. Смыслов,
А.В. Теньковцев

Институт высокомолекулярных соединений РАН, г. Санкт-Петербург

РЕЛАКСАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ЗВЕЗДООБРАЗНЫХ КАЛИКСАРЕН СОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРОВ В РАСТВОРАХ

Синтезирован люминесцентно меченый звездообразный полимер с центральным трет-бутилкаликс[8]ареновым звеном и лучами поли(N-изобутироилэтиленимин)- ω -пиперазина. Методом поляризованной люминесценции определены наносекундные времена релаксации, характеризующие подвижность макромолекул, в растворителях различной природы. Показано, что в водных растворах макромолекулы образуют агрегаты, состоящие примерно из 5 макромолекул, в то время как в метаноле полимер не ассоциирует. Существенную роль в стабилизации агрегатов играют гидрофобные взаимодействия трет-бутильных группировок, ароматических ядер и полиэтиленовых фрагментов.

Звездообразные полимеры с центральным ядром окта-трет-бутилкаликс[8]арена и поли-2-оксазолиновыми лучами способны избирательно связывать органические молекулы и неорганические ионы, в том числе ионы одновалентных металлов [1; 2], одновременно они обладают НКТР в водных растворах (в области 40°C). Интенсивные исследования в этой области создают основы для создания нового поколения полимерных материалов для применения в таких областях, как медицина, биотехнология и т.д. Амфифильные звездообразные полимеры способны образовывать в растворе и блочном состоянии надмолекулярные структуры различной морфологии, включая сферы, цилиндры, везикулы и более сложные надмолекулярные ансамбли [3]. Эти структуры могут как формироваться на уровне одной макромолекулы, так и представлять собой агрегаты постоянного или переменного состава, состоящие из нескольких макромолекул. Включение в амфифильные сополимеры рН или термочувствительных блоков расширяет возможности их применения [4; 5].

Структурообразование в растворах амфифильных сополимеров (стат-, блок-, графт-сополимеров, полимерных щеток, дендримеров, звездообразных сополимеров) изучается различными методами (гидродинамическими, оптическим и др.). Однако гораздо меньше внимания уделяется изучению релаксационных свойств образующихся сложных надмолекулярных структур.

В настоящей работе методом поляризованной люминесценции (ПЛ) проведено изучение структурно-динамических характеристик макромолекул звездообразного полимера с центральным окта-бутилкаликс[8]ареновым звеном и лучами поли(N-изобутироилэтиленимин)- ω -пиперазина в растворе. Для проведения исследований был синтезирован люминесцирующий полимер, содержащий на конце луча метку антраценовой структуры.

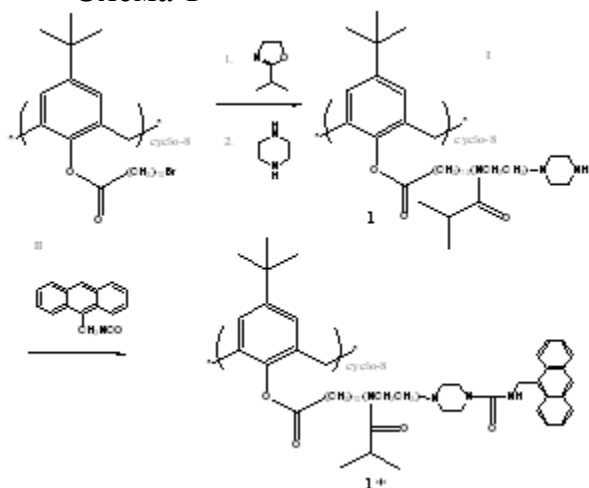
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез звездообразного полимера с центральным трет-бутилкаликс[8]ареновым звеном и лучами поли(N-изобутироилэтиленимин)- ω -пиперазина (схема 1, реакция I) описан в [2; 6].

Синтез люминесцентно меченого полимера **1*** (Схема 1, реакция II).

К раствору 100 мг полимера **1** в 0,8 мл ДМАА добавляли при перемешивании 0,2 мл ДМАА, содержащего 1 мг 9-антрилметилизоцианата [7]. Полученный раствор нагревали при 45°C в течение 3 часов. Затем основное количество ДМАА удаляли в вакууме при той же температуре, к вязкой массе добавляли 4 мл этанола. Полученный раствор очищали от антраценсодержащих примесей диализом, используя в качестве диализата смесь этанол–вода, содержащую 20–30 % объемн. воды. Диализат меняли несколько раз до исчезновения им поглощения в области 350–400 нм, характерной для 9-алкилантраценов. Полимер выделяли из раствора испарением растворителей при комнатной температуре. Полученную полимерную пленку растворяли в бензоле, водный азеотроп отгоняли в вакууме, раствор замораживали и лиофилизовали. Содержание люминесцирующих меток (ЛМ) определяли методом УФ-спектроскопии, используя водный раствор полимера и значение $\epsilon_{372\text{нм}} = 8300 \text{ л / моль см}$ [8]. Оно составило: одна ЛМ на ~6 молекул полимера, т.е. одна ЛМ на 48 лучей.

Схема 1



Методика определения времен релаксации

Измерения поляризации люминесценции растворов полимера **1*** проводили на установке, описанной в работе [9], совмещенной с персональным компьютером для автоматической регистрации и обработки экспериментальных данных.

Наносекундные времена релаксации $\tau_{\text{ВМП}}$, характеризующие внутримолекулярную подвижность (ВМП) полимерных цепей, определяли исходя из соотношения

$$\tau_{\text{ВМП}} = (1/P'_0 + 1/3) \cdot 3\tau_{\text{фл}} / (1/P - 1/P'_0), \quad (1)$$

где $1/P'_0$ – параметр, связанный с амплитудой высокочастотных движений люминесцирующей метки, который получали экстраполяцией линейного участка зависимости $1/P(T/\eta)$ к $T/\eta = 0$ (T – температура раствора, η – вязкость растворителя). Величину T/η варьировали за счет изменения вязкости растворителя добавлением вязкой компоненты (вода–сахароза или метанол–глицерин); $\tau_{\text{фл}}$ – время жизни возбужденного состояния люминесцирующей метки измеряли в импульсном режиме на люминесцентном спектрофотометре LS-100 (фирма РТИ, Канада). Концентрация полимера $c_{\text{пол}}$ в растворе не превышала 0,05–0,1 масс. %.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно условиям синтеза **1*** (схема 1, реакция II) в исследуемой системе ЛМ находится на конце луча и на 6 макромолекул приходится 1 ЛМ. Это исключает взаимодействие ЛМ между собой внутри одной макромолекулы, что могло бы привести к побочным фотофизическим процессам таким, как миграция энергии электронного возбуждения и эксимерообразование [10].

На рис. 1 приведена зависимость обратной величины поляризации люминесценции $1/P$ водного раствора люминесцентно меченого звездообразного полимера с центральным трет-бутилкаликс[8]ареновым звеном и лучами поли(N-изобутироилэтиленимин)- ω -пиперазина при изменении вязкости растворителя добавлением сахарозы.

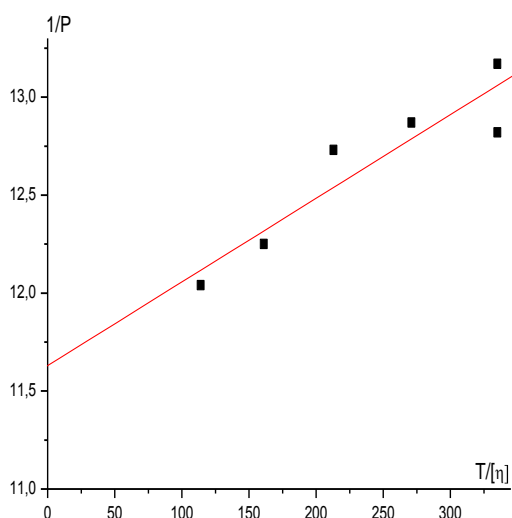


Рис. 1 Зависимость $1/P$ водного раствора сополимера от вязкости растворителя вода-сахароза при 25°C

Времена релаксации, характеризующие подвижность 1^* в воде, и параметры, используемые для их определения, приведены в табл. 1. Обращает на себя внимание высокое значение времени релаксации $\tau_{\text{набл}} = 190$ нс, которое почти на 2 порядка превышает значения $\tau_{\text{конц}}$, характерные для гибких макромолекул с ЛМ на конце цепи (3–5 нс), и значительно превышает время релаксации, характеризующее вращательную подвижность индивидуальной молекулы 1^* как целого [11; 12].

Время релаксации, характеризующее вращение макромолекулы как целого в растворе, можно оценить согласно уравнению(3):

$$\tau_{\text{цел}} = 1,2[\eta]\eta M/RT \quad (2),$$

где $[\eta]$ – характеристическая вязкость раствора макромолекул исследуемого сополимера ($[\eta] = 4 \text{ см}^3/\text{г}$), η – вязкость растворителя (Пз), M – молекулярная масса, R – газовая постоянная ($8,316 \times 10^7$), T – температура ($^{\circ}\text{K}$).

Табл. 1. Времена релаксации, характеризующие подвижность 1^* в воде и метаноле, и параметры, используемые для их определения

Параметр	Численное значение параметра	
	вода	метанол
$1/P_0'$	11,6	24
$\tau_{\text{фл}}, \text{нс}$	7,2	3,9
$\tau_{\text{набл}}, \text{нс}$	190	2
$\tau_{\text{конц}}, \text{нс}$		3,2
$\tau_{\text{цел}}, \text{нс}$	37	

Рассчитанное значение составляет $\tau_{\text{цел}} = 37$ нс. Полученные из зависимости $1/P(T/\eta)$ (рис. 1) значения времен релаксации $\tau_{\text{набл}} = 190$ нс в воде указывают на присутствие агрегатов, состоящих как минимум из 5 макромолекул, формирование которых определяется как внутри-, так и межмолекулярными взаимодействиями между фрагментами 1^* (гидрофобными, ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями между трет-бутильными, метиленовыми группами и ядрами), что близко к числу агрегации сополимера 1 , полученному методом светорассеяния [13]. Низкое значение параметра $1/P_0' = 11.6$ (обычно для неструктурированных макромолекул в воде $1/P_0'$

=14–24), характеризующего амплитуду высокочастотных движений люминесцирующей метки, указывает на включение конца цепи в образующуюся структуру [14]. Так как метка вовлечена в формирование агрегата, то можно считать, что ее подвижность не дает заметного вклада во вращательную подвижность.

Иная ситуация наблюдается в метаноле, где отсутствуют гидрофобные взаимодействия. Высокое значение параметра $1/P_0' = 24$ и низкие значения наблюдаемых времен релаксации $\tau_{\text{набл.}} = 2$ нс отражают подвижность конца цепи, содержащего люминесцирующую метку.

Таким образом, методом поляризованной люминесценции исследованы структурно–динамические характеристики молекул звездообразного полимера с центральным трет–бутилкаликс[8]ареновым звеном и лучами поли(N–изобутироилэтиленимин)– ω –пиперазина в растворе. Установлено, что в водных растворах они образуют мицеллы, состоящие из 5 молекул, корона которых образована лучами поли(N–изобутироилэтиленимин)– ω –пиперазина. В метаноле полимер представляет собой индивидуальные макромолекулы и наблюдаемые времена релаксации отражают подвижность конца цепи, содержащего люминесцирующую метку.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tenkovtsev A.V., Dudkina M.M., Aseev V., Tenhu H., Scherbinskay L.I. // *Polymer*. 2010. V. 51. P. 3108
2. Теньковцев А.В., Трофимов А.Е., Щербинская Л.И. // *Высокомолек. соед. Б*. 2012. Т. 54, № 3. с. 471.
3. Mai Y, Eisenberg A. // *Chem. Soc. Rev.* 2012. V. 41. № 18. P. 59–69
4. Moughton A.O., Hillmyer M.A., Lodge T. // *Macromolecules*. 2012. V. 45. № 2. P. 2
5. D.V. Pergushov, I.A. Babin, F.A. Plamper, A.B. Zevin, A.H.E. Muller // *Langmuir*. 2008. V. 24. P. 6414.
6. Witte H., Seeliger W. // *Lieb. Ann.* 1974. № 6. P. 996.
- 7 Краковяк М.Г., Лущик В.Б., Сычева Е.А., Ануфриева Е.В. // *Высокомолек. Соед. Б*. 1986. Т. 28. С. 289.
8. Краковяк М.Г., Ананьева Т.Д., Ануфриева Е.В., Паутов В.Д. // *Молекулярная биология*. 1999. Т. 33. № 5. С. 1.
9. Ануфриева Е.В. // *Современные физические методы исследования полимеров / Под ред. Г.Л. Слонимского. М.: Химия, 1982. 251 с.*
10. Ануфриева Е.В., Краковяк М.Г., Паутов В.Д., Ананьева Т.Д. // *Молекулярная биология*. 1999. Т. 33. № 2. С. 223.
11. Anufrieva E.V., Gotlib Yu.Ya. // *Adv. Polym. Sci.* 1981. V. 40. P. 1.
12. Anufrieva E.V. // *Pure and Appl. Chem.* 1982. V. 54. № 2. P. 533.
13. Filippov A.P.; Amirova A.I., Dudkina M.M., Tenkovtsev A.V. // *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*, DOI: 10.1080/1023666X.2013.836925B. Т. 54. № 3. С. 471.
14. Паутов В.Д. // *Дис. ... д–ра физ–мат. наук. СПб.* 1992.

УДК 541(515+64)

М. А. Симонова¹, О. Г. Замышляева², А. А. Симонова³, А. П. Филиппов¹,
Ю. Д. Семчиков²

¹ Институт высокомолекулярных соединений РАН, г. Санкт–Петербург

² Нижегородский государственный университет, г. Нижний Новгород

³ Санкт–Петербургский государственный технологический университет растительных полимеров, г. Санкт–Петербург

СВОЙСТВА ГИБРИДНЫХ ЛИНЕЙНО–ДЕНДРИТНЫХ БЛОК–СОПОЛИМЕРОВ ЛИНЕЙНОГО ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА СО СВЕРХРАЗВЕТВЛЕННЫМ ПОЛИФЕНИЛЕНГЕРМАНОМ

Методами статического и динамического рассеяния света и вискозиметрии исследовано поведение в разбавленных растворах в хлороформе линейно–дендритных блок–сополимеров полиметилметакрилата с полифениленгерманом. Изученные образцы различаются по молекулярной массе линейного компонента (полиметилметакрилата). Установлено, что макромолекулы гибридных блок–сополимеров имеют в растворе компактную и симметричную структуры.

В настоящее время синтезируются и активно исследуются полимеры сложной архитектуры, такие, как дендримеры, сверхразветвленные полимеры и молекулярные щетки. Особое место в этом ряду занимают линейно–дендритные блок–сополимеры. Главной особенностью строения их макромолекул, определяющей их свойства, является наличие компонентов, различающихся как по химической структуре, так и по архитектуре. В растворах дифильность блоков по отношению к растворителю может приводить к самоорганизации на молекулярном уровне или образованию надмолекулярных структур. Изменяя параметры топологии компонентов, их размеры и последовательность чередования, можно направленно варьировать характеристики макромолекул блок–сополимеров и свойства полимерного материала.

Гибридные линейно–дендритные сополимеры, содержащие в своем составе фторированные блоки, представляют практический интерес. Введение фторсодержащих групп в макромолекулы изменяет такие физические характеристики как поверхностная энергия, коэффициент трения и температура стеклования. Модификация фтором повышает избирательность полимера к действию растворителей и приводит к изменению конформационных и гидродинамических характеристик.

Большое количество работ посвящено исследованию процессов самоорганизации в растворах линейно–дендритных сополимеров [1; 2], в то время как вопрос о конформации изолированных гибридных макромолекул остается в значительной степени открытым. В работе [3] изучены конформационные и гидродинамические свойства линейно–дендритных блок–сополимеров (ПС–ПФГ) полистирола (ПС) со сверхразветвленным полифениленгерманом (ПФГ). Для сравнения были

исследованы ПС, функционализированные по концам цепи фенилгермилльными группами. Показано, что для функционализированных ПС реализуется конформация клубка, типичная для линейных полимеров в хорошем растворителе. Макромолекулы гибридных ПС–ПФГ имеют в растворах более компактную и симметричную форму, а также более высокую внутримолекулярную плотность.

В настоящей работе изучены молекулярно–дисперсные растворы гибридных линейно–дендритных блок–сополимеров (ПММА–ПФГ) линейного полиметилметакрилата (ПММА) со сверхразветвленным ПФГ с целью анализа гидродинамического поведения и структурно–конформационных свойств макромолекул ПММА–ПФГ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения ПММА–ПФГ использованы преполимеры – ПММА, функционализированные по концам цепи *трис*–(пентафторфенил)германом. Образцы преполимеров синтезированы при разной концентрации x соединения $\text{GeH}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ в реакционной смеси. Соответственно они различались по ММ. Сополиконденсацию функционализированных ПММА с $\text{GeH}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ проводили в МЭК при 25°C в атмосфере аргона. Подробно синтез ПММА–ПФГ и преполимеров описан в [4]. Использованный метод синтеза приводит к тому, что формируются макромолекулы, функционализированные по одному (структура «головастик») или по двум концам цепи (структура «гантель»). Для всех образцов ПММА–ПФГ доля этих структур составила 67 и 33 % соответственно [4]. Условия сополиконденсации для всех гибридных образцов одинаковы, что позволяет предположить, что наращивается примерно одинаковое количество мономерных звеньев ПФГ в каждом разветвленном блоке [4].

Статическое и динамическое рассеяние света изучали на установке Photocor (ООО «АНТЕК–97», Россия) с He–Ne–лазером Spectra–Physics в качестве источника света (длина волны $\lambda_0 = 632.8$ нм, мощность ~ 10 мВ). Корреляционную функцию интенсивности рассеянного света получали с помощью коррелятора Photocor–FC с числом каналов 288. Анализ автокорреляционной функции флуктуации интенсивности рассеяния проводили методом кумулянтов и регуляризации. Измерения проводили при углах рассеяния (θ), находящихся в интервале от 45° до 135° . Калибровку проводили по толуолу, для которого Релеевское отношение равно $10.8 \times 10^{-6} \text{ см}^{-1}$. Асимметрия рассеянного света отсутствовала даже для самых высокомолекулярных образцов, а средневесовые молекулярные массы M_w определяли по методу Дебая [5; 6].

Характеристическую вязкость $[\eta]$ измеряли в капиллярном вискозиметре Оствальда с временем течения растворителя $t_0 = 67.4$ с.

Исследования проводились в хлороформе (плотность $\rho_0 = 1.489$ г/см³, динамическая вязкость $\eta_0 = 0.57$ сПз, показатель преломления $n_0 = 1.446$), который является по термодинамическому качеству хорошим для ПММА [7] и Θ -растворителем для разветвленного блока ПФГ [8; 9]. Такой выбор растворителя обеспечил получение молекулярно-дисперсных растворов и соответственно позволил определить гидродинамические и конформационные характеристики макромолекул блок-сополимеров.

Эксперименты проводились при температуре 21°C. Все исследуемые растворы и растворитель фильтровали через мембранные фильтры ("Millipore", США–Франция) с диаметром пор 0.45 мкм.

Полученные характеристики исследованных ПММА–ПФГ представлены в таблице.

Молекулярно-массовые и гидродинамические характеристики исследованных гибридных блок-сополимеров ПММА–ПФГ в хлороформе

Полимер	x , моль/л	$[\eta]$, см ³ /г	k'	$M_w \times 10^{-3}$	$A_2 \times 10^4$, см ³ ×моль×г ⁻²	R_h , нм
ПММА–ПФГ–1	0.009	81	0.5	265	3.5	4.7
ПММА–ПФГ–2	0.008	85	0.3	260	5.5	5.5
ПММА–ПФГ–3	0.01	70	0.5	180	1.4	4.9
ПММА–ПФГ–4	0.02	45	0.4	160	3.8	6.4

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Методом динамического светорассеяния для всех растворов изученных полимеров ПММА–ПФГ в хлороформе зафиксирована только одна мода. Следовательно, можно заключить, что во всех случаях образуются истинные молекулярные растворы.

Для растворов всех образцов получены достаточно высокие положительные значения второго вириального коэффициента A_2 , что свидетельствует о хорошем термодинамическом качестве хлороформа для ПММА–ПФГ. Отметим, что значения констант Хаггинса близки к таковым для линейных полимеров в термодинамически хороших растворителях [5].

На рис. 1 значения характеристической вязкости $[\eta]$ образцов ПММА–ПФГ отложены в зависимости от молекулярной массы (ММ). Там же приведены зависимости $[\eta]$ от ММ для сверхразветвленного ПФГ [9] и линейного ПММА в хлороформе. Последняя построена по соотношению

$[\eta] \sim M^{0.80}$, полученному путем усреднения зависимостей Марка–Куна–Хаувинка для ПММА [7] с ММ, лежащими в интервале значений ММ исследованных нами гибридных блок–сополимеров.

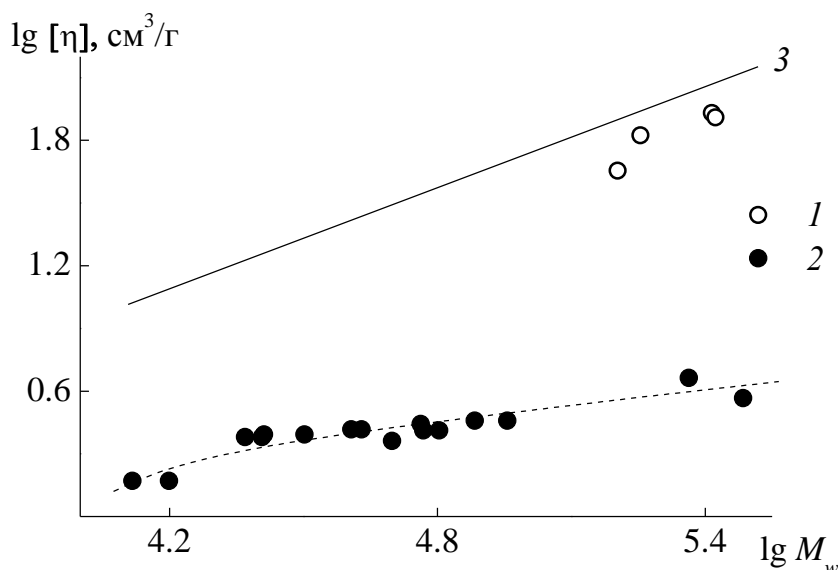


Рис. 1. Значения $[\eta]$ для ПММА–ПФГ в зависимости от M_w (1) и зависимости Марка–Куна–Хаувинка для сверхразветвленного ПФГ (2) [9] и линейного ПММА (3)

Как видно на рис. 1, значения характеристической вязкости растворов ПММА–ПФГ лежат ниже зависимости Марка–Куна–Хаувинка для линейного ПММА. Это свидетельствует о том, что макромолекулы гибридных блок–сополимеров ПММА–ПФГ имеют в растворах более компактную и плотную структуру по сравнению с линейным полимером. Обсуждаемое изменение $[\eta]$ менее существенно, чем при переходе от сверхразветвленных ПФГ к линейно–дендритным ПММА–ПФГ: экспериментальные точки для блок–сополимеров лежат гораздо ближе к прямой для ПММА, чем к зависимости Марка–Куна–Хаувинка для ПФГ. Это говорит о важной роли линейного компонента в формировании гидродинамических и конформационных свойств линейно–дендритных сополимеров.

Гидродинамические размеры макромолекул ПММА–ПФГ в пределах погрешности практически совпадают с величинами R_h , которые можно ожидать для линейных цепей ПММА в хлороформе (рис. 2). Интересно отметить, что для сверхразветвленных ПФГ значения R_h оказались выше гидродинамических радиусов и для линейного ПММА, и для гибридных ПММА–ПФГ.

Кажущееся противоречие с данными по характеристической вязкости можно объяснить следующим образом. Как известно, гидродинамические и статистические радиусы R_g макромолекул связаны соотношением Бурхарда $\rho = R_g/R_h$. Так называемый фактор формы ρ

различен для разных молекулярных моделей [10]. В частности, для твердой сферы он равен 0.778 [10], для дендримеров – 0.977 [10], для линейных полидисперсных полимеров в хороших растворителях – 2.05 [10], а для сверхразветвленных полимеров ρ лежит в пределах от 1.02 до 1.10 [11]. Из этих значений видно, что при увеличении точек ветвления параметр формы ρ уменьшается. Соответственно, при близких R_h для линейного и сверхразветвленного полимеров радиусы инерции R_g их макромолекул будут различаться в два раза. Подобная ситуация имеет место для ПММА и ПФГ.

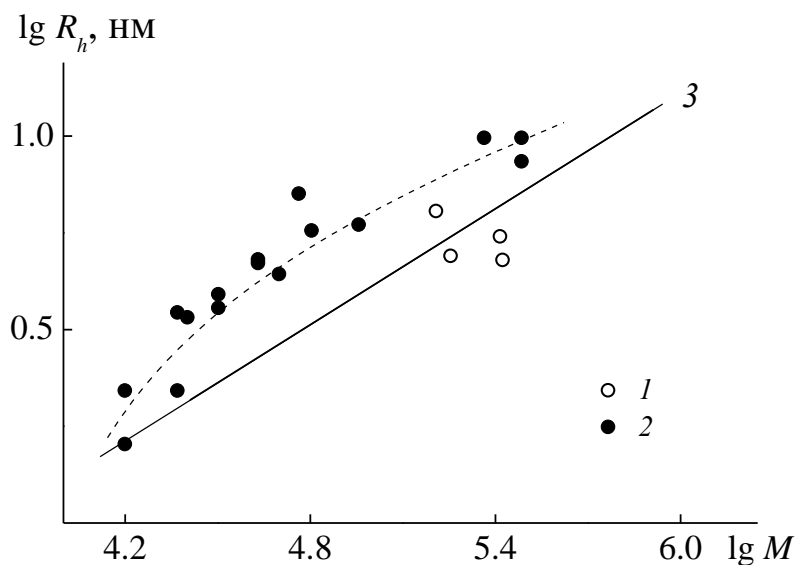


Рис. 2. Значения гидродинамического радиуса макромолекул R_h для ПММА–ПФГ в зависимости от M_w (1) и зависимости типа Марка–Куна–Хаувинка для R_h для сверхразветвленного ПФГ (2) [9] и линейного ПММА (3)

Для гибридных сополимеров ПММА–ПФГ можно ожидать, что значения структурного параметра ρ больше 1, но меньше 2. Поэтому, исходя из того, что гидродинамические радиусы линейного ПММА и блок–сополимеров ПММА–ПФГ совпадают в пределах погрешности, можно заключить, что статистические размеры макромолекул ПММА–ПФГ меньше, чем R_g линейного ПММА. То есть данные по гидродинамическим размерам (коэффициентам диффузии) подтверждают заключение о достаточно компактной структуре молекул ПММА–ПФГ, сделанное при анализе данных вискозиметрии.

Анализ полученных данных позволяет сделать вывод о конформации макромолекул гибридных блок–сополимеров. L.M. Passeno предложил три модели для макромолекул линейно–дендритных объектов [12]. В первой модели линейная цепь переплетает разветвленный блок, проникая в него, во второй – линейная цепь экранирует разветвленный блок от растворителя. Третья модель предполагает, что линейный и разветвленный блоки располагаются как бы независимо друг от друга.

Для исследованных нами гибридных линейно–дендритных блок–сополимеров реализуется, скорее всего, вторая конформационная модель (рис. 3). Сверхразветвленный ПФГ экранирован от идеального растворителя клубком ПММА, для которого хлороформ является хорошим растворителем. Первая модель для ПММА–ПФГ маловероятна, так как внутримолекулярная плотность ПФГ очень высока и по объему свободной полости эти сверхразветвленные полимеры близки к дендримерам [9]. Поэтому ПММА цепи не могут проникнуть глубоко внутрь блока ПФГ. Что касается третьей конформационной модели, то для нее характерна высокая асимметрия формы. Соответственно это должно было привести к высоким значениям характеристической вязкости, чего на эксперименте не наблюдается.

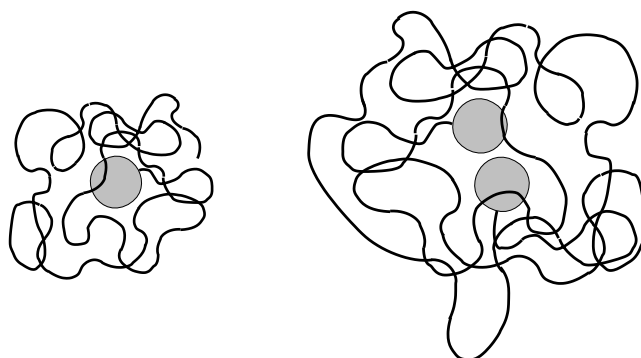


Рис. 3. Предполагаемая конформация гибридных блок–сополимеров ПММА–ПФГ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 11–03–00353–а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wurm F., Frey H. // Prog. Polym. Sci. 2011.V. 36. P. 1.
2. Shi Z., Lu H., Zhaocong C. et al. // Polymer. 2012. V. 53, N 2. P. 359.
3. Zakharova O.G., Simonova M.A., Tarasova E.V., et al. // In. J. Polym. Anal. Charact. 2009. V. 14, N 5. P.454.
4. Замышляева О.Г. // Дис. ... д–ра хим. наук. Нижний Новгород, 2013.
5. Цветков В.Н., Эскин В.Е., Френкель С.Я. Структура макромолекул в растворах. М., 1964.
6. Kratochvil P. Classical light scattering from polymer solution. Amsterdam: Elsever, 1987.
7. Polymer Handbook (2nd Edition) / ed. by J. Brandrup, E.H. Immergut, John Wiley & Sons, 1975. 1378 с.
8. Tarabukina E.B, Kozlov A.V., Simonova M.A. et al. // In. J. Polym. Anal. Charact. 2011. V. 16, N 5. P. 368.
9. Филиппов А.П., Замышляева О.Г., Тарабукина Е.Б. и др. // Высокомолек. соед. 2012. Т. 54А, N 5. С. 675.
10. Burchard W. // Adv. Polym. Sci. 1999. V. 143. P. 113
11. Lyulin A.V., Adolf D.B., Davies G.R. // Macromolecules. 2001. V. 34, N 11. P. 37–83.
12. Passeno L.M., Mackey M. E., Baker G. L. et al. // Macromolecules. 2006. V. 39. N 2. P. 740.

УДК (541.64+515):547.39:536.4

Е.В. Черникова¹, Ю.В. Костина², А.А. Баскаков², С.М. Кишилов¹,
А.В. Плуталова¹, А.Ю. Николаев³

¹ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет;

² Институт нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева РАН;

³ Московский государственный университет тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова

СОПОЛИМЕРЫ АКРИЛОНИТРИЛА: СИНТЕЗ В УСЛОВИЯХ ОБРАТИМОЙ ПЕРЕДАЧИ ЦЕПИ И ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ

*Впервые методом псевдоживой радикальной сополимеризации в условиях обратимой передачи цепи синтезированы бинарные сополимеры акрилонитрила с малыми (до 10 мас.%) добавками виниловых мономеров – метилакрилата, *n*- и трет-бутилакрилата, акриламида. Установлена взаимосвязь между природой сомономера, его количеством и термическим поведением синтезированных сополимеров.*

Сополимеры акрилонитрила (АН) с малыми добавками виниловых и винилиденовых мономеров применяют в основном в качестве волокон разного назначения, включая прекурсоры для получения высокопрочных и высокомодульных углеродных волокон. Последнее обусловлено способностью ПАН к реакции внутримолекулярной циклизации при нагревании выше 200°C и к графитизации при более высоких температурах [1].

Традиционным промышленным методом синтеза сополимеров акрилонитрила является радикальная полимеризация, которую проводят в растворе или эмульсии. Введение в полимерную цепь сомономеров нарушает регулярность цепи, изменяет степень кристалличности ПАН, реологические характеристики его растворов, прочность волокон, расширяет и смещает температурный интервал циклизации и окисления ПАН и т.д. Эти характеристики определяются не только химической природой сомономера, но и его содержанием и распределением в цепи [2–5]. Для изучения влияния природы сомономера на свойства ПАН прекурсора обычно используют сополимеры, выделенные на предельных конверсиях и состоящие из макромолекул не только разной молекулярной массы (ММ), но и различного состава. Такая неоднородность сополимера может исказить количественные характеристики, а иногда и качественные эффекты, наблюдаемые при исследовании поведения сополимеров при нагревании или при растворении.

Устранить эти недостатки можно применением псевдоживой радикальной полимеризации. Ранее мы показали, что для контролируемого синтеза ПАН в растворе ДМСО и его сополимеров в массе можно использовать радикальную полимеризацию по механизму обратимой передачи цепи (ОПЦ); ее механизм обсуждается в [6–8].

В настоящей работе мы продолжили исследования в этом направлении и провели комплексное исследование закономерностей сополимеризации АН с виниловыми сомономерами – метилакрилатом (МА), *n*- и *трет*-бутилакрилатом (БА и ТБА) и акриламидом (АА), начальное содержание которых в реакционной смеси не превышало 10 мол. %, в ДМСО в присутствии ОПЦ–агентов – симметричных тритиокарбонатов – с целью получения узкодисперсных сополимеров заданной ММ, а также изучения влияния природы и содержания указанных выше мономеров в сополимере на процессы термических превращений в ПАН.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Акрилонитрил, МА, БА и ТБА очищали перегонкой; АА перекристаллизовывали из хлороформа и сушили в вакууме. Инициатор (ДАК) перекристаллизовывали из этанола и сушили в вакууме. ОПЦ–агенты БТК ($R-S-C(=S)-S-R$, где $R = CH_2C_6H_5$) и ММАТК ($R = C(CH_3)_2(COOCN_3)$), синтезировали по известным методикам и охарактеризовывали методом ЯМР [6].

Образцы для полимеризации готовили растворением рассчитанных количеств ДАК (5×10^{-4} моль/л) и ОПЦ–агента (5×10^{-3} моль/л) в смеси АН и мономера заданного соотношения, к полученному раствору добавляли ДМСО (объемное соотношение АН/ДМСО = 4/6). Растворы заливали в ампулы, и после дегазации ампулы отпаивали. Полимеризацию проводили при 80°C; по ее окончании смеси растворяли в ДМСО и высаживали в 10–кратный избыток воды, сополимеры фильтровали, промывали водой и сушили в вакууме. Конверсию сополимеров определяли гравиметрически.

Молекулярно–массовые характеристики полимеров изучали методом ГПХ на хроматографе GPC–120 фирмы «PolymerLabs» при 50°C в ДМФА, содержащем 0.1 % мас. LiBr. ММ рассчитывали по калибровке по ПММА–стандартам и пересчитывали на ПАН, используя известные из литературы коэффициенты Марка–Куна–Хаувинка.

Тепловые эффекты, наблюдаемые при нагревании полимеров, исследовали на дифференциальном сканирующем калориметре Netzsch DSC 204 фирмы «Phoenix» в интервале 30–400 °C со скоростью нагревания 10 К/мин. Результаты обрабатывали с помощью программы Netzsch Proteus.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Закономерности ОПЦ–сополимеризации акрилонитрила

При добавлении в реакционную смесь АН–ДАК–ДМСО небольшого количества винилового мономера (1 – 10 мол. %) образуется сополимер с высокой ММ и широким ММР: $M_n = (300 - 500) \times 10^3$ и $M_w/M_n = 2.1 - 3.0$.

Если в эту же смесь ввести ОПЦ–агент (БТК или ММАТК), то предельная конверсия сополимера понижается на 10 – 15%, одновременно с этим резко уменьшается ММ сополимера и сужается его ММР (рис. 1).

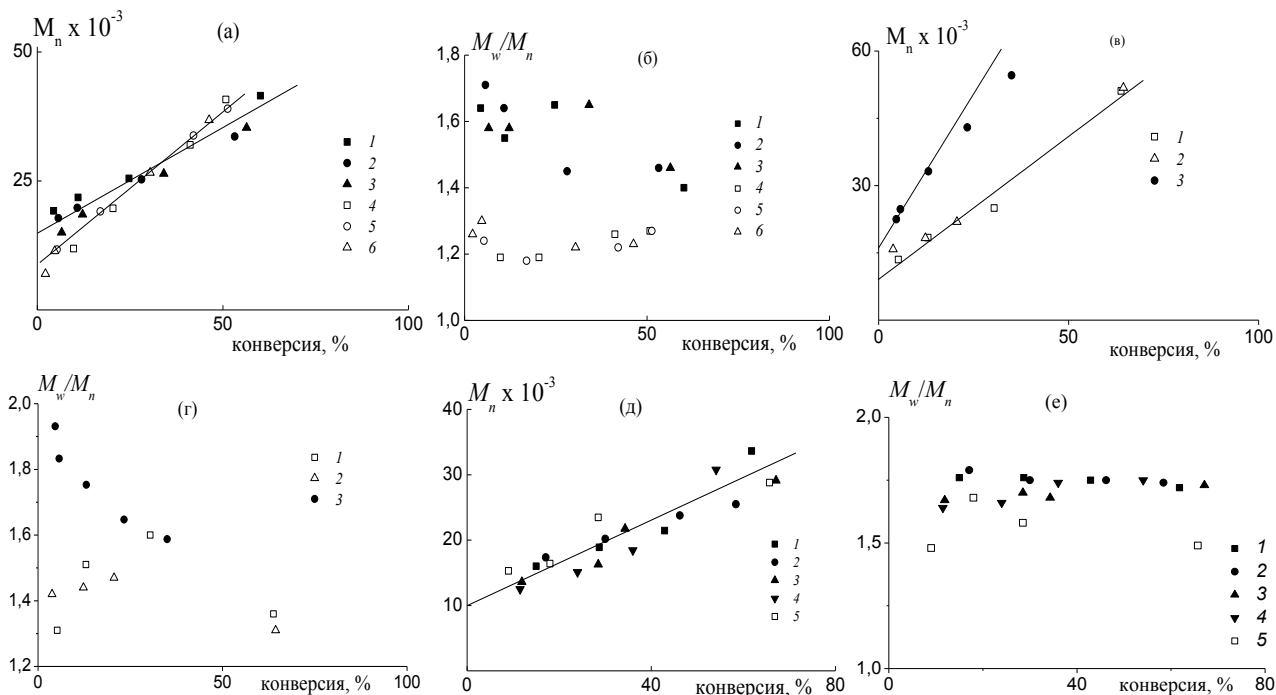


Рис. 1. Зависимости M_n (а, в, д) и M_w/M_n (б, г, е) от конверсии сополимеров АН и МА (а, б), БА и ТБА (в, г), АА (д, е), полученных в присутствии ОПЦ–агента (5×10^{-3} моль/л) и ДАК (5×10^{-4} моль/л) при 80°C из разных составов мономерной смеси. ОПЦ–агент: БТК (1–3) и ММАТК (4–6) (а, б); БТК (в, г); БТК (1–4), ММАТК (5) (д, е). Мольное содержание сомономера в исходной смеси: 2 (1, 4), 5 (2, 5) и 10 % (3, 6) (а, б); 5 (1 и 3) и 10 % (2) для БА (1, 2) и ТБА (3) (в, г); 1 (1), 2 (2), 5 (3) и 10 % (4, 5) (д, е)

Для всех исследованных систем изменение содержания сомономера в исходной смеси от 1 до 10 мол.% практически не влияет на молекулярно–массовые характеристики сополимеров. В этих условиях состав сополимера сохраняется постоянным в ходе полимеризации, что позволяет корректно использовать метод ГПХ. На рис. 1 видно, что независимо от состава мономерной смеси и природы ОПЦ–агента зависимости M_n от конверсии являются линейными, что характерно для псевдоживых радикальных процессов.

При использовании в качестве сомономера МА отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат (т.е. «ступенька», на которую выросла цепь перед первым актом ограничения цепи по реакции обратимой передачи цепи), для БТК составляет $\sim 15 \times 10^3$, а для ММАТК – $\sim 5 \times 10^3$ (рис. 1, а). Это означает, что эффективность ММАТК в сополимеризации по крайней мере в 3 раза выше, чем БТК. Это согласуется с тем фактом, что значения коэффициента полидисперсности сополимеров АН и МА, полученных с использованием ММАТК, ниже, чем у сополимеров, синтезированных в присутствии БТК (рис. 1, б). Аналогичные закономерности мы наблюдали в гомополимеризации АН [6].

При замене МА на БА наблюдаются похожие закономерности: зависимости M_n от конверсии являются линейными и независимо от состава мономерной смеси экспериментальные значения M_n также описываются одной прямой (рис. 1, в). Эффективность БТК в этой системе оказывается несколько выше, чем в сополимеризации АН и МА; на это указывают более низкие значения коэффициента полидисперсности сополимеров АН и БА (рис. 1, г). Для ТБА, как и для предыдущих систем, зависимости M_n от конверсии являются линейными (рис. 1, в), и экспериментальные значения M_n описываются одной прямой, которая лежит выше, чем для БА и практически совпадает с зависимостью для МА. Значения коэффициентов полидисперсности уменьшаются с увеличением конверсии мономеров (рис. 1, г).

Ближкие закономерности наблюдаются и для пары АН–АА: M_n линейно увеличивается при повышении конверсии. Независимо от состава мономерной смеси и природы уходящей группы в тритиокарбонате экспериментальные точки ложатся на одну прямую, т.е. эффективность БТК и ММАТК в ОПЦ–процессе близкая (рис. 1, д). При этом значение коэффициента полидисперсности сополимеров практически не изменяется в ходе процесса и составляет 1.6–1.7 для образцов, синтезированных с участием БТК, и 1.5 – 1.6 в случае ММАТК (рис. 1, е).

Таким образом, при проведении ОПЦ–сополимеризации АН с малыми добавками акрилатов в растворе ДМСО с использованием как БТК, так и ММАТК удается получать узкодисперсные сополимеры с контролируемой ММ.

Термическое поведение полученных сополимеров в инертной атмосфере

Для изучения термического поведения были использованы образцы сополимеров с разным содержанием второго сомономера, полученные методом ОПЦ–полимеризации на предельных конверсиях. При этом вследствие различия в реакционной способности мономеров строение цепи сополимеров должно различаться, однако эта разница будет небольшой вследствие низкого содержания сомономера. Реакционная способность АН, БА и ТБА близкая, поэтому мономерные звенья случайным образом распределены в цепи; МА менее активен, чем АН, и на глубоких конверсиях состав сополимера изменяется за счет включения в цепь МА; АА более активен, чем АН, и АА расходуется быстрее [9].

Рассмотрим полученные нами результаты. Введение малых количеств сомономеров в макромолекулу нарушает регулярность цепи, что приводит к тому, что интенсивность тепловыделения, обусловленного процессами циклизации в синтезированных сополимерах АН – алкилакрилат, выше, чем для гомополимера, и начинаются они при более высоких температурах (рис. 2, а–г) [6].

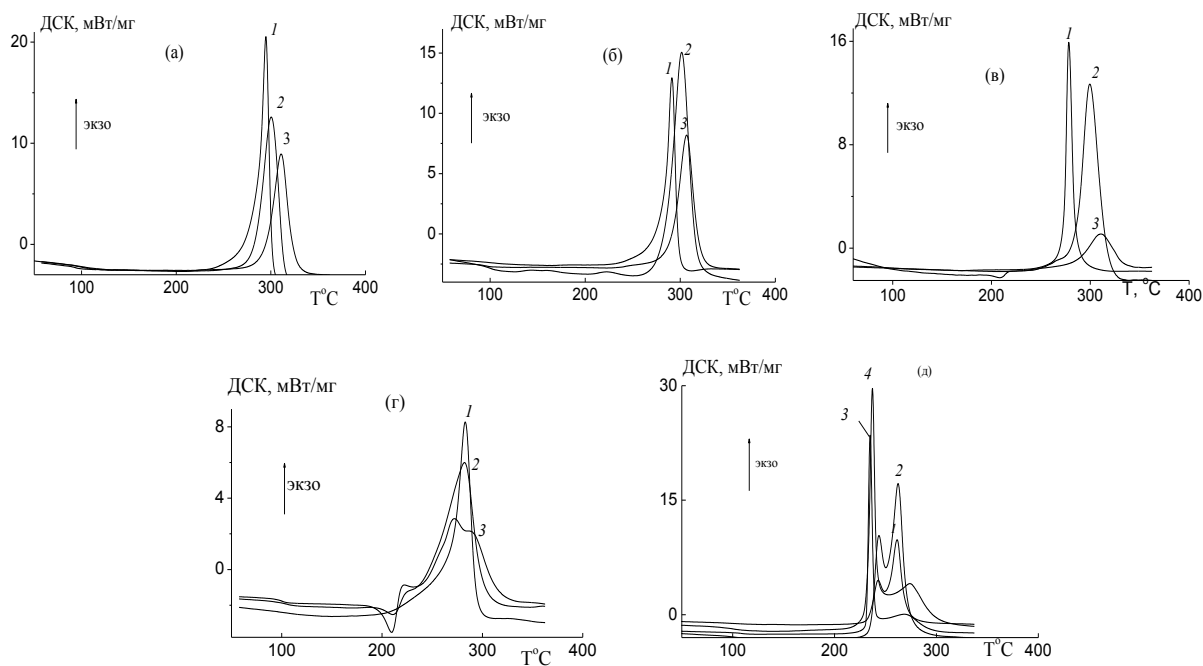


Рис. 2. Зависимость теплового потока (ДСК) от температуры при нагревании сополимеров АН–МА (а, б), АН–БА (в), АН–ТБА (г) и АН–АА (д) в атмосфере аргона. Содержание мономеров в исходной смеси: 2 (1), 5 (2) и 10 мол.% (а – г) и 2 (1, 2) и 10 (3, 4) (д). ОПЦ–агенты: БТК (а, в, г; д (кривые 1, 3)) и ММАТК (б; д (кривые 2, 4))

Кривые ДСК сополимеров АН и МА характеризуются одним узким интенсивным экзотермическим пиком (температура максимума экзотермического эффекта 290°C при содержании МА в сополимере 3 мол.%). При последовательном повышении доли МА в продукте полимеризации на 2–3% кривые сдвигаются в область высоких температур, а интенсивность экзотермического эффекта понижается. Природа уходящей группы в ОПЦ–агенте никак не влияет на термическое поведение полученных сополимеров (рис. 2, а и б). Аналогичные закономерности прослеживаются при замене МА на БА (рис. 2, в): на кривой ДСК наблюдается один узкий экзотермический пик, температура максимума которого при содержании БА в сополимере 2 мол.% составляет 278°C .

Для сополимеров АН и ТБА характерна иная картина (рис. 2г). На кривых ДСК при температуре близкой к 200°C наблюдается эндотермический пик, интенсивность которого тем выше, чем больше доля ТБА в сополимере. Увеличение содержания ТБА в сополимере приводит к появлению на кривых ДСК низкотемпературного пика, при этом положение максимума основного пика не изменяется ($T = 282^{\circ}\text{C}$), а интенсивность экзотермического эффекта понижается. Такое поведение обусловлено отщеплением изобутилена от бокового заместителя и образованием карбоксильной группы, которая может инициировать процессы циклизации.

Еще больше кривые ДСК трансформируются при использовании АА (рис. 2, д), что связано с реализацией двух механизмов циклизации –

ионного и радикального [10]. В этом случае кривые ДСК становятся бимодальными: при содержании АА в сополимере 2 мас. % на кривой наблюдаются низкотемпературный пик ($T_{\text{пик}} \sim 240^\circ\text{C}$) и более интенсивный узкий высокотемпературный пик ($T_{\text{пик}} \sim 260^\circ\text{C}$). При повышении содержания АА до 10 мас. % первый пик сдвигается в область низких температур на $\sim 5\text{--}10^\circ\text{C}$, а второй резко уширяется и смещается в противоположную сторону на $\sim 10\text{--}15^\circ\text{C}$, его интенсивность заметно понижается. Природа ОПЦ-агента и в этом случае практически не влияет на протекание реакции циклизации (т.е. вид кривых и положение пиков при одном составе сополимера не изменяется).

Таким образом, мы впервые показали, что ОПЦ-полимеризацию можно эффективно использовать для контролируемого синтеза сополимеров АН с малыми добавками виниловых мономеров и для управления термическим поведением продуктов этой полимеризации.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 14-03-00155 и 14-03-00142).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Morgan P. Carbon Fibers and their Composites. New York, 2005.
2. Coleman M.M., Sivy G.T. // Carbon. 1981. V. 19, P. 123.
3. Zhang W., Li M. // J. Mater. Sci. Technol. 2005. V. 21, P.581.
4. Cheng R., Zhou Y., Wang J., Cheng Y., Ryu S., Jin R. // Carbon Lett. 2013. V. 14, № 1. P. 34.
5. Sivy G.T., Coleman M.M. // Carbon. 1981. V. 19. P. 137.
6. Черникова Е.В., Потеряева З.А., Беляев С.С., Сивцов Е.В. // Журн. прикл. химии. 2011. Т. 84, № 6. С. 10–10.
7. Черникова Е.В., Потеряева З.А., Беляев С.С., Нифантьев И.Э., Шляхтин А.В., Костина Ю.В., Черевань А.С., Ефимов М.Н., Бондаренко Г. Н., Сивцов Е.В. // Высокомолек. соед. Б. 2011. Т.53, № 7. С. 11–19.
8. Черникова Е.В., Потеряева З.А., Шляхтин А.В., Прокопов Н.И., Гервальд А.Ю., Николаев А.Ю., Дуфлот В.Р., Дубова Е.А., Костина Ю.В., Родионов А.С., Ефимов М.Н., Черевань А.С., Бондаренко Г.Н. // Высокомолек. соед. Б. 2013. Т.55, № 1. С. 66.
9. Polymer Handbook / ed. by J. Brandrup, E.H. Immergut, E.A. Crulue. New York, 1999.
10. Wu X.P., Yang Y.G., Ling L.C., Li Y.H., He F. New Carbon Materials. 2003. V. 18. P. 196.

ТЕРМОХИМИЧЕСКАЯ ФРАГМЕНТАЦИЯ ГИДРОЛИЗНОГО ЛИГНИНА

Обоснованы возможность термохимической фрагментации гидролизного лигнина в смесях диметилсульфоксида с водой в различных соотношениях в широком температурном диапазоне и получение новых низкомолекулярных реакционноспособных продуктов □ «псевдомономеров», перспективных для синтеза композитных материалов широкого профиля.

В работе [1] показана принципиальная возможность сокарбонизации полиакрилонитрила (ПАН) с лигнином. Взаимодействие ПАН с гидролизным лигнином, являющимся законденсированным продуктом кислотной обработки древесной массы, показало перспективу использования отходов гидролизного производства. Ранее были предприняты попытки провести щелочной гидролиз гидролизного лигнина (ГЛГ), в результате которого удалось зафиксировать частичную фрагментацию ГЛГ с образованием низкомолекулярных продуктов [2]. Полученные результаты позволили обосновать концепцию сокарбонизации полимеров с реакционноспособными функциональными группами на основе предварительного образования прекурсоров: растительное высокомолекулярное соединение – полимер [3]. Проведенные исследования определили некоторые закономерности синтеза прекурсоров на основе ПАН и ГЛГ [4–6]. Установлено, что фрагментация ГЛГ в жестких условиях повышенной температуры в присутствии основных активаторов приводит к получению соединений, не обеспечивающих необходимый диапазон концентраций, достаточный для реализации оптимальных условий при получении формовочных растворов прекурсорных материалов.

В настоящем исследовании поставлена задача определить условия взаимодействия ГЛГ с ПАН в гомогенной среде, исходя из соблюдения принципов «зеленой химии».

Отправной позицией в реализации этой задачи явились сведения о положительной роли диметилсульфоксида (ДМСО) в качестве уникального растворителя труднорастворимых высокомолекулярных соединений [7]. Исключительная способность ДМСО проникать в пористые структуры широкого диапазона размеров пор, неограниченная смешиваемость с водой с образованием бинарных смесей, обладающих широким диапазоном температур кипения, нетоксичность этого растворителя и его удобство в качестве растворителя ПАН, доказанное ранее, предопределили выбор ДМСО для достижения поставленной цели.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования использовали гидролизный лигнин Кировского БКЗ в виде микронизованного порошка, полученного по способу

[8]. На рис. 1 приведена кривая распределения размеров частиц, определенная методом лазерной дифракции.

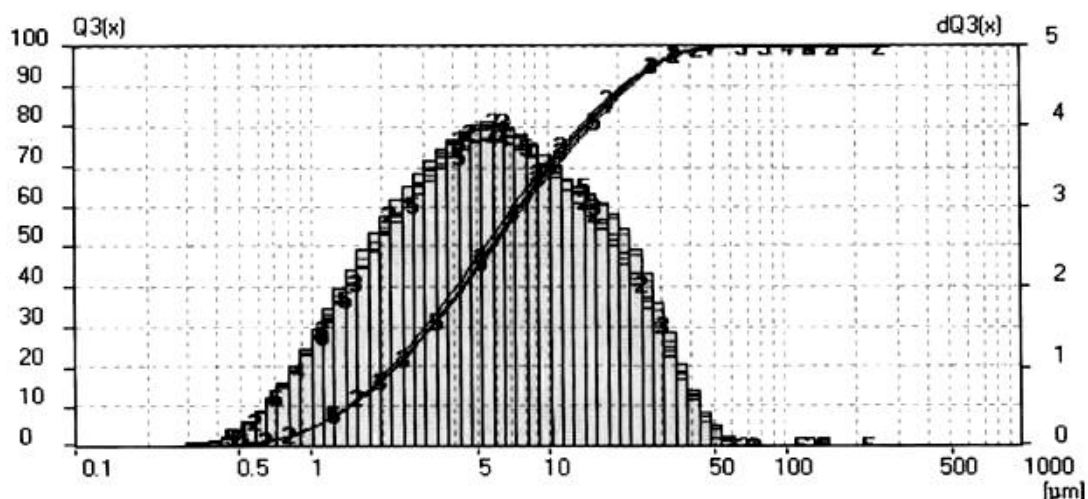


Рис. 1. Распределение размеров частиц ГЛГ. Для экспериментов использовалась фракция с размером частиц 5 мкм. ПАН – полимер, синтезированный по радикальному механизму полимеризации [9]. ДМСО – коммерческий продукт фирмы «Вектон», Россия

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для выяснений роли ДМСО в фрагментации ГЛГ и гомогенизации образующихся соединений в растворе ДМСО на первой стадии исследований определена поглощающая способность гидролизным лигнином диметилсульфоксида. По данным рис. 2 видно, что поглощение ДМСО заметно нарастает в течение первых 7 суток и составляет около 30% от начальной массы ГЛГ. Далее происходит насыщение, показывающее, что максимальное количество ДМСО за 25 суток взаимодействия не превышает 40%. При этом скорость сорбции ДМСО лигнином падает на порядок относительно первой стадии. Такая форма кривой позволяет предположить, что начальное насыщение сухого ГЛГ происходит за счет адсорбции в порах, а затем протекает более медленный процесс – комплексообразование в результате появления водородных связей между функциональными группами ГЛГ и ДМСО.

Контрольными опытами установлено, что ГЛГ при комнатной температуре слабо растворяется в чистом ДМСО (не более 6–8 мас. %). Добавление к смеси ДМСО–ГЛГ воды при той же температуре вызывает постепенное повышение растворимости ГЛГ, достигающее максимума при соотношении ДМСО:H₂O= 70:30. В отличие от предыдущих опытов [10] в данном исследовании при проверке влияния воды на растворимость ГЛГ в ДМСО не использовали активатор (NaOH). Тогда зависимость растворимости ГЛГ от содержания воды в бинарном растворителе выражается в виде кривых на рис. 3.

Сопоставление данных по растворению (фрагментации) ГЛГ в ДМСО в присутствии воды с активатором и без него, несмотря на некоторые количественные различия, свидетельствует о наличии фрагментации. Этот

процесс соответствует данным по термостабильности отдельных связей лигнина [11].

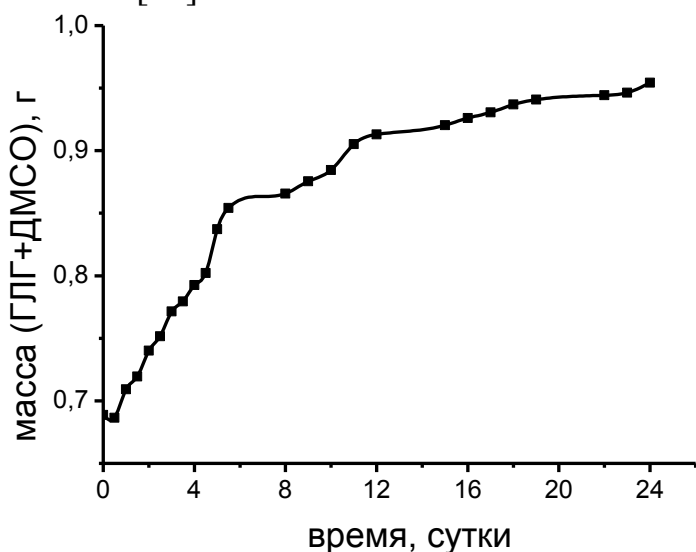


Рис. 2. Сорбция ДМСО гидролизным лигнином,

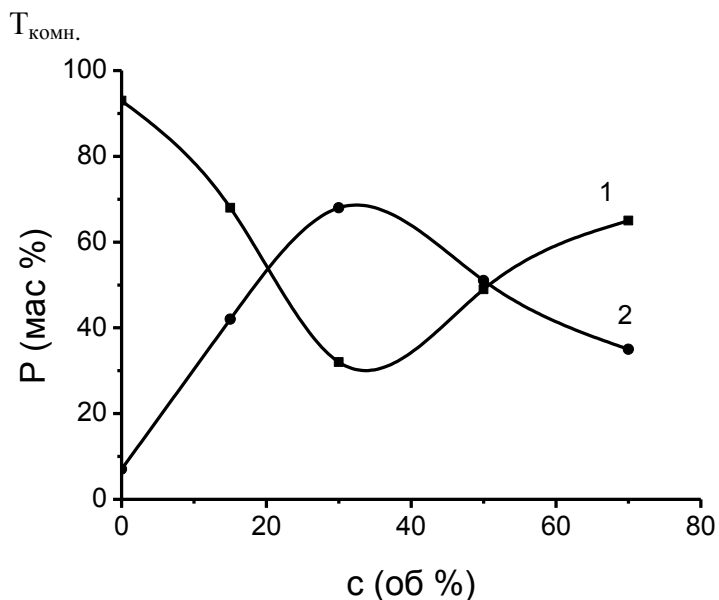
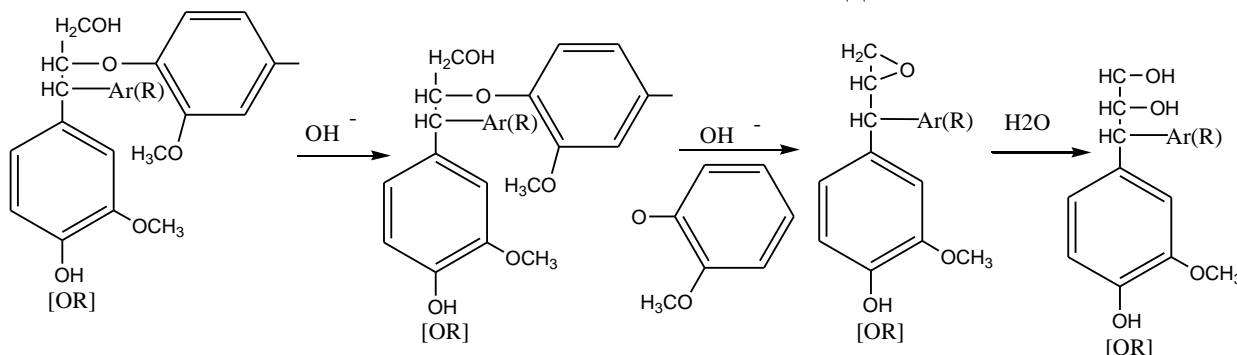


Рис. 3. Влияние концентрации воды в смеси с ДМСО на растворимость ГЛГ. Содержание ГЛГ: 1 – в осадке, 2 – в растворе



Как видно, промежуточные соединения содержат целый набор кислородсодержащих связей, по которым в условиях повышенной температуры может происходить образование не только водородных, но и ковалентных

В первую очередь затрагиваются слабые эфирные связи между алкильными и арильными заместителями у α -, β - и γ -углеродных атомов пропановой цепи лигнина. Кроме того, реакции кислотно-основного взаимодействия сопровождаются появлением ряда промежуточных продуктов по схеме, приведенной ранее в работе [2]. Эти продукты являются источником активационных центров, по которым может проходить взаимодействие ДМСО и его сольватоккомплексов с водой с образованием новых комплексов повышенной молекулярной массы и, соответственно, изменением вязкостных параметров системы, отмеченных в [12].

Изменение молекулярно-массовых характеристик продуктов фрагментации ГЛГ в присутствии воды происходит в результате конкурентной реакции расщепления β -эфирных связей по последовательной схеме:

связей. Следует также заметить, что обеспечение постадийности изменения температуры реакционной среды реально путем изменения соотношения ДМСО–Н₂O, для которой определены температуры кипения бинарных смесей в зависимости от соотношения исходных компонентов.

Выше приведены лишь зависимости, относящиеся к влиянию одно- и двухкомпонентных систем на основе ДМСО на фрагментацию (растворение) ГЛГ. Если брать целевое назначение этой системы как одного из компонентов смесевой композиции ГЛГ и ПАН, то закономерность изменения термодинамических характеристик композиционных смесей, таких, как условный предел текучести, характеризующий степень структурирования раствора в результате образования сеток различного генезиса, наименьшая ньютоновская вязкость, определяющая зависимость состояния испытываемой жидкости от скорости деформации в пределах одного измерения; энергия активации вязкого течения (эта характеристика вообще вещь в себе), требует учета всех этих параметров для многокомпонентной системы, каковой является смесь ПАН и ГЛГ в смесевом растворителе, состав которого меняется в ходе реакции. Поэтому на настоящей стадии исследования прогнозирование свойств ожидаемых композиционных материалов затруднено.

Предварительный вывод из проведенного исследования можно охарактеризовать как возможность термохимической фрагментации гидролизного лигнина с получением низкомолекулярных реакционноспособных продуктов (новых псевдомономеров), перспективных для синтеза композитных материалов широкого профиля.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сазанов Ю.Н., Федорова Г.Н., Куликова Е.М., Новоселова А.В. // Физико–химия полимеров: Синтез, свойства, применение. Тверь. 2013. Вып. 19. С. 110–115.
2. Алексеева С.Р., Зарубин М.Я., Крутов С.М. // Известия ЛТА. 1999. Вып. 7 (165). С. 65–71.
3. Сазанов Ю.Н., Грибанов А.В. // Журн. прикл. химии. 2009. Т.82, вып. 3. С. 470–488.
4. Сазанов Ю.Н., Костычева Д.М., Федорова Г.Н., Уголков В.Л., Куликова Е.М., Грибанов А.В. // Журн. прикл. химии. 2008. Т. 81, вып. 7. С. 1141–1144.
5. Сазанов Ю.Н., Куликова Е.М., Федорова Г.Н., Попова Е.Н., Литвинова Л.С., Кевер Е.Е., Мокеев М.В., Сумерский И.В., Новоселова А.В., Грибанов А.В. // Журн. прикл. химии. 2009. Т. 82, вып. 9. С. 1493–1499.
6. Сазанов Ю.Н., Попова Е.Н., Федорова Г.Н., Юдин В.Е. // Журн. прикл. химии . 2011. Т. 84, вып. 7. С. 1162–1166.
7. Боголицин К.Г. Физическая химия лигнина. М., 2010. 492 с.
8. Ипатова Е.В., Крутов С.М., Сазанов Ю.Н. // Микронизация технического гидролизного лигнина. Кластер конференций по органической химии «ОргХим – 2013». С. 407–408.
9. Sazanov Yu.N., Shirokov N.A., Goltzin V.E. // Thermochim. Acta. 1979. V. 32. P. 73–85.
10. Зарубин М.Я., Крутов С.М. // Известия СПбЛТА. 2008. Вып. 169. С. 222–231.
11. Сазанов Ю.Н., Новоселова А.В., Грибанов А.В. Современные волокнистые материалы, перспективы получения и использования. СПб, 2007. С.94–100.
12. Сазанов Ю.Н., Крутов С.М., Сапрыкина Н.Н., Костерева Т.А., Попова Е.Н., Ипатова Е.В., Куликова Е.М., Кошелева И.В., Спирина Т.Н. // Физико–химия растительных полимеров: материалы конф. 2013. С. 19–22.

УДК 539:124; 539.2+543.842

Ю.Н. Сазанов¹, С.М. Крутов², И.П. Добровольская¹, Т.А. Костерева¹,
Г.Н. Фёдорова¹, Е.М. Куликова¹, Н.Н. Сапрыкина¹

¹ Институт высокомолекулярных соединений РАН, г. Санкт–Петербург

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

КАРБОНИЗАЦИЯ КОМПОЗИТА ГИДРОЛИЗНЫЙ ЛИГНИН – ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛ

Получен композитный прекурсор на основе гидролизного лигнина и полиакрилонитрила и сформованы волокнистые композиционные материалы при соотношении исходных компонентов от 80:20 до 40:60. Предложен вероятный механизм, обеспечивающей образование продуктов сокарбонизации лигнина и полиакрилонитрила с величиной карбонизованного остатка в инертной атмосфере 80–90% по массе.

Возможность сокарбонизации высокомолекулярных соединений растительного происхождения и синтетических полимеров является актуальной проблемой химии и химической технологии полимерных материалов. Важные аспекты этого направления – получение новых соединений с использованием вторичных продуктов деревообрабатывающей промышленности и сельского хозяйства и их модификация синтетическими полимерами с учётом доступности сырья, его экологической безопасности с соблюдением принципов «Зелёной химии». Существует ряд разработок, позволяющих использовать отходы природных полимеров в сочетании с продуктами синтетической полимерной химии.

Одним из крупнотоннажных соединений – отходов деревообрабатывающей промышленности – является лигнин, количества которого в мировых масштабах исчисляются десятками миллионов тонн в год, а использование этого продукта не превышает 5–7% от общего количества. Среди разнообразных путей утилизации лигнина (особенно гидролизного технического лигнина) процессы получения смесевых композиций с синтетическими полимерами занимают скромное место. Объектами таких технологий в основном являются некоторые поликонденсационные смолы и небольшая часть предельных полиолефинов, где лигнин используется в качестве стабилизатора – антиоксиданта. Несмотря на исключительные и часто уникальные свойства полиакрилонитрила (ПАН), этот полимер до недавнего времени не использовался в качестве сомономера для получения смесевых композиций с гидролизным лигнином (ГЛГ). Этот пробел был частично восполнен работами ИВС РАН [1–5], в которых вначале было зафиксировано определённое термохимическое взаимодействие этих соединений, а впоследствии впервые получены опытные образцы волокон из формовочного раствора при соотношении ГЛГ : ПАН= 80:20 и 70:30 при использовании в качестве растворителя диметилсульфоксида (ДМСО). Выбор ДМСО обусловлен его уникальной способностью проникать в пористые материалы с широким диапазоном размера пор, технологичной доступностью, нетоксичностью и высоким значением константы Гильдебрандта,

обеспечивающей высокие термодинамические показатели по растворимости сшитых структур.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве образцов ГЛГ использовали гидролизный лигнин Кировского гидролизного завода, измельченный до микрометровых размеров. Полиакрилонитрил – промышленный продукт «Нитрон» – сополимер акрилонитрила с метилакрилатом и итаковой кислотой, ММ130–180·10³. Диметилсульфоксид – коммерческий продукт ЗАО «Вектон» х.ч. (ЕУ 600–3818–89).

Для приготовления композитного материала получали формовочный раствор взаимодействием ПАН с ГЛГ в растворе ДМСО. С этой целью порошкообразный ПАН растворяли в ДМСО (концентрация 8 мас.%) при перемешивании в течение 5 ч при комнатной температуре. В готовый раствор вводили порошкообразный ГЛГ, соотношение которого с количеством ПАН варьировали в пределах 50:50 – 20:80 (мас.%). Полученную смесь тщательно перемешивали в течение 48 ч при комнатной температуре до образования гомогенного формовочного раствора, из которого готовили плёнки и волокна способом, описанным в [6]. Образование продуктов взаимодействия ПАН–ГЛГ и некоторые характеристики полученных материалов исследовали методами ИК–спектроскопии, термического анализа, электронной микроскопии и реологии. С этой целью использовали ИК–Фурье спектрометр фирмы «Брукер» Vertex 70; образцы в виде таблеток с KBr. Термоанализатор фирмы «Неч» TG 209F1; инертная атмосфера, скорость нагрева 10 град·мин⁻¹, навеска 3–5 мг. Электронный микроскоп фирмы «Цейс» Supra 55V: визуальные фотографии и элементный анализ (ЭДС) проводили на энергодисперсионном спектрометре MX (INCD, Oxford.GB) по стандартной схеме. Вязкости растворов измеряли на приборе для определения реологических свойств полимеров (ПИРСР), разработанном и выпущенном в СКБ ИНХС им. Топчиева РАН, рабочий узел конус – плоскость, угол при вершине конуса 1°, диаметр диска 40 мм, при комнатной температуре (23 °С) и различных скоростях сдвига (от 2·10⁻² до 3·10² с⁻¹).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Рассматриваемые волокна перспективны в качестве прекурсоров углеродных волокон для получения адсорбентов с регулируемой пористостью. К преимуществам прекурсоров с высоким содержанием лигнина относят низкую температуру карбонизации по сравнению с волокнами ПАН. Карбонизация протекает со значительным выделением низкотоксичных летучих продуктов термодеструкции лигнина, обеспечивающих необходимое порообразование.

Специфика настоящего исследования связана с особенностью ДМСО, его высокой гидролитической активностью, способствующей частичной фрагментации ГЛГ в пределах температур 90–100 °С [7]. Установлено, что при длительном взаимодействии (48 ч и более) ПАН с ГЛГ в диметилсульфоксиде

при комнатной температуре происходит образование гомогенного раствора, свойства которого заметно отличаются от характеристик растворов ГЛГ и ПАН в ДМСО. С помощью реологических измерений показано, что вязкость композиционного раствора на 4 порядка выше вязкости раствора ГЛГ и на 2 порядка выше вязкости раствора ПАН. Отличительной особенностью композиции является возрастание вязкости при минимальной скорости сдвига ($\dot{\gamma}=2 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$) в течение 3 ч от 300 до $10^4 \text{ Па}\cdot\text{с}$.

Показано, что вязкости индивидуальных 8 % растворов ГЛГ и ПАН в ДМСО в условиях ньютоновского течения различаются на 2 порядка: $3 \cdot 10^{-2} \text{ Па}\cdot\text{с}$ для ГЛГ и $2,5 \text{ Па}\cdot\text{с}$ для ПАН. Вязкость композиционного раствора составляет $5 \cdot 10^2 \text{ Па}\cdot\text{с}$. Очевидно, что между полимерами происходит сильное межмолекулярное взаимодействие, приводящее к значительному увеличению вязкости композиционного раствора (на 2 порядка по сравнению с ПАН).

Результаты ТГА полученных образцов при различном соотношении исходных компонентов (табл. 1) показывают заметный рост коксового остатка при $800 \text{ }^\circ\text{C}$, свидетельствующий о роли ПАН в формировании углеродной массы даже при пониженном содержании ПАН в композите.

Таблица 1. Коксовый остаток образцов КМ при термообработке до $800 \text{ }^\circ\text{C}$

Соотношение компонентов ПАН: ГЛГ	Коксовый остаток (мас.%)	
	воздух	аргон
0:100	21,7	23,6
100:0	46,6	92,3
50:50	50,8	85,5
30:70	48,3	86,7
20:80	47,3	84,6

Сопоставление кривых ДТГ исходных компонентов (рис.1 кривые 1 и 5) позволяет сделать заключение об образовании продукта взаимодействия полиакрилонитрила с гидролизным лигнином, термохимические реакции которого заметно отличаются от суммарных эффектов исходных соединений. В указанном температурном диапазоне для ГЛГ характерны реакции термодеструкции, при которых образуются фрагменты с активными феноксильными радикалами, являющиеся катализаторами циклизации ПАН. В этом случае возможно образование смешанных структур, представляющих собой привитые сополимеры ПАН на фрагментах лигнина различной молекулярной массы. Термодеструкция этих сополимеров будет проходить со скоростью, отличной от деструкции ПАН и ГЛГ, также возможна вторичная сшивка ГЛГ с участием нитрильных групп. Вероятно, сохранение полиакрилонитрильной цепи в составе композита обеспечивает существенное увеличение коксового остатка при карбонизации композита до $800 \text{ }^\circ\text{C}$, несмотря на снижение в нем концентрации ПАН.

Ещё одним показателем взаимодействия ГЛГ с ДМСО являются данные электронной микроскопии. На фотографиях, представленных на рис. 2 и 3 заметны признаки, отличающие морфологическую структуру различных образцов исходных соединений и продуктов их взаимодействия.

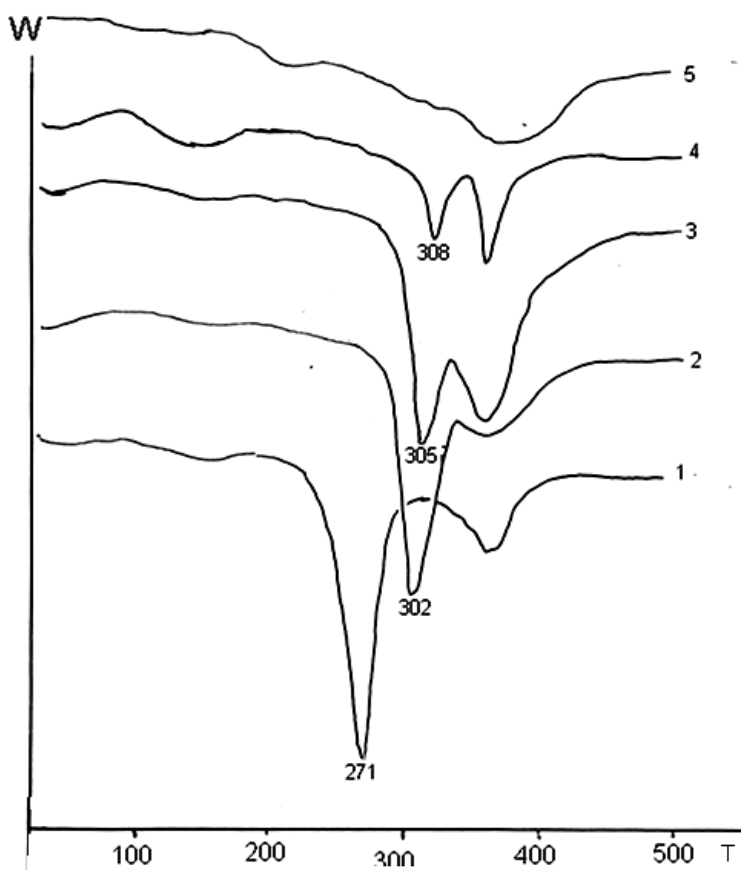


Рис. 1. Кривые ДТГ исходных компонентов: ПАН(1), ГЛГ(5) и композитов на их основе: 50:50 (2), 30:70 (3) и 20:80 (4). Т – температура, °С; W – скорость потери массы – %·мин⁻¹

На рис. 2, а и 2, б показана структура исходного ГЛГ, прогретого до 200°С, и образца ГЛГ, обработанного при той же температуре ДМСО. Сопоставление этих картин показывает изменение формы частиц ГЛГ. По данным ЭДС заметно увеличение содержания серы, которая удерживается в структуре ГЛГ в результате образования комплексов за счет водородных связей между серой диметилсульфоксида и кислородсодержащими группами ГЛГ. Это является также одной из причин, облегчающих взаимодействие ГЛГ с ПАН, о наличии которого указано в приведённых выше данных термического и ИК-анализов. Дополнением к этому заключению являются

результаты ЭДС композитного материала (табл. 2) в статистических точках сечения образца, в которых установлено присутствие всех элементов, входящих в состав исходных компонентов и растворителя*.

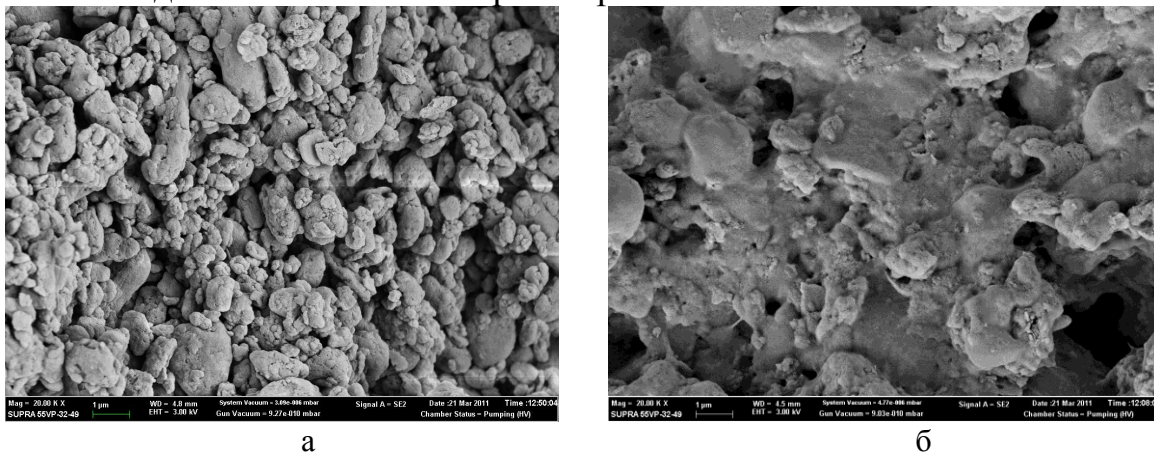


Рис. 2. Микрофотографии исходного ГЛГ, обработанного при 200 °С (а) и ГЛГ, обработанного ДМСО при 200 °С (б)

Приведённые в табл. 2 данные относятся как к внутренним областям волокна, сформованного из композита, так и к его поверхности. Электронные фотографии волокон представлены на рис. 3, что свидетельствует об

отсутствии расслоения исходных соединений – продукта взаимодействия ПАН–ГЛГ.

Табл. 2. Элементный анализ композиционного материала (мас %)

Спектр*	C	N	O	Si	S
Спектр 1	90,71	2,04	6,27		0,99
Спектр 2	94,02	1,73	1,86		2,39
Спектр 3	88,72	5,90	4,38	0,20	0,80
Спектр 4	85,45	4,04	2,64	1,70	6,18
Спектр 5	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

*В электронной микроскопии на упомянутом выше приборе предусмотрена возможность проведения элементного анализа в любой точке образца, называемой спектром.



а



б

Рис.3. Микрофотографии волокон композита: внутренний срез (а), поверхностная структура (б)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сазанов Ю.Н., Крутов С.М., Сапрыкина Н.Н., Костерева Т.А., Попова Е.Н., Ипатова Е.Н., Куликова Е.М., Кошелева И.В., Спирина Т.Н. // Физикохимия растительных полимеров: матер. конф. Архангельск, 2013. С. 19–22.
2. Сазанов Ю.Н., Крутов С.М., Спирина Т.Н., Костерева Т.А., Сапрыкина Н.Н., Попова Е.Н., Андреева О.А., Новосёлова А.В. //Журн. прикл. хим. 2013. Т. 86, вып. 6. С. 992–997.
3. Сазанов Ю.Н., Крутов С.М., Грибанов А.В., Спирина Т.Н., Куликова Е.М., Федорова Г.Н., Попова Е.Н., Сумерской И.В., Елоховский В.Ю., Юдин В.Е. //Журн. прикл. хим. 2011. Т. 84, вып. 7. С. 1167–1174.
4. Ипатова Е.В., Костерева Т.А., Куликова Е.М., Крутов С.М., Сазанов Ю.Н. // Современные проблемы науки о полимерах. 2013. С. 35.
5. Сазанов Ю.Н., Грибанов А.В., Фёдорова Г.Н., Куликова Е.М., Новосёлова А.В. // Физико–химия полимеров: синтез свойства, применение. Тверь. 2013. Вып. 15. С. 288–294.
6. Заявка на изобретение 12.12.2012. № 2012153414.
7. Крутов С.М., Зарубин М.Я., Сазанов Ю.Н. Лигнины. СПб., 2011. 410 с.

О ВОЗМОЖНОСТИ НАНЕСЕНИЯ ИОНОВ Cu^{2+} НА ПОВЕРХНОСТИ ТЕРМИЧЕСКИ ОБРАБОТАННОГО НИТРОНА

В работе изучена сорбция ионов меди термически обработанным нитроном. Показано, что образование содержащих различные гетероатомы циклических структур в полимере в процессе термической обработки способствует сорбции ионов меди из аммиачных растворов этим полимером. Изучены изотермы адсорбции, рассчитаны термодинамические параметры процесса. Выявлено, что процесс протекает с уменьшением свободной энергии, энтальпии и энтропии системы. Проведённые исследования показали возможность нанесения на поверхность термически обработанного нитрона ионов меди с концентрацией 40 мг/г.

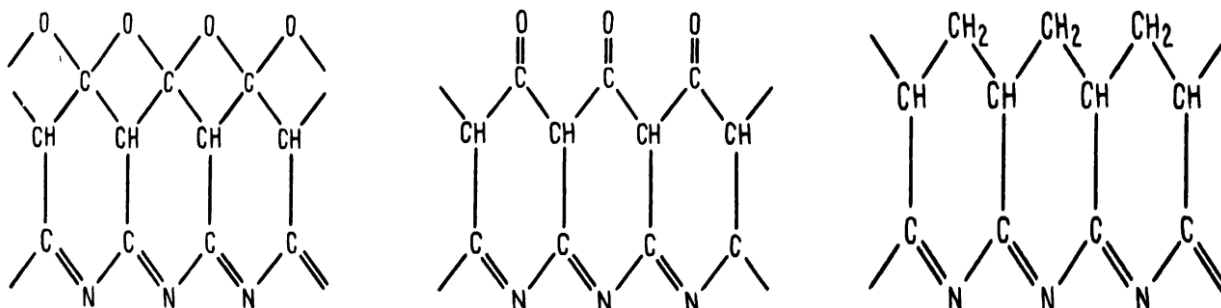
Металлсодержащие полимерные материалы являются предметом интенсивных исследований в связи с перспективами их использования в различных областях техники и технологии. Для синтеза металл–полимерных композитов можно использовать разные методы: обработка полимерных пленок парами металлов, химические реакции солей металлов в полимерных растворах с последующим выделением соответствующего полимера, полимеризация различных металлсодержащих мономерных систем. Важное преимущество рассматриваемого способа синтеза металлполимерного нанокompозита заключается также в том, что формирование наночастиц металла происходит без участия стабилизаторов, которые адсорбируются на поверхности наночастиц и экранируют их [1–4].

Изучение каталитических свойств наноразмерных частиц благородных металлов, стабилизированных в наноструктурированной матрице сверхсшитого полистирола (СПС), показало перспективность применения этих систем в реакциях селективного окисления, гидрирования и энантиоселективного гидрирования, которые часто используются при синтезе витаминов и лекарственных средств. Использование наноразмерных катализаторов в промышленном масштабе позволяет сократить стадии производства, увеличить выход продукта и повысить экологическую безопасность существующих производств.

В работе [5] обсуждаются синтез моно– (Pt, Ru, Pd), би– (Pt–Pd, Pt–Ru, Pd–Ru) и триметаллических (Pt–Pd–Ru) наночастиц в порах полимерной матрицы СПС, их структура и каталитические свойства. Физико–химические исследования показали, что формирование металлсодержащих наночастиц зависит от свойств наноструктурированной полимерной матрицы, природы исходного прекурсора металла и от условий синтеза. Показано, что имеются все основания рекомендовать использование наноразмерных катализаторов в важнейшей области тонкого органического синтеза – получении субстанций для лекарственных средств, витаминов и пищевых добавок, т.е. в фармацевтической и пищевой промышленности. Таким образом, из выше изложенного видно, что проблема создания нанометаллических систем на

поверхности полимерных матриц актуальна как с практической, так и теоретической точек зрения.

Волокно нитрон отличается от других волокон термостойкостью, прочностью, стойкостью в агрессивных средах. Из-за малого коэффициента влажности, линейной структуры основной цепи ($-\text{CH}_2 - \text{CH}-$) и прочности связи ($-\text{C}\equiv\text{N}$) нитрильной группы уменьшается возможность введения



наночастиц металла. В целях устранения вышеуказанных недостатков и создания активных центров нитрон из волокна термической обработкой получают чёрный Орлон, обладающий ароматической структурой, имеющий в составе O, N – гетероатомы.

Целью данной работы является исследование сорбции ионов Cu^{2+} на поверхности чёрного Орлона – материала, полученного термической обработкой полиакрилонитрильного волокна нитрон для получения наночастиц металла, нанесённых на полимерной поверхности.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве углеродсодержащих материалов было использовано термически обработанное волокна нитрон (чёрный Орлон). Для получения чёрного Орлона волокна нитрон подвергается обжигу при $180-240^\circ\text{C}$. При этом обжиг проводится в три этапа:

- 1) Нижняя температура ($180-200^\circ\text{C}$);
- 2) Средняя температура ($200-220^\circ\text{C}$);
- 3) Высокая температура ($220-240^\circ\text{C}$).

При каждом интервале температур волокно обжигается в течение 60, 120, 180 и 240 мин. При этом учитывается скорость повышения температуры ($1^\circ\text{C}/\text{мин}$; $1,5^\circ\text{C}/\text{мин}$; $2^\circ\text{C}/\text{мин}$; $2,5^\circ\text{C}/\text{мин}$; $3^\circ\text{C}/\text{мин}$). В результате экспериментов наблюдается потемнение волокна нитрон. В итоге получают волокнообразное, хрупко-волокнообразное, хрупко-жесткие вещества. Чёрное волокнообразное вещество называется чёрным Орлоном имеет гибко-прочную структуру.

Требуется осторожный подход при получении чёрного Орлона из волокна нитрон. Процесс требует медленного повышения температуры. Кислород играет решающую роль при фазовом распределении молекулярной структуры волокна, в сохранении вещества в монодисперсном состоянии, при сшивке углеродных атомов и других показателей качества (рис. 1).

Волокно чёрный Орлон (ВЧО), полученное на основе волокна нитрон, обладает сорбционными свойствами, является термостойким, прочным и эластичным материалом [6].

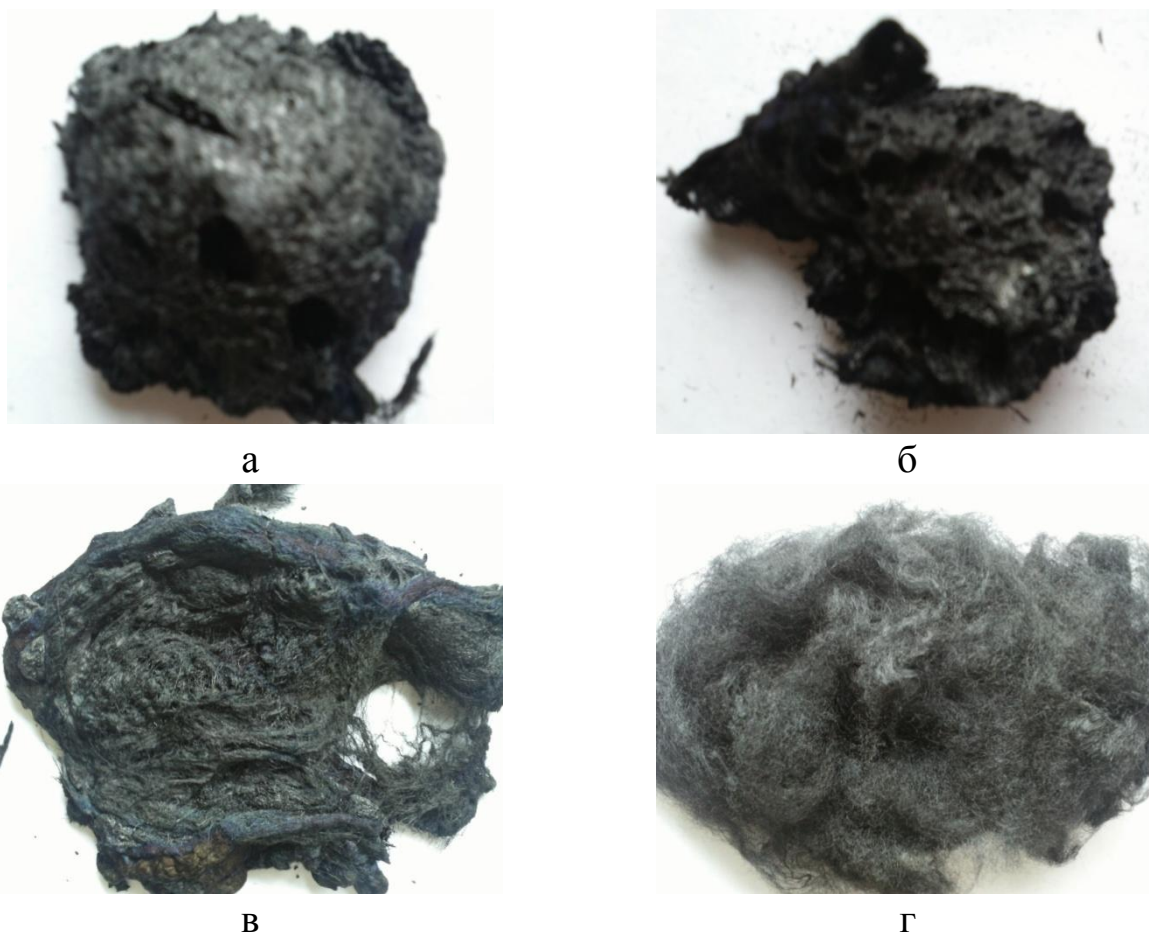


Рис.1. Продукты обжига волокна нитрон: а) продукт, полученный при обжиге с резким повышением температуры; б) продукт, полученный при 573К, время обжига 180 мин; в) продукт, полученным без кислородным обжигом; г) волокно чёрный Орлон, полученное при 493К за 180 мин

Для нанесения ионов Cu^{2+} использовали аммиачный раствор комплексной соли $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$. Сорбцию ионов рассчитывали по изменению концентрации ионов Cu^{2+} . Концентрацию ионов Cu^{2+} определяли спектрофотометрическим методом по изменению оптической плотности среды при 617,5 нм.

Результаты исследований приведены на рис. 2. Как видно из рис. 2 в процессе сорбции концентрация ионов Cu^{2+} в исходном растворе понижается, а повышение температуры способствует этому процессу. Следовательно, поглощение ионов Cu^{2+} на поверхности волокна чёрный Орлон, происходит в основном за счёт хемосорбции.

Аморфное строение и наличие гетероатомов (N, O) в структуре ВЧО известно из литературных данных. Этим обусловлена сорбирующая способность волокна по отношению к металлам d-ряда. Гетероциклическое строение волокна обеспечивает его прочность и устойчивость к агрессивным средам.

На рис. 3 приведена изотерма адсорбции ионов Cu^{2+} ВЧО в координатах уравнения Лэнгмюра. Из данных зависимостей были рассчитаны K -адсорбции и Γ_{∞} – максимальная адсорбция (таблица).

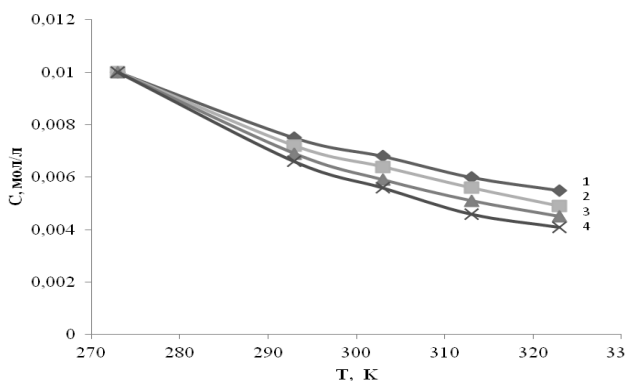


Рис.2. Зависимость концентрации исходного раствора от температуры в процессе сорбции на волокне чёрный Орлон ионов Cu^{2+} [СТАМ]=0,01 М:1 – сорбция за 60 минут; 2 – сорбция за 120 мин; 3 – сорбция за 180 мин; 4 – сорбция за 240 мин

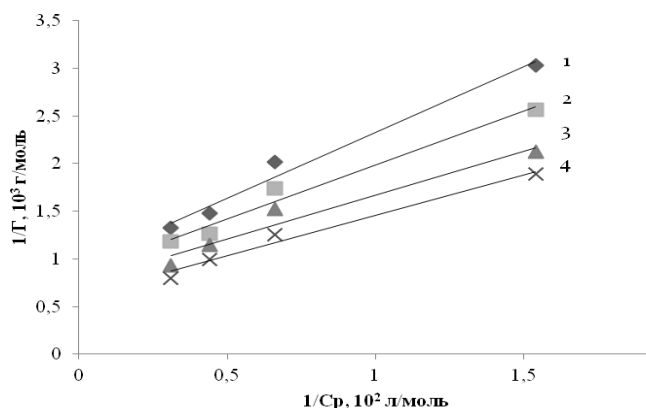


Рис.3. Изотерма сорбции Cu^{2+} ионов на поверхность ВЧО. 1 – 293 К; 2–303 К; 3–313 К; 4–323 К

Термодинамические параметры сорбции ионов Cu^{2+} на поверхности ВЧО приведены в таблице.

Таблица. Термодинамические параметры сорбции ионов Cu^{2+} на поверхности ВЧО

T, К	$\Gamma_{\infty} \cdot 10^{-4}$ моль/г	K, л/моль	ΔG Дж/моль	ΔH Дж/моль	ΔS Дж/моль
293	1,18	52,27	-9633,2	-12035,06	-8,19
303	1,22	60,21	-10318,1		-5,66
313	1,41	69,81	-11043,4		-3,17
323	1,43	76,50	-11641,8		-1,22

Из таблицы видно, что с повышением температуры значения Γ_{∞} и K повышаются, и адсорбция протекает с уменьшением свободной энергии и энтропии системы, что обычно характерно для процессов адсорбции, идущих с компактизацией системы.

Таким образом, изучением сорбции ионов Cu^{2+} на поверхности термически обработанного волокна нитрон (чёрного Орлона) показана возможность нанесения ионов Cu^{2+} на волокно с концентрацией 30–40 мг/г.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ciardelli F., Tsushida E., Woehrl D. Macromolecule – Metal Complexes. Berlin; Heidelberg, 1996. 117 p.
2. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. М., 2000. 233 с.
3. Трахтенберг Л.И., Герасимов Г.Н., Григорьев Е.И. Полимерные материалы // ЖФХ. 1999. №73. 264 с.
4. Сергеев Г.Б. Высокмолекулярные соединения // Вестник. М., 1999. 312 с.
5. Proceedings of the WTEC Workshop «Assessment of International r&d in Catalysis by Nanostructured Materials». Arlington. 29.11.2007. P.11.
6. Zhou G., Lu M., Yang Z. Aqueous Synthesis of Copper Nanocubes and Bimetallic Copper Palladium Core-Shell Nanostructures // Langmuir. 2006. – Vol. 22. Issue 13. P. 5900–5903.

НОВЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДИМИДАЗОЛЬНЫХ СВЯЗУЮЩИХ

Проведены исследования в области полимерного материаловедения при создании полимерных материалов на основе эпоксидимидазольных связующих. Разработаны новые эпоксидные композиции, превращающиеся по механизмам полиприсоединения и анионной полимеризации с участием различных имидазолов в сетчатые терлостойкие полимеры и композиты. Установлена высокая эффективность имидазолов, их солей и аддуктов как латентных катализаторов, отвердителей и структурных модификаторов в реакциях отверждения эпоксидных связующих. Изготовлены и испытаны полимеры и композиты (углепластики, стеклопластики) в широком температурном диапазоне. Определены физико-механические, теплофизические и адгезионные свойства эпоксидных композиций. По установленным характеристикам разработанные эпоксидимидазольные связующие и композиты на их основе могут быть востребованы в авиакосмической и ракетной технике как перспективные материалы.

Благодаря своим уникальным физико-химическим свойствам (ароматичность, кислотно-основные свойства, существование ассоциатов, лабильная таутомерия незакрепленных форм) имидазол и его производные находят широкое применение в химических превращениях. Количество публикаций и патентов в области кинетики и катализа в реакциях образования полимерных систем постоянно растет [1]. К достоинствам полимерных материалов, полученных при участии имидазолов, многие авторы публикаций относят высокую термостабильность и водостойкость, хорошие адгезионные и электроизоляционные свойства. Научная информация о разработке терлостойких полимерных материалов с комплексом заданных термомеханических, физико-механических и адгезионных свойств, к сожалению, ограничена и носит, как правило, аннотационный характер. Развивая научное направление исследований в области полимерного материаловедения, в ИТХ УрО РАН проводятся работы по синтезу и изучению свойств новых полимеров и полимерных материалов на основе эпоксидимидазольных связующих.

За рубежом имидазолы известны как отвердители эпоксидных смол. Что касается отверждения эпоксидных смол ангидридами кислот в присутствии катализаторов имидазолов, то такие сведения ограничены. Нами изучены каталитическая активность и концентрационная зависимость 1-винилимидазола и 2-этил-4-метилимидазола на модельной системе фенилглицидиловый эфир (ФГЭ) – изометилтетрагидрофталеый ангидрид (ИМТГФА) и выявлены особенности каталитического действия через образование активных

промежуточных комплексов – аддуктов. Исследование аддуктообразования 2-этил-4-метилимидазола с ИМТГФА методом ИК-спектроскопии показало, что реакция идет по ангидридной группе. При этом исчезают характерные полосы поглощения ангидрида 1854, 1780, 973, 922 см^{-1} , появляется интенсивная полоса поглощения карбонильной группы 1705 см^{-1} . Образование аддуктов ИМТГФА – имидазол состава 1:1 и 1:2 подтверждено результатами, полученными методом ДСК (рис.1, а). Кинетика отверждения эпоксидной смолы ЭД–20 ИМТГФА в присутствии выделенного аддукта показала, что он также является катализатором данной реакции (рис.1, б). Таким образом, можно сделать вывод о том, что в реакционной системе эпоксидная смола – ангидрид в присутствии имидазолов образуются аддукты имидазола, как с эпоксидной смолой, так и с ангидридом, которые являются истинными катализаторами процесса отверждения. Кинетические кривые – термограммы ДСК и рассчитанные по ним кинетические параметры, характеризующие процесс отверждения эпоксиангидридных композиций под действием катализаторов имидазолов, приведены на рис. 2 и в табл. 1.

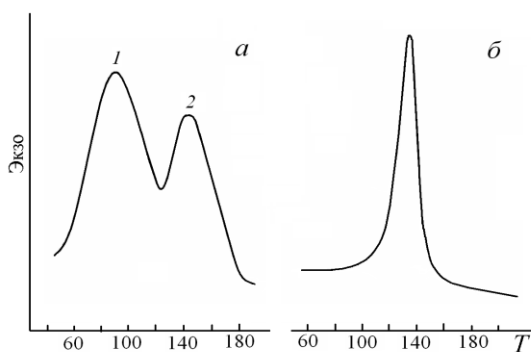


Рис. 1. Термограммы ДСК образования аддуктов ИМТГФА с 2-этил-4-метилимидазолом состава 1:1 (1) и 1:2 (2) (а) и отверждения ЭД–20 ИМТГФА в присутствии аддуктов (б). Т – температура ($^{\circ}\text{C}$)

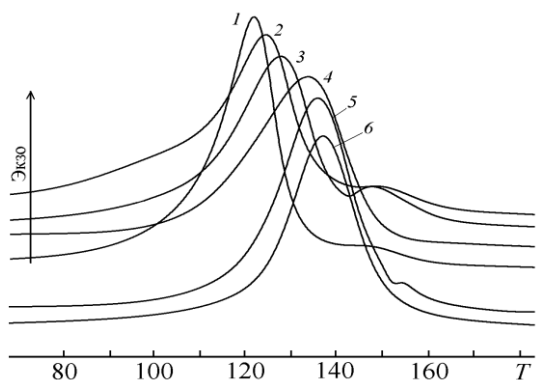


Рис. 2. Термограммы ДСК реакции отверждения ЭД–20 □ ИМТГФА в присутствии имидазолов: 1 □ 2-метилимидазол, 2 – имидазол, 3 □ 1-винилимидазол, 4 – 2,4,6-трис(диметиламинометил)фенол, 5 – 2-фенилимидазол, 6 – 2-этил-4-метилимидазол. Т – температура ($^{\circ}\text{C}$)

Данные таблицы показывают, что все имидазолы, кроме комплекса хлорида цинка с имидазолом, являются активными катализаторами реакции отверждения эпоксидной смолы, сравнимыми с третичными аминами или превосходящими их. Комплекс хлорида цинка с имидазолом можно отнести к латентным или скрытым катализаторам отверждения. В табл. 2 приведены результаты испытаний полимеров каталитического отверждения. Как видно из данных таблицы, все исследованные

имидазолы повышают температуру стеклования на 25–35°C и соответственно теплостойкость на 10–20°C. Обращает внимание факт установления почти одинаковых значений температуры стеклования, определенной термомеханическим методом, и теплостойкости по Вика.

Таблица 1. Кинетические параметры реакций отверждения эпоксидной смолы ЭД–20 ИМТГФА в присутствии имидазолов

Катализатор	Температура, °С		Тепловой эффект, Дж·г ⁻¹	Эффективная энергия активации E, КДж·моль ⁻¹
	T _{нач}	T _{пик}		
Имидазол	50	124	357	67
1–винилимидазол	45	128	324	69
2–этил–4–метилимидазол	65	134	366	82
2–метилимидазол	50	123	352	85
2–фенилимидазол	70	136	350	86
ZnCl ₂ ·2имидазол	105	180	340	101
2,4,6–трис–(диметиламинометил)фенол	75	145	312	87

Таблица 2. Деформационно–прочностные характеристики, температура стеклования, теплостойкость эпоксиангидридных полимеров, полученных в присутствии имидазолов

Катализатор	σ, МПа	ε, %	Температура стеклования, °С	Теплостойкость по Вика, °С
Имидазол	48	11	134	137
1–винилимидазол	50	12	139	139
2–этил–4–метилимидазол	54	15	140	146
2–метилимидазол	46	10	132	136
2–фенилимидазол	52	14	137	142
2,4,6–трис(диметиламинометил)фенол	45	9	105	127

Эпоксидные связующие на основе смолы ЭД–20 и отвердителя ИМТГФА, как известно, применяются для изготовления профильных стеклопластиков. Они обладают достаточно хорошими технологическими и физико–механическими свойствами. Однако они имеют недостаточную теплостойкость, что ограничивает их применение при высоких температурах. Для повышения теплостойкости эпоксидных полимеров в литературе предлагаются различные способы химической и структурной модификации. Наилучшие результаты получены при введении в состав связующих добавок циклических соединений. Химическая и структурная модификация различными по природе циклическими модификаторами позволяет повысить температуру стеклования на 10 – 30°C, что не решает задачу создания теплостойких материалов для теплонагруженных изделий авиационной и ракетной техники. Нами исследованы и разработаны связующие на основе циклического метилэндикового ангидрида (МЭА) и катализаторов отверждения имидазольного типа – кремнийорганических производных имидазола, пиразола, индазола и бензимидазола. Указанные

продукты синтезированы в ГНЦ ГНИИХТЭОС и предоставлены для исследований профессором В.Д. Шелудяковым [2; 3].

Таблица 3. Кинетические параметры реакций отверждения эпоксидных смол метилэндиковым ангидридом.

Смола	Катализатор	Температура, °С		Тепловой эффект, Дж·г ⁻¹	Эффективная энергия активации E, КДж·моль ⁻¹	k ₀ ·10 ³ , с ⁻¹
		T _{нач}	T _{пик}			
ЭД-20	1МИ	70	130	225	72	4,444
УП-643	1МИ	75	138	237	73	4,325
ЭХД	1МИ	80	138	186	79	4,679
ЭД-20	ГС1	132	160	241	104	4,560
ЭД-20	ГС2	128	148	111	144	8,143
ЭД-20	ГС6	144	175	65	138	6,876
ЭД-20	ГС7	120	145	280	119	6,827

1МИ – 1 метилимидазол; ГС1 – 1-[2-(триметоксисилил)этил]-1Н-бензимидазол; ГС2 – 3,5-диметил-1-[2-(триметоксисилил)этил]-1Н-пиразол; ГС6 – 2 метил-1-[2-(силатронил)этил]-1Н-имидазол; ГС7 – 1Н-[2-(силатронил)этил]-1Н-индазол

Таблица 4. Свойства полимеров ангидридного отверждения при сжатии

Связующее	Температура испытаний						T _g , °С	Теплостойкость по Вика
	25°С			150°С				
	σ, МПа	E, МПа	ε, %	σ, МПа	E, МПа	ε, %		
ЭД-20 – МЭА – 1МИ	125	1840	28	97	1560	42	174	185
ЭД-20 – МЭА – ГС1	130	1900	29	105	1610	38	178	190
УП-643 – МЭА – ГС2	140	2050	25	125	1900	43	182	195
ЭХД – МЭА – ГС6	170	2270	17	148	1752	36	195	250
ЭД-20 – МЭА – ГС7	135	1925	31	128	1710	34	180	200
ЭД-20 – ИМТГФА – УП-606/2	110	1610	34	52	–	48	110	125

В табл. 3 приведены результаты изучения кинетики отверждения эпоксидных смол метилэндиковым ангидридом под действием новых катализаторов имидазольного типа. В сравнении с 1-метилимидазолом новые кремнийсодержащие соединения имидазольного типа оказались латентными катализаторами ангидридного отверждения эпоксидов. С учетом этого были разработаны и испытаны новые полимерные материалы с высокими значениями теплостойкости и физико-механических характеристик в широком диапазоне температур (табл. 4).

В последнее время одним из приоритетных направлений современной «зеленой химии» является использование ионных жидкостей в качестве перспективных сред для проведения органических реакций. Нами были

выбраны и изучены соли 1-бутил-3-метилимидазолия в качестве катализаторов в синтезе эпоксиангидридных полимеров. Синтез проводили химическим взаимодействием эпоксидных олигомеров – диглицидилового эфира дифенилолпропана (ЭД-20) и олигодиентетрауретандиэпоксида (ПДИ-3АК) с изометилтетрагидрофталевым ангидридом (ИМТГФА) под действием катализаторов – солей 1-бутил-3-метилимидазолия (СБМИ) общей формулы: $\text{C}_4\text{H}_9\text{N}_3\text{X}$, где X – Br, BF₄, PO₄, HSO₄.

Указанные соли с различными анионами были синтезированы М.С. Груздевым в Институте химии растворов РАН (г. Иваново) на основе 1-метилимидазола и описаны в работе [4]. Как было установлено, незамещенные по азоту имидазолы образуют аддукты с ангидридами кислот, которые катализируют реакцию полиприсоединения эпоксидной группы олигомера с ангидридной с образованием сетчатого полимера. Исследование кинетики взаимодействия эпоксидных олигомеров ЭД-20 и ПДИ-3АК с ИМТГФА в присутствии СБМИ методом ДСК показало, что они являются катализаторами реакции полиприсоединения. Каталитическая активность их несколько ниже активности третичных аминов и имидазолов (табл.5). Из числа изучаемых солей был выбран наиболее активный 1-бутил-3-метилимидазолий бромид (СБМИ-Br) для дальнейших исследований.

Таблица 5. Кинетические параметры реакции взаимодействия ЭД-20 с ИМТГФА под действием катализаторов

Катализатор	T _{нач.} , °C	T _{пик.} , °C	Q, Дж/г	E, КДж/моль
1-бутил-3-метилимидазолий тетрафторборат	120	214	387	100
1-бутил-3-метилимидазолий сульфат	120	222	317	102
1-бутил-3-метилимидазолий фосфат	82	156	331	95
1-бутил-3-метилимидазолий бромид	70	137	322	92
1-метилимидазол	45	125	350	75
2,4,6-трис(диметиламинометил)фенол	75	145	312	87

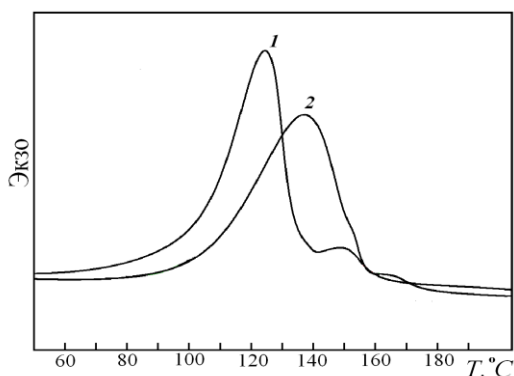


Рис. 3. Кривые ДСК реакции отверждения ЭД-20 ИМТГФА в присутствии катализаторов: 1 □ 1-метилимидазола; 2 □ 1-бутил-3-метилимидазолий бромида.

Как и следовало ожидать каталитическая активность СБМИ–Br меньше чем у 1–метилимидазола, являющегося исходным продуктом при синтезе соли (рис.3). Это связано с тем, что соль обладает в большей степени латентными свойствами по сравнению с 1–метилимидазолом и в механизме ее взаимодействия при синтезе эпоксиангидридных полимеров имеются определенные отличия. Для установления этих отличий методом ИК–спектроскопии изучено взаимодействие СБМИ–Br с компонентами эпоксидных композиций олигомерами ЭД–20, ПДИ–3АК и ИМТГФА. На Анализ результатов обработки спектров показал следующее. При взаимодействии СБМИ–Br с ИМТГФА при температуре 100⁰С реакция идет по ангидридной группе с образованием олигоамидов, полиангидридов и кетонов. Образующиеся аддукты представляют собой вязкие жидкости, устойчивые при хранении и являющиеся активными катализаторами процесса отверждения эпоксиангидридного связующего (рис.4). По всей вероятности, эти аддукты можно отнести к комплексам с переносом заряда. Судя по однотипным диаграммам ДСК, механизм катализа реакции отверждения в присутствии аддуктов, полученных на основе СБМИ–Br и исследованного ранее 2–этил–4–метилимидазола, является одним и тем же. Более сложный характер наблюдается в механизме взаимодействия СБМИ–Br с эпоксидными олигомерами ЭД–20 и особенно с ПДИ–3АК, содержащим в молекуле четыре уретановые и две концевые эпоксидные группы. Это связано с особенностями их строения и различием реакционной способности концевых эпоксидных групп.

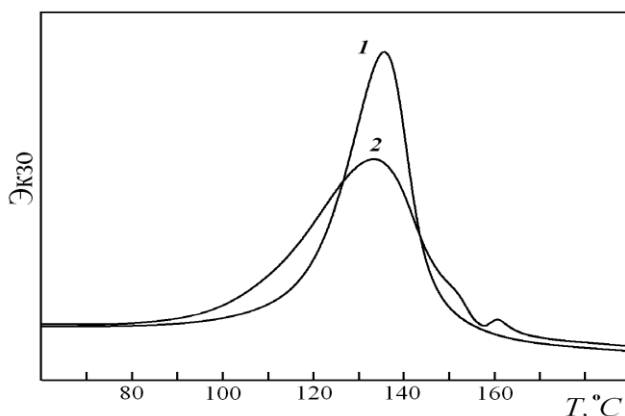


Рис. 4. Кривые ДСК реакции отверждения ЭД–20 ИМТГФА в присутствии продуктов взаимодействия: 1 □ 2–этил–4–метил–имидазол + ИМТГФА; 2 □ 1–бутил–3метил–имидазолий бромид + ИМТГФА.

Различие в реакционной способности катализаторов оказывает существенное влияние на реологические свойства реакционных смесей (рис.5). Жизнеспособность композиции с катализатором СБМИ–Br t_3^* достигает 178 ч, что позволяет отнести его к латентным катализаторам, а композицию к одноупаковочной.

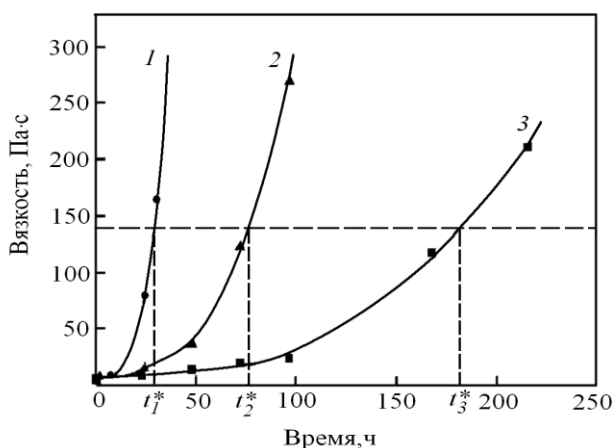


Рис. 5. Изменение динамической вязкости эпоксиангидридных композиций при $T=25^{\circ}\text{C}$ от времени в присутствии катализаторов: 1 \square 2,4,6-трис(диметиламинометил)фенол; 2 \square 1-метилимидазол; 3 \circ 1-бутил-3-метилимидазолий бромид

С использованием катализатора СБМИ-Br были синтезированы полимеры и изучены их свойства, которые приведены в табл.6.

Таблица 6. Реологические, физико-механические, термические свойства эпоксидных полимеров

Состав композиции	t^* , ч	Условия синтеза	T_g , $^{\circ}\text{C}$	Физико-механические свойства при растяжении		Водопоглощение 25°C 24ч, %	T , $^{\circ}\text{C}$ 50% потери массы
				σ , МПа	ϵ , %		
ЭД-20 – 100 ИМТГФА – 80 СБМИ-Br – 0,5%	178	120°C –3ч 160°C –3ч	135	60	12	0,17	410
ЭД-20 – 100 ИМТГФА – 80 2,4,6-трис(диметиламино-метил)фенол – 0,5%	30	120°C –3ч 160°C –3ч	105	55	10	0,11	400
ПДИ-ЗАК – 100 ИМТГФА – 6,6 СБМИ-Br – 1%	240	80°C –72ч 120°C –3ч	– 82	4	415	–	450
ПДИ-ЗАК – 100 ИМТГФА – 6,6 2,4,6-трис(диметиламино-метил)фенол – 1%	40	80°C –72ч 120°C –3ч	– 76	2,2	142	–	450

Данные таблицы показывают, что по физико-механическим и термическим свойствам и водостойкости полимеры, синтезированные с использованием катализаторов СБМИ-Br и 2,4,6-трис(диметиламинометил)фенола, находятся примерно на одном уровне. Что касается влияния катализаторов на формирование структуры, то обнаружено повышение на 30°C температуры стеклования и соответственно теплостойкости полимеров, полученных в присутствии СБМИ-Br. Таким образом, соль 1-бутил-3-метилимидазолия бромид можно отнести также к структурным модификаторам. Прочность и критическая деформация при растяжении эластомера на основе ПДИ-ЗАК

и СБМИ–Br повышается почти в 2 раза по сравнению с эластомером, синтезированным в присутствии третичного амина. Повышение прочности связано, вероятно, с образованием в полимере сильного межмолекулярного взаимодействия, в частности донорно–акцепторных связей, энергия которых может достигать 40 ккал/моль. Это приводит к увеличению когезии и соответственно упруго–деформационных свойств полимеров. Температура стеклования эластомеров составляет –76 и –82⁰С, что позволяет отнести их к морозостойким.

Отверждаемые по ионному механизму эпоксидные олигомеры позволяют получать полимерные материалы с большей теплостойкостью, чем отвержденные по поликонденсационному механизму. Ранее нами была изучена катионная полимеризация эпоксидной смолы ЭД–20 и разработаны эпоксидные связующие катионного отверждения с использованием латентных катализаторов – отвердителей тетрафторборатов ароматических аминов [5]. В настоящей работе была изучена анионная полимеризация эпоксидных олигомеров разной функциональности в присутствии различных по структуре имидазолов и были определены физико–механические, термические и адгезионные свойства полученных полимеров. В качестве объектов исследований выбраны эпоксидные олигомеры разной функциональности: диглицидиловый эфир дифенилолпропана (двухфункциональная смола ЭД–20), полиглицидиловый эфир новолачной фенолформальдегидной смолы (трехфункциональная смола УП–643), тетраглицидиловый эфир 3,3`–дихлор–4,4`–диаминодифенилметана (четырефункциональная смола ЭХД). В качестве катализаторов анионной полимеризации использовали имидазол и его производные.

Методом ДСК было установлено, что все олигомеры независимо от функциональности и строения полимеризуются под действием имидазолов при одинаковых температурах с высокой скоростью (табл. 7).

Таблица 7. Кинетика анионной полимеризации эпоксидных олигомеров присутствии 1–метилимидазола

Эпоксидный олигомер	Температура, ⁰ С		Тепловой эффект Q, Дж·г ⁻¹	Энергия активации E, кДж·моль ⁻¹
	T _{нач}	T _{пик}		
ЭД–20	80	118	395	60
УП–643	80	120	467	70
ЭХД	80	120	558	66

Синтезированные полимеры по установленным методом ДСК режимам отверждения обладают достаточно высокими физико–механическими характеристиками и температурой стеклования (табл.8). В процессе термостарения полимеров анионной полимеризации установлено, что они являются тепло– и водостойкими, а также

термоустойчивыми материалами. Результаты для системы ЭД–20 (98%) – 2–этил–4–метилимидазол (2%) представлены в табл. 9.

Таблица 8. Физико–механические свойства эпоксидных полимеров

Олигомер	Катализатор	Температура стеклования, °С		Физико–механические характеристики при сжатии			
				Температура испытания 25°С		Температура испытания 150°С	
		ДСК	ДМА	σ, МПа	ε, %	σ, МПа	ε, %
ЭД–20	Имидазол	161	160	140	24	90	35
	1метилимидазол	162	158	130	25	90	35
	2–этил–4–метил имидазол	160	157	145	22	88	30
	1винилимидазол	159	155	130	25	85	32
УП–643	2–этил–4–метил имидазол	172	168	160	24	92	28
ЭХД	2–этил–4–метил имидазол	181	176	180	25	162	44
ЭД–20	Отвердитель изофорондиамин	145	140	94	14	26	41

Таблица 9. Физико–механические свойства на сжатие полимеров в процессе термостарения

Время термостарения при 150°С	Водопоглощение в горячей воде, 10 суток, %	σ, МПа	E, МПа	ε, %
Исходные образцы	1,48	134	1570	24
30 суток	1,52	118	911	32
60 суток	1,59	119	995	30
90 суток	1,8	123	910	34

По результатам исследований были разработаны, опубликованы и испытаны новые эпоксидные связующие и полимерные материалы на их основе различного назначения [6–11]. Связующие готовили в ИТХ УрО

Таблица 10. Физико–механические свойства на сжатие полимеров и композитов.

Состав связующего	Исходный полимер			Углепластик			Стеклопластик		
	σ, МПа	E, МПа	ε, %	σ, МПа	E, МПа	ε, %	σ, МПа	E, МПа	ε, %
УП–643–100 ИМТГФА– 80 2–этил–4–метил–имидазол 1%	208	2450	23	717	–	–	890	22890	4,7
ЭД–20 – 98 2–этил–4–метил–имидазол 2%	160	1800	24	–	–	–	650	21300	2,6

РАН, углепластики были изготовлены в Научно–исследовательском институте композиционных материалов, стеклопластики – в ООО «Поток–М» г. Перми в соответствии с договорами о научно–техническом сотрудничестве. В табл. 10 приведены результаты испытаний исходных полимеров и композитов на их основе при температуре 25°C. По уровню механических характеристик разработанные угле– и стеклопластики не уступают существующим. С учетом их высокой температуры стеклования и водостойкости они могут быть востребованы как конструкционные материалы в авиакосмической и ракетной технике.

Выводы

1. Методами ДСК, ДМА, ИК–спектроскопии изучена кинетика полимеризации эпоксидных олигомеров в присутствии различных имидазолов, продуктов их превращений и солей 1–бутил–3–метилимидазолия с неорганическими анионами Br, PO₄, BF₄, HSO₃, определены кинетические параметры реакций и механизма аддуктообразования в реакционной системе.

2. На основе эпоксидимидазольных систем синтезированы полимеры, изучены их физико–механические, адгезионные, теплофизические свойства. Установлено влияние имидазолов как структурных модификаторов и латентных катализаторов на повышение жизнеспособности связующих и температуру стеклования полимерных материалов.

3. Разработаны новые полимерные теплостойкие эпоксидные связующие, которые испытаны в составе композиционных материалов (стекло–, углепластики) в широком диапазоне температур с положительными результатами.

Работа выполнена при финансовой поддержке УрО РАН (проект 12И–3–2005).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Евтушенко Ю.М. //Химическая технология. 2003. №1. С.16–20.
2. Шелудяков В.Д. и др. // ЖОХ. 2011. Т.81, № 12. С. 2019–2028.
3. Шелудяков В.Д. и др. //ЖОХ. 2011. Т.81, № 12. С. 2029–2038.
4. Груздев М.С., Раменская Л.М. и др. // ЖОХ. 2009. Т. 79, вып.8. С. 1360–1368.
5. Федосеев М.С., Терешатов В.В., Державинская Л.Ф.//Химическая технология. 2008. №1. С. 26–29.
6. Федосеев М.С., Державинская Л.Ф. // Физико–химия полимеров: синтез, свойства и применение. Тверь, 2009. Вып. 15. С. 222–227.
7. Федосеев М.С., Державинская Л.Ф., Тиунова // Физико–химия полимеров: синтез, свойства и применение. Тверь, 2013. Вып. 19. С. 244–247.
8. Федосеев М.С., Шардаков И.Н. и др.// Перспективные материалы. 2013. № 8. С.11–17.
9. Федосеев М.С., Девятчиков Д.М. и др.//ЖПХ. 2013. Т.86, вып.9. С. 1474–1479.
10. Федосеев М.С., Зверева И.В. //ЖПХ. 2008. Т.81, вып.5. С.799–802.
11. Федосеев М.С., Глушков В.А. и др.// ЖПХ. 2012. Т.85, вып. 3. С. 485–489.

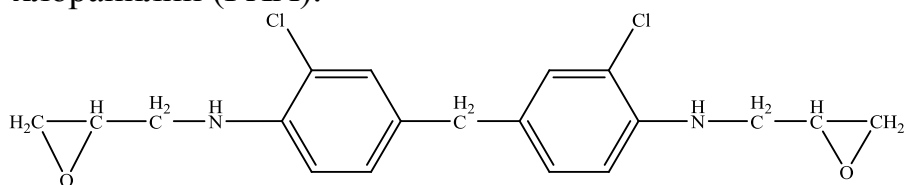
ТЕПЛОСТОЙКИЕ ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ
САМОТВЕРЖДАЮЩИХСЯ ЭПОКСИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ

Методом ДСК изучена кинетика отверждения термодинамически совместимой смеси эпоксидного латентного олигомера 4,4'-бис(глицидиламино)-3,3'-дихлордифенилметана и активного разбавителя N-глицидил-О-хлоранилина, определена вязкость в зависимости от содержания компонентов. Изготовлены образцы полимерных материалов по установленным режимам самоотверждения смесей олигомеров. Определены физико-механические и термомеханические характеристики. По существующей технологии на основе олигомера ЭСОД и углеродной ленты ЛУП-01 изготовлены и испытаны на разрыв углепластики в широком диапазоне температур (25–250 °С).

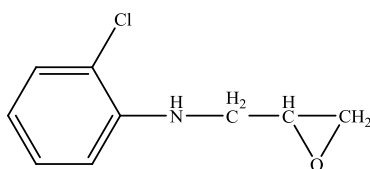
Полимерные композиты (углепластики) находят устойчивое применение в аэрокосмической промышленности, автомобилестроении, энергетике, строительстве. Их изготавливают на основе термореактивных эпоксидных связующих, обладающих высокой адгезией к углеродным волокнам, высокой когезионной прочностью, технологичностью. Следует отметить, что эпоксидные связующие относятся к коллоидно-дисперсным системам [1], фазовое разделение в которых наблюдается уже на стадии приготовления и хранения связующего. При изготовлении композитов кроме отвердителей армирующий материал также активно влияет на фазовое разделение в связующем, что приводит к термодинамической и агрегативной неустойчивости полимерной матрицы. В результате микроструктура, а также физико-механические и термомеханические (теплостойкость) свойства пластика изменяются со временем в худшую сторону, особенно при воздействии высокой температуры, влажности и нагрузки.

Разработанные к настоящему времени эпоксидные углепластики на основе эпоксидных связующих с температурой стеклования 160–190 °С имеют кроме этого такие технические недостатки как хрупкость и невысокие значения трансверсальной и сдвиговой прочности [2].

Цель настоящей работы — изучение кинетики отверждения, физико-механических и термомеханических свойств полимеров, полученных при отверждении самоотверждаемого олигомера и смеси при его разбавлении активным мономером. В качестве объекта исследования изучены олигомер 4,4'-бис(глицидиламино)-3,3'-дихлордифенилметан (смола ЭСОД) и N-глицидил-О-хлоранилин (ГХА):



ЭСОД



ГХА

Одним из путей повышения теплостойкости и улучшения физико-механических и термомеханических характеристик является исключение фазового разделения в связующем за счет построения матрицы на основе самоотверждающихся эпоксидных олигомеров с регулярной структурой.

В ИТХ УрО РАН проводятся фундаментальные и поисковые работы в этом направлении. В работах [3; 4] описан способ синтеза 4,4'-бис(глицидиламино)-3,3'-дихлордифенилметана (ЭСОД) и N-глицидил-О-хлоранилина (ГХА) и показана принципиальная возможность их превращений при самоотверждении в сетчатые полимеры и композиты.

Для исследований брали смеси, содержащие олигомер ЭСОД и добавки ГХА в количествах 5, 10 и 15%. Отдельно изучали смесь с добавкой 5% предварительно отвержденного и измельченного до мелкодисперсного состояния ГХА.

Композиции смешивали в лабораторном смесителе при температуре 40–50°C в вакууме в течение 15–20 мин. Реакционную смесь заливали в металлические формы щелевого типа и термостатировали до полного отверждения. Отверждение проводили при температурах, определенных при изучении кинетики реакции полимеризации методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на калориметре DSC 822e фирмы «METTLER–TOLEDO» (Швейцария) в динамическом режиме при скорости нагрева 5, 10 и 15 град./мин в диапазоне температур 25–300°C. На термограммах фиксировали температуру начала процесса ($T_{нач}$), температуру максимума тепловыделения ($T_{пик}$), мощность тепловыделения Q от времени. Эффективную энергию активации E определяли по методу Киссинджера, который позволяет вычислять её независимо от порядка реакции при ряде скоростей нагрева.

Физико-механические характеристики образцов в виде цилиндров – условную прочность при сжатии σ_{max} (максимальное напряжение, рассчитанное на начальное сечение образца), относительную критическую деформацию ϵ_{max} – определяли при температурах $25 \pm 2^{\circ}C$ и $150 \pm 2^{\circ}C$ и скорости сжатия 1 мм/мин на универсальной электромеханической испытательной машине FS-100СТ фирмы «The Testometric Company Ltd» (Великобритания).

Исследование термомеханических свойств полимеров проводили на установке NETZSCH DMA 242C, которая позволяет определять такие характеристики материала, как динамический модуль упругости, тангенс угла механических потерь. Эксперимент проводили при частоте 0,50 Гц и в диапазоне температур 100–250°C со скоростью нагрева 2 град./мин на образцах в виде балки с размерами $\sim 40 \times 6 \times 4$ мм (точность до 0,05 мм) в режиме нагружения — трёхточечном изгибе. Перемещение заданной величины прикладывали к среднему сечению балки. Амплитуда изгиба балки составляла 50–60 мкм. Такой режим внешнего воздействия реализовывал в поверхностных слоях балки скорость деформации, равную $\sim 5 \cdot 10^{-3}$ 1/с.

Изготовление углепластиков проводили путем пропитки ленты ЛУП–01, связующим с последующей раскройкой. Раскроенную ленту собирали в пакет (25 слоев) и укладывали в прессформу. Прессформу закрывали и сдавливали до заданной толщины \square 3 мм, после чего ставили в термошкаф для отверждения по режимам, определенным при изучении кинетики отверждения.

Вязкость реакционных смесей после смешения оценивали на ротационном вискозиметре «Rheotest–2» (Германия) с узлом конус – плита при постоянной скорости сдвига 180 с^{-1} при температуре $25 \pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$ (табл.1).

Таблица 1. Вязкость эпоксидных олигомеров при 25°C

Состав	Вязкость, Па·с
ЭСОД	5,745
ЭСОД+5%ГХА	5,127
ЭСОД+10%ГХА	4,554
ЭСОД+15%ГХА	3,688
ЭСОД+5%ГХА предварительно отвержденный	5,752

Результаты измерения вязкости смеси показаны в табл 1. Как и следовало ожидать, вязкость реакционных смесей уменьшается с увеличением содержания ГХА.

Таким образом, N–глицидил–O–хлоранилин является активным разбавителем и пластификатором 4,4’–бис (глицидиламино)–3,3’–дихлордифенилметана и существенно не изменяет термомеханические свойства. Наиболее технологичным и перспективным составом является состав с добавкой 10% ГХА. Он сочетает пониженную вязкость и высокие термомеханические свойства, близкие к значениям чистого олигомера ЭСОД.

Изучение кинетики отверждения и полимеризации эпоксидных олигомеров методом ДСК не выявило существенных различий в процессах полимеризации (данные представлены в табл. 2), однако наблюдается некоторое снижение температуры отверждения и теплового эффекта реакции.

Таблица 2. Кинетические параметры полимеризации смесей эпоксидных олигомеров

№	Состав	$T_{\text{нач}},$ $^\circ\text{C}$	$T_{\text{пик}},$ $^\circ\text{C}$	Тепловой эффект, Дж/г	Энергия активации, кДж/моль
1	ЭСОД	158	225	240	110
2	ЭСОД+5%ГХА	150	210	235	108
3	ЭСОД+10%ГХА	148	199	234	107
4	ЭСОД+15%ГХА	143	190	230	107
5	ЭСОД+5%ГХА предварительно отвержденный	155	218	265	113

В табл. 3 представлены физико–механические свойства полимеров при сжатии при температурах 25 и $150 \text{ }^\circ\text{C}$. Анализ результатов определения физико–механических свойств показал примерно одинаковый механизм разрушения, о чем свидетельствуют характерные зависимости механической прочности и деформации от температуры. Как и следовало ожидать, наибольшими значениями прочности и модуля упругости обладают полимеры на основе чистого олигомера ЭСОД, что связано с большей плотностью и

жесткостью образующейся сетки при отверждении по сравнению с другими полимерами.

Таблица 3. Физико–механические свойства полимерных материалов на сжатие

Состав	Температура испытаний					
	25 ⁰ С			150 ⁰ С		
	σ, МПа	E, МПа	ε, %	σ, МПа	E, МПа	ε, %
ЭСОД	257,2	2346,1	24,5	160,3	1516	26
ЭСОД+5%ГХА	234,2	2323,5	23,6	127,2	1081	28,6
ЭСОД+10%ГХА	215,7	2371,4	20,3	131,3	1152	31,4
ЭСОД+15%ГХА	163,4	2234,8	14	60,7	–	33
ЭСОД+5%ГХА, предварительно отвержденный	238,7	2324,8	23,4	132,7	1090,4	29,6

Полученные результаты по испытанию полимеров на сжатие коррелируют с данными термомеханического анализа. Сравнительный анализ экспериментальных данных, полученных на установке NETZSCH DMA 242С, показал, что данные полимеры обладают высокими значениями модуля упругости и температуры стеклования, которую оценивали в данном случае по перегибу на кривой зависимости тангенса угла механических потерь от температуры (рис 1,2).

Можно сделать вывод, что наиболее высокие значения модуля упругости и температуры стеклования имеют полимеры на основе олигомера ЭСОД. Материалы с такими высокими характеристиками являются теплостойкими и могут найти применение как конструкционные. Это подтверждается испытаниями на разрыв образцов углепластиков, изготовленных из ленты ЛУП–01 и олигомера ЭСОД в качестве связующего (табл. 4). Судя по высоким значениям прочности и модуля упругости в широком диапазоне температур полученные материалы являются термоустойчивыми, т.е. обладают высокой теплостойкостью.

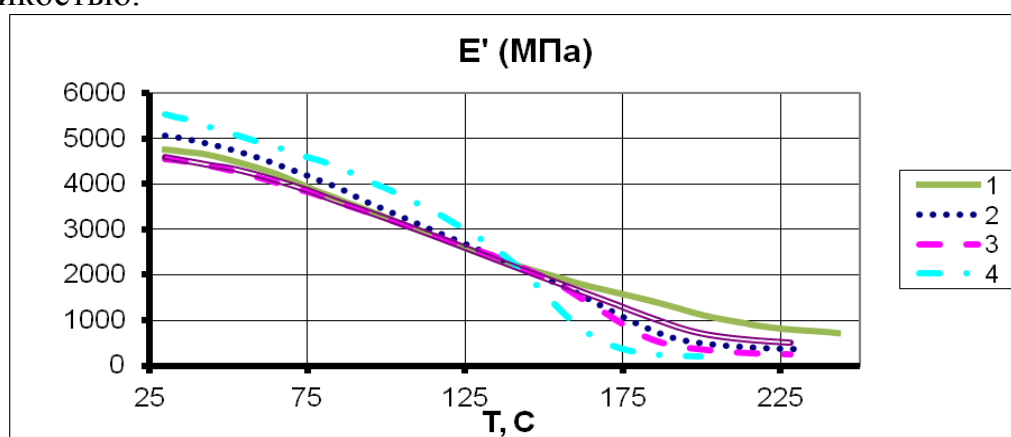


Рис. 1. Зависимость динамического модуля упругости от температуры для полимеров: 1 – ЭСОД; 2 – ЭСОД+5%ГХА; 3 – ЭСОД+10%ГХА; 4 – ЭСОД+15%ГХА; 5 – ЭСОД+5%ГХА предварительно отвержденного

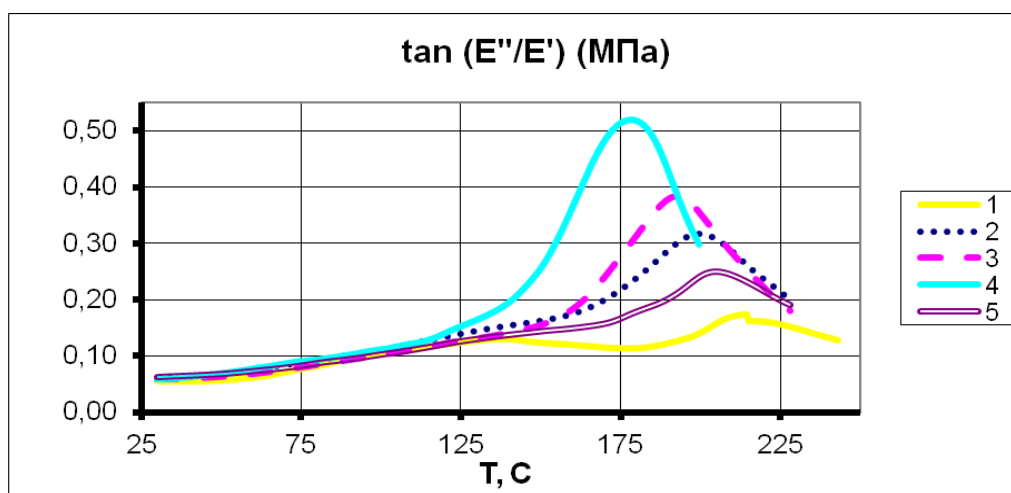


Рис. 2. Зависимость тангенсов углов потерь от температуры для полимеров: 1 – ЭСОД; 2 – ЭСОД+5%ГХА; 3 – ЭСОД+10%ГХА; 4 – ЭСОД+15%ГХА; 5 – ЭСОД+5%ГХА, предварительно отвержденного

Таблица 4 .Физико–механические свойства углепластика на основе олигомера ЭСОД и ленты ЛУП–01 на разрыв

Температура испытаний														
25 °С			100 °С			150 °С			200 °С			250 °С		
σ, МПа	E, МПа	ε, %	σ, МПа	E, МПа	ε, %	σ, МПа	E, МПа	ε, %	σ, МПа	E, МПа	ε, %	σ, МПа	E, МПа	ε, %
542	7500	8,9	426	7000	11,1	352	6200	11,7	304	3000		301	3000	

Полимерные материалы, полученные самоотверждением латентных эпоксидных олигомеров 4,4'-бис (глицидиламино)-3,3'-дихлордифенилметана и N-глицидил-О-хлоранилина обладают достаточно высокими физико-механическими и термомеханическими характеристиками и могут рассматриваться как теплостойкие и перспективные для применения в авиакосмической технике и машиностроении.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Литвинов В.Б. // Материаловедение. 2011. № 7. С. 49–56.
2. Молчанов Е.С. // Механика композиционных материалов и конструкций. 2013. Т 19, №3. С. 384–394
3. Федосеев М.С., Державинская Л.Ф., Леус З.Г., Аверкин В.Н. // Клеи. Герметики. Технологии. 2011. № 1. С. 2–6.
4. Федосеев М.С., Державинская Л.Ф., Ощепкова Т.Е. // Физико–химия полимеров: синтез, свойства и применение. Тверь, 2011, С. 244–253.

КЛЕЕВЫЕ ЭПОКСИДНЫЕ КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ АРОМАТИЧЕСКИХ ДИАМИНОВ

Методом ДСК изучена кинетика отверждения эпоксидной смолы ЭД-22 ароматическими диаминами различного строения. Установлена взаимосвязь между энергией активации реакции отверждения и химическим сдвигом атома углерода, связанного с аминогруппой. Определены технологические, адгезионные и термические свойства клеевых композиций. Изученные эпоксидные системы рекомендованы в качестве конструкционных клеев для склеивания алюминия и его сплавов, работающих при высоких температурах.

Основным конструкционным материалом для авиационной, ракетной и космической техники остаются алюминиевые сплавы, доля которых в 2000–2015гг. в структуре применения составляет 50%. Склеивание сотовых и слоистых конструкций, которые применяются в настоящее время (в основном сплавов алюминия Д16АТ, 1163–АТ, В95о.ч.–Т2), требует высокопрочных и теплостойких клеев с улучшенными технологическими характеристиками, требования к которым постоянно возрастают, что и определяет перспективность развития работ в этом направлении [1].

Модифицированные эпоксидные клеи, используемые в настоящее время в клеевых и клеесварных конструкциях из алюминиевых сплавов, как правило, используются с предварительной химической обработкой поверхности, включающей абразивную и химическую обработку различными составами (например, анодное окисление в фосфорной и хромовой кислотах). Кроме того, большая часть из них (ВК–51, ВК–41М, ВК–46Б) имеет ограниченный интервал рабочих температур по температуре (до 80°C) [2; 3]. В настоящей работе предложен ряд клеевых композиций с высоким уровнем теплостойкости (150°C), не требующих дополнительной химической обработки склеиваемых поверхностей.

Ароматические диамины давно и широко применяют в качестве компонентов высокопрочных и теплостойких эпоксидных композиций. Наиболее популярные в этой группе диаминодифенилметан, диаминодифенилсульфон, метафенилендиамин [4]. Нами проведены исследования процесса отверждения эпоксидных композиций ароматическими диаминами различной химической природы, сравнительная оценка их реологических, термических и адгезионных свойств. На основании полученных результатов выбраны наиболее эффективные для создания теплостойких клеев для алюминия.

Для экспериментов использовали широкий ряд диаминов, формулы и свойства которых приведены в табл. 1. В качестве эпоксидного олигомера использовали диглицидиловый эфир дифенилолпропана (двухфункциональная смола ЭД–22) с содержанием эпоксидных групп 22,4%.

Таблица 1. Ароматические диамины

Ароматический диамин		Формула	Температура плавления, °С
4,4'-диаминодифенилметан	ДАДФМ		89
4,4'-диаминодифенил сульфон	ДАДФС		189
4,4'-диаминодифенилоксид	ДАДФО		185
4,4'-диамино-3,3'-дихлордифенилметан	Диамет Х		104
4,4'-диаминодифенилкетон	ДАДФК		244
4,4'-метилен-бис (2-изопропил-6-метил) анилин	МБИПА		81
1,8- диаминонафталин	ДАН		64
3,5- диметил- тиотолуилендиамин	ДМТТДА		жидкий

Большинство ароматических диаминов представляют собой кристаллические вещества, имеющие во многих случаях высокую температуру плавления. Это затрудняет их использование. Механизм взаимодействия аминов с эпоксидной смолой достаточно изучен: они реагируют со смолой с раскрытием эпоксигруппы и образованием гидроксила, а затем образуют более сложные сшитые полимеры [5]. Реакционную способность исследуемых диаминов изучали методом ДСК на калориметре DSC 822° фирмы «METTLER–TOLEDO» (Швейцария) в динамическом режиме в диапазоне температур 20–250°С со скоростями нагрева 5, 10 и 15°С в минуту. На термограммах фиксировались температура начала реакции ($T_{\text{нач}}$), температура максимума ($T_{\text{пик}}$) и тепловой эффект реакции (Q). Для вычисления энергии активации применяли метод кратных скоростей нагрева по Киссинджеру, который делает возможным определение энергии активации независимо от порядка реакции при ряде скоростей нагрева [6]. В табл. 2 приведены результаты кинетических измерений. Как и ожидалось, ароматические амины значительно медленнее чем алифатические отверждают эпоксидные смолы и, как правило, являются отвердителями горячего отверждения. Им присущи достаточно высокие температуры активации процесса отверждения – более 100°С, исключение

составляет диаминодифенилметан (его температура начала реакции 65⁰С). По термограммам ДСК были установлены температурно–временные условия проведения реакции отверждения.

Таблица 2. Кинетика отверждения эпоксидного олигомера ЭД–22 ароматическими диаминами

Ароматический диамин	Температура, ⁰ С		Тепловой эффект <i>Q</i> , Дж·г ⁻¹	Энергия активации <i>E</i> , кДж·моль ⁻¹
	<i>T</i> _{НАЧ}	<i>T</i> _{ПИК}		
ДАДФМ	65	147	370	82
ДАДФС	140	205	231	97
ДАДФО	100	151	298	73
ДАДФК	100	176	307	85
Диамет Х	145	206	186	132
ДМТГДА	155	220	222	124
МБИПА	135	200	177	121
ДАН	115	180	196	117

О реакционной активности диаминов судили по вычисленной энергии активации процесса отверждения. Последняя как мера реакционной активности предположительно должна быть связана со структурой диамина. На рис. 1 приведена некая зависимость между значением энергии активации *E* и химическим сдвигом *md* в молекуле диамина, определенным методом ЯМР. При переходе электродонорного атома мостиковой группы –O–, обладающего положительным мезомерным эффектом к нейтральной –CH₂– группе и далее к электроноакцепторным группам –C=O– и –SO₂–, наблюдается выраженный сдвиг сигнала атома углерода, связанного с аминогруппой в слабое поле от 144,11 до 152,82 *md*. Наблюдаемая зависимость относится только к определенной группе диаминов, структурно различающихся между собой только мостиковой группой между бензольными кольцами.

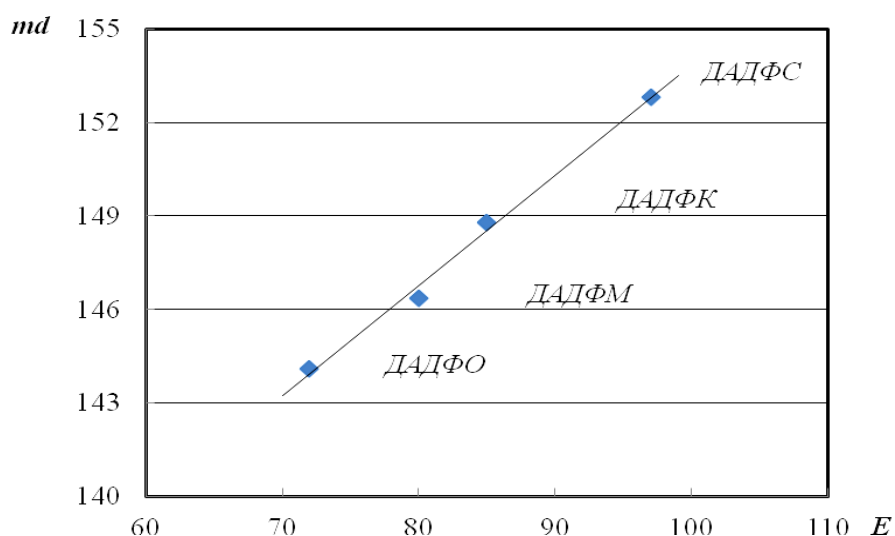


Рис. 1. Корреляционная зависимость энергии активации процесса отверждения эпоксидной смолы ЭД–22 от химического сдвига сигнала атома углерода в молекуле отвердителя

Кинетика отверждения эпоксидных композиций напрямую связана с технологией изготовления, нанесения и формирования клеевого соединения. Жизнеспособность клеевых композиций оценивали по изменению вязкости во времени на ротационном вискозиметре «Rheotest–2» (Германия) с узлом конус – плита при постоянной скорости сдвига 180c^{-1} при температуре $25\pm 0,5^{\circ}\text{C}$ (рис.2). Кривая нарастания вязкости в системе с отвердителем изофорондиамином (ИФДА) циклическим амином приведена для сравнения.

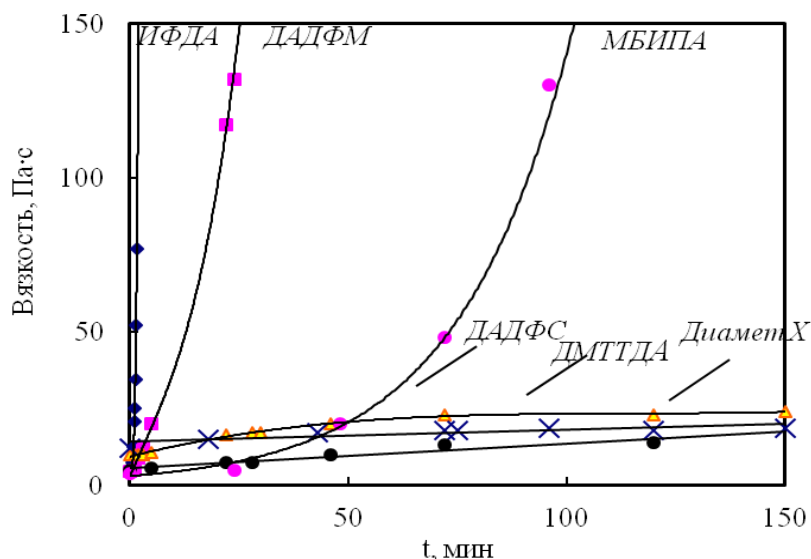


Рис. 2. Изменение динамической вязкости эпоксидных композиций при температуре 25°C от времени в присутствии ароматических диаминов

Процессы отверждения композиций с ароматическими аминами характеризуются относительно низкими скоростями полимеризации, что приводит к удовлетворительной жизнеспособности таких систем. Это предпочтительно с точки зрения организации технологических процессов и исключения в композитах внутренних напряжений за счет больших тепловых эффектов при высоких скоростях реакций. Особый интерес для практического использования представляют композиции с диаметом X, диаминодифенилсульфоном, 3,5–диметилтиотолуилендиамином, имеющие большую жизнеспособность (до 10 суток). Их можно отнести к латентным, а клеевые композиции – к одноупаковочным.

Исследования термических свойств полимерных материалов полученных отверждением с помощью ароматических диаминов, проводили на дериватографе Q–1500D фирмы «МОМ» системы Паулик–Паулик–Эрдей. Программированный нагрев образцов осуществляли со скоростью 10 град/мин до температуры 1000°C в воздушной среде. На рис. 3 представлены дериватограммы образцов полимеров. Результаты термогравиметрического анализа полимеров, характеризующие термоокислительную деструкцию, приведены в табл. 3.

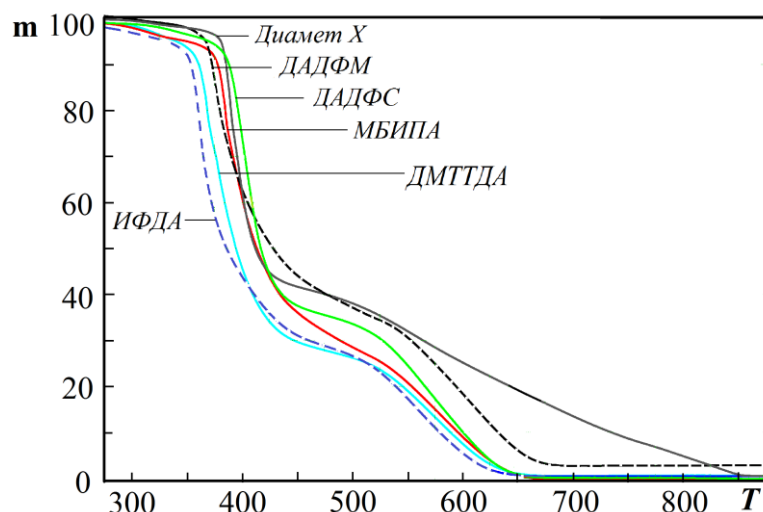


Рис. 3. Термограммы разложения эпоксидных полимеров на основе смолы ЭД-22 отвержденной ароматическими диаминами*

*Термограммы разложения сняты к.т.н. Т.Г. Тиуновой, за что авторы выражают ей свою признательность.

Термогравиметрический анализ показывает, что интенсивное разложение полимеров, отвержденных ароматическими аминами, проходит при температуре выше 300°C. Потеря массы проходит в основном в два этапа. На первом этапе в температурном интервале приблизительно до 450°C происходит резкая потеря массы примерно до 40%, затем процесс разложения несколько замедляется. Это соответствует окислению продуктов распада исследуемых образцов. Наибольшей термической стабильностью обладают образцы, отвержденные диаметом X и 3,5-диметил-тиотолуиленадиамином (ДМТТДА). Можно сделать вывод, что полимеры, отвержденные ароматическими диаминами, имеют более высокую термическую стойкость по сравнению с полимерами на основе алифатических аминов (ИФДА).

Таблица 3. Термические свойства полимеров

Отвердитель	Потеря массы (%) при температуре (°C)			Масса остатка (%) при 650 °C
	5	10	50	
Диамет X	385	388	410	19
ДАДФС	370	390	415	6
ДАДФМ	365	375	430	2
МБИПА	360	380	410	2
ДМТТДА	350	360	390	2
ИФДА	335	355	385	1,5

Из литературных данных известно, что эпоксиполимеры на основе ароматических аминов обладают высокой когезионной прочностью и теплостойкостью [7]. Эпоксидные композиции на основе ароматических диаминов были исследованы нами в качестве клеев для склеивания алюминия марки Д16АТ без предварительной химической обработки поверхности. Образцы в виде пластин размером 105x28мм и толщиной 4мм перед склеиванием зачищали, обезжиривали ацетоном. После нанесения композиций тонким слоем их склеивали в формах по режимам отверждения, выбранным по результатам изучения кинетики. Адгезионные свойства определяли на сдвиг по

ГОСТ 14760–69 через 24 часа после отверждения при скорости 10 мм/мин на разрывной машине «Instron 3565» (Великобритания). Испытания при температуре проводили в термокамере после выдерживания образца при 150⁰С в течение 10 минут. Результаты испытаний приведены в табл. 4.

Таблица 4. Прочность клеевых соединений на сдвиг

Отвердитель	Прочность, МПа	
	Температура испытаний, °С	
	25	150
ДАДФС	15	15
ДАДФМ	16	16
ДАДФО	16	16
ДАДФК	16	15
Диамет Х	15	16
ДМТТДА	15	14
МБИПА	17	16
ИФДА (изофорондиамин)	12	11

Установлено, что адгезия к алюминию всех выбранных составов, находится примерно на одном, достаточно высоком уровне и мало зависит от строения выбранного ароматического диамина. Уровень теплостойкости, как известно, определяется температурой стеклования отвержденного полимера. На всех системах нет падения прочности адгезионного соединения при температуре 150⁰С.

Таким образом, в результате проведенных испытаний клеевых соединений на сдвиг было установлено, что эпоксидные клеи на основе ароматических диаминов обладают высокой адгезией к алюминию, являются термостойкими и перспективными для склеивания различных элементов конструкционных изделий, работающих в области высоких температур.

Работа выполнена при финансовой поддержке УрО РАН (проект 13–3–001–НО).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Каблов Е.Н. // Все материалы: энциклопедический справочник. 2007. №5. С.7–27.
2. Петрова А.П., Лукина Н.Ф. // Клеи. Герметики. Технологии. 2007. №8. С.5–14.
3. Аниховская Л.И., Павловская Т.Г., Дементьева Л.А., Петрова А.П. // Клеи. Герметики. Технологии. 2008. №7. С.32–35.
4. Еселев А.Д., Бобылев В.А. // Клеи. Герметики. Технологии. 2005. №4. С. 2–8.
5. Ли Х., Невилл К. Справочное руководство по эпоксидным смолам. М., 1973. 415с.
6. Kissinger H.E. //Anal. Chem. 1957. № 29. P. 1702.
7. Мошинский Л. Эпоксидные смолы и отвердители (структура, свойства, химия и топология отверждения). Тель–Авив, 1995. 370 с.

ПРЕВРАЩЕНИЯ В СИСТЕМЕ ХЛОРСОДЕРЖАЩИЙ ФТОРОПЛАСТ Ф–32Л(В) – ГИДРОКСИД КАЛЬЦИЯ

Изучено взаимодействие продуктов термической деструкции фторопласта Ф–32Л(В) с гидроксидом кальция. Определены кинетические параметры процесса образования фторида кальция в изотермических условиях, установлено снижение количества образующегося хлорида кальция с повышением температуры.

Производство и использование фторполимерных материалов сопровождается образованием огромного количества промышленных отходов, которые вследствие высокой химической, термической и климатической стойкости являются практически вечными и на сегодня составляют тысячи тонн. Поэтому разработка процессов их утилизации – важная и актуальная задача с экономической и экологической точек зрения.

Сжигание отходов в мусоросжигательных печах не является рентабельным способом утилизации, поскольку предполагает предварительную сортировку мусора. Кроме того, при сжигании происходят безвозвратная потеря ценного химического сырья и загрязнение окружающей среды вредными веществами дымовых газов [1; 2].

Авторами [3] предложен способ переработки политетрафторэтилена методом перегонки его в присутствии гидродифторида аммония (NH_4HF_2). В результате получается до 60 % твердого ультрадисперсного фторполимерного порошка.

Известны методы разложения галогенсодержащих соединений в присутствии оксидов [4–6] и гидроксидов металлов [7; 8]. В последние годы активно исследуются гидротермальные процессы окисления органических веществ при сверхкритических параметрах воды (свыше 375°C и 220 атм.) с образованием в качестве конечных продуктов наноструктурных оксидов и солей металлов [9; 10].

Закономерности деструкции галогенуглеводородов, содержащих в молекуле два и более различных галогена, изучены мало. Поэтому представляло интерес изучить процесс взаимодействия продуктов разложения полимерных материалов, имеющих одновременно в своем составе атомы фтора и хлора. В работе [11] изучено разложение дихлордифторметана в присутствии CaO , который выполняет роль катализатора и одновременно связывает выделяющиеся галогены. Кинетические закономерности авторы указанной работы не изучали, а

исследования проводили в интервале температур 500–700°C. Они установили, что разложение CCl_2F_2 начинается при температуре 550°C, при которой хлорид кальция не образуется. Поэтому представляет интерес изучить разложение фторопласта Ф–32Л(В) и кинетику взаимодействия продуктов его деструкции с гидроксидом кальция в интервале температур 390–470°C, чтобы сравнить закономерности образования фторида и хлорида кальция.

Цель настоящей работы – изучение кинетики взаимодействия газообразных продуктов распада фторопласта Ф–32Л(В) с гидроксидом кальция в изотермических условиях на воздухе и определение количества образующихся фторида и хлорида металла и кинетических параметров протекающих при этом реакций.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

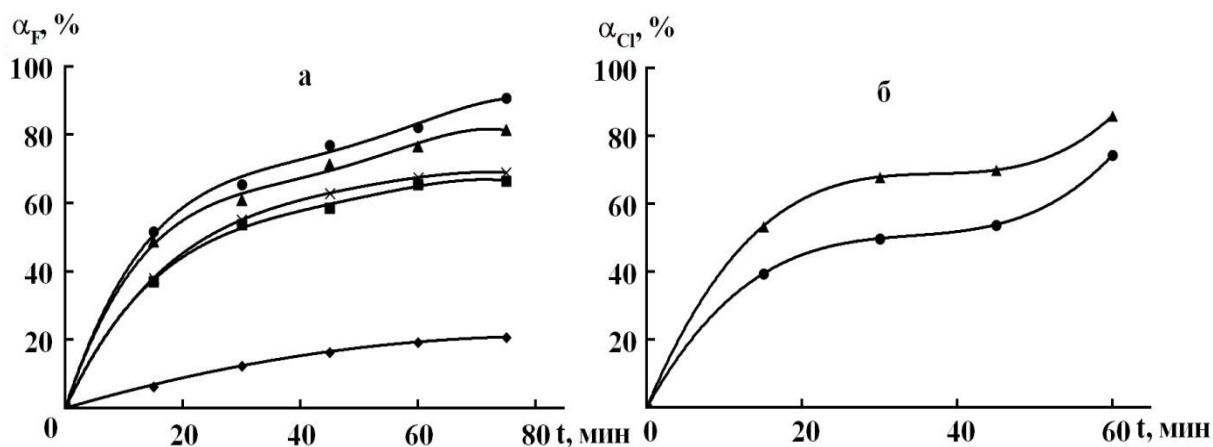
В работе использовали реактивный препарат $\text{Ca}(\text{OH})_2$ марки «чда» (ГОСТ 9262–77), фторопласт Ф–32Л(В) $[(-\text{CF}_2\text{CFCl}-)_n-\text{CF}_2-\text{CH}_2-]_m$.

Кинетику процесса взаимодействия продуктов разложения фторкаучука с неорганическим реагентом в изотермических условиях изучали в трубчатой трёхзонной печи ПТ–1,1–70–3. Температуры зон задавали, исходя из результатов термогравиметрического анализа разложения Ф–32Л(В) [12] и исследования закономерностей образования фторида металла (MF_2) при взаимодействии оксидов/гидроксидов магния и кальция с газообразными продуктами деструкции полимера [6–8]: I зона – зона разложения полимера при температурах 390, 430, 450, 470°C; II и III зоны – зоны взаимодействия продуктов распада фторопласта с неорганическим реагентом при постоянной температуре, равной 490°C и 510°C соответственно. Навеску полимера помещали на дно «условно–закрытого» реактора, гидроксид кальция распределяли поровну на все три зоны при суммарном мольном соотношении $\text{Ca}(\text{OH})_2:\text{Ф–32Л(В)} = 3:1$. Через определенные промежутки времени твердые продукты извлекали из реактора и проводили анализ содержания в них фторид–ионов [13]. Хлорид–ионы определяли в фильтрате, образующемся в результате выделения CaF_2 , аргентометрическим титрованием по методу Мора [14].

Кинетику образования галогенидов кальция в процессе взаимодействия газообразных продуктов распада фторполимера Ф–32Л(В) с гидроксидом кальция в изотермических условиях проводили в интервале температур 390–470°C (рисунке). Кинетика образования фторида кальция описывается уравнением «сжимающейся сферы», полученным для частного случая одновременного вступления в реакцию всей поверхности твердой фазы [15]

$$k_1 \cdot a_0^{-1} \cdot t = 1 - (1 - \alpha)^{1/2},$$

где k_i – скорость реакции на поверхности раздела, a_0 – размер частиц, t – время реакции; α – степень связывания фтора, и соответствует формальному порядку $1/2$ до значения степени превращения $0,9$ (таблица).



Зависимость степени связывания фтора α_F (а) и хлора α_{Cl} (б) продуктов деструкции Ф–32Л(В) с $\text{Ca}(\text{OH})_2$ от времени t (мин) при температуре ($^{\circ}\text{C}$): \blacklozenge – 390, \blacksquare – 410, \times – 430; \blacktriangle – 450; \bullet – 470

Зависимость кинетических параметров процесса образования фторида кальция при взаимодействии продуктов распада Ф–32Л(В) с $\text{Ca}(\text{OH})_2$ от температуры $a_0[\text{Ca}(\text{OH})_2] = 3,03$ мкм, $1-(1-\alpha)^{1/2}$ (при $\alpha = 0,60$) = 0,3675

$T, ^{\circ}\text{C}$	$k_i \cdot 10^2, \text{ мкм/мин}$	α_F	E_a (эфф), кДж/моль	Время превращения до степени $\alpha=0,6$, мин	$k_{0,6} \cdot 10^2, \text{ мкм/мин}$
390	3,91	0,208	122±10	–	–
410	10,65	0,664		45,5	2,45
430	14,38	0,689		38,0	2,93
450	15,69	0,814	22±6	25,5	4,37
470	17,27	0,907		21,0	5,30

При этом линейность в координатах уравнения Аррениуса $-\ln k - 1/T$ нарушается при температуре 430°C . Наличие излома и низкие значения эффективной энергии активации реакции при высоких температурах свидетельствуют о влиянии на процесс диффузии газообразных продуктов распада фторопласта на границе газ–твердое тело и в порах частиц CaO вследствие возрастания скорости реакции образования фторида кальция.

Степень связывания хлора фторопласта Ф–32Л(В) в хлорид кальция в отличие от фтора с ростом температуры уменьшается (рис. б), что можно объяснить реакцией хлоридов металлов с фтором или фтороводородом. Как показано в работе [11], при взаимодействии CaO с CCl_2F_2 при 600°C образования хлорида кальция не наблюдается, а в результате нагревания смеси CaCl_2 и CaF_2 образуется CaFCl , поэтому

кинетика образования хлорида кальция осложняется реакцией его взаимодействия с фторсодержащими компонентами, образующимися в результате деструкции полимера.

В изотермических условиях кинетика образования фторида кальция при взаимодействии продуктов распада Ф–32Л(В) с гидроксидом кальция удовлетворительно описывается уравнением «сжимающейся сферы» с формальным порядком 1/2. В интервале температур 390–430°C гетерогенный химический процесс протекает в кинетической области, в интервале 450–470°C – в диффузионной.

Установлено, что с повышением температуры степень связывания фтора газообразных продуктов деструкции фторопласта Ф–32Л(В) во фторид кальция возрастает, а хлора в хлорид металла – уменьшается, что объясняется реакцией хлорида кальция с фторсодержащими компонентами реакционной среды.

Работа выполнена при финансовой поддержке УрО РАН (проект 12–Т–3–1005).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yanik J., Uddin Md.A., Ikeuchi K., Sakata Y. // Polym. Degrad. Stab. 2001. V.73. P. 335–346.
2. Starnes W.H., Pike R.D., Cole J.R et al. // Polym. Degrad. Stab. 2003. V. 82. P. 15–24.
3. Андреев А.А., Бузник В.М., Дьяченко А.Н., Кантаев А.С. // Химическая технология. 2012. № 1. С. 40–43.
4. Decker S.P., Klabunde J.S., Khaleel A., Klabunde K.J. // Environ. Sci. Technol. 2002. № 36. P. 762–768.
5. Tamai T., Inazu K., Aika K. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 2004. № 77. P. 1239–1247.
6. Рудометова О.В., Внутских Ж.А., Федоров А.А., Чекрышкин Ю.С. // Журнал прикладной химии. 2008. Т. 81, вып. 1. С. 108–111.
7. 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.
8. Рудометова О.В., Внутских Ж.А., Федоров А.А., Чекрышкин Ю.С. // Журнал химическая технология. 2008. Т. 9, вып. 8. С. 367–372.
9. Мазалов Ю.А., Меренов А.В., Берш А.В., Сороковиков А.И., Лисицын А.В., Астахова Л.В. // Труды ГОСНИТИ. 2007. Т. 99. С. 144–153.
10. Низовцев В.Е., Мыктыбеков Б., Мазалов Ю.А. // Естественные и технические науки. 2010. № 2. С. 201–204.
11. Tsukasa Tamai, Koji Inazu, Ken-ichi Aika. // Environ. Sci. Technol. 2006. V. 40. P. 823–829.
12. Внутских Ж.А. // Физико–химия полимеров: синтез, свойства и применение. Тверь, 2011. Вып.17. С. 235–238.
13. Внутских Ж.А. // Физико–химия полимеров. Синтез, свойства и применение. Тверь, 2012. Вып.18. С. 264–268.
14. Крешков А.П. Основы аналитической химии. Количественный анализ, книга вторая. М., 1976. С. 480.
15. Дельмон Б. Кинетика гетерогенных реакций. М., 1972. С. 556.

В.Н. Стрельников¹, М.А. Макарова¹, В.Ю. Сеничев¹, А.В. Кучин², П.А. Ситников²

¹ИТХ УрО РАН, г. Пермь,

²ИХим Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар

ФОРМИРОВАНИЕ МОРОЗОСТОЙКИХ ГЕТЕРОГЕННЫХ ЭЛАСТИЧНЫХ ПОЛИУРЕТАНОВЫХ КОМПОЗИТОВ, РАБОТОСПОСОБНЫХ ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ ДО МИНУС 60°С

Исследованы термические и физико–механические свойства пластифицированных уретансодержащих материалов с разным строением гибких цепей при температурах 25 и минус 60°С. Выявлены перспективные композиты, работоспособные в условиях Арктики.

Создание высокоэффективных многофункциональных нано– и микрогетерогенных композитов относится к числу приоритетных направлений, включая материалы, работоспособные в экстремальных условиях Арктики до минус 60°С. С учетом механического нагружения, влияния функциональных наполнителей и других факторов температура структурного стеклования полимерной матрицы таких материалов должна достигать минус 80 – минус 90°С. Традиционные подходы, как показывает опыт, не способны решить такого рода задачу, в том числе при использовании пластификаторов. К тому же прочность однофазных сшитых эластомеров при большом содержании пластификаторов оставляет желать лучшего и может многократно снижаться при уменьшении скорости деформирования [1; 2]. Более привлекательны для построения функциональных композитов – гетерогенные сегментированные эластомеры (СЭ) со специфическим взаимодействием с уретановыми, уретанмочевинными, уретангидроксильными жесткими блоками.

Температура стеклования T_g^s гибкой фазы гетерогенных СЭ [3–5] существенно зависит от растворимости в ней полярных жестких блоков – доноров протонов. Наименьшая температура структурного стеклования минус 75 – минус 76°С наблюдается для сегментированной полибутадиенуретанмочевины, степень микрофазового разделения гибких и жестких блоков в которой около 80% [6; 7].

Построение полиуретановых функциональных композитов с температурой стеклования до минус 80 – минус 90°С с приемлемым комплексом физико–механических и физико–химических свойств – сложная задача при ослаблении полимерной матрицы с большим количеством функционального наполнителя.

Цель настоящей работы – получение полиуретановых композитов с температурой стеклования не более –80°С и сравнительная оценка их физико–механических свойств при температурах до –60°С.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для решения поставленной задачи использовали полиуретанмочевину (СПБУМ), пластифицированную ди–(2–этилгексил)себацнатом (ДЭГС), который не оказывает отрицательного влияния на микрофазовое разделение в полимере. Использовали также СЭ со смешанными полибутадиеновыми ($M \approx 2000$) и политетраметилен-оксидными ($M \approx 1400$) гибкими сегментами (СПУМ–С),

полученные отверждением соответствующей смеси олигодиизоцианатов в мольном соотношении 1:1 ароматическим диамином метилен-бис-*o*-хлоранилином (МОСА) при температуре 90°C. С целью сравнения физико-механических свойств при низких температурах был взят пластифицированный ДЭГС эластомер с уретановыми жесткими блоками (СПУ). Для его синтеза использовали олиготетраметиленоксиддиол ($M \approx 2000$), дифенилметандиизоцианат и 1,4-бутандиол.

В качестве наполнителя в СПБУМ использовали порошкообразный алюмосиликат (изготовитель – Институт химии Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар), а также высокодисперсный энергодиссипирующий минеральный наполнитель шунгит Карельского месторождения (удельная поверхность измельченного шунгита 19 м²/г).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты определения температуры структурного стеклования T_g^s гибкой полимерной матрицы и значения физико-механических характеристик предложенных материалов представлены в табл. 1. Определяли условную прочность при растяжении σ_k , относительную критическую деформацию ϵ_k и секущий модуль упругости E_{100} при деформации материала 100% (рассчитанный на начальное сечение образца) на универсальной испытательной машине INSTRON 3365 (скорость растяжения 0.3 с⁻¹).

Анализ полученных данных показывает, что все три варианта предложенных пластифицированных связующих и композитов на их основе обеспечивают температуру стеклования полимерной матрицы не выше –80°C. Низкая величина T_g^s достигается для СПБУМ с неполярными гибкими сегментами –86 ÷ –84°C. Введение алюмосиликата до 20% не приводит к существенному ухудшению механических характеристик материала (табл. 1).

В результате замены половины неполярных гибких сегментов на полиэфирные гибкие блоки прочностные и деформационные свойства пластифицированной полимерной основы (СПУМ-С) и наполненного алюмосиликатом композита улучшаются как при –25, так и при –60°C. Меньшие значения условного модуля могут быть связаны с меньшей степенью микрофазового разделения гибких сегментов и уретанмочевинных жестких блоков.

Как видно из табл. 1 наиболее высокими прочностными свойствами из рассматриваемых уретансодержащих связующих обладают пластифицированные полиэфируретаны с политетраметиленоксидными гибкими блоками. При введении в них большого количества энергодиссипирующего наполнителя – шунгита (40%) прочность композитов снижается. Однако значения σ_k наполненных материалов типа СПУ выше прочности пластифицированных полиуретанмочевин СПБУМ и СПУМ-С при обеспечении хороших деформационных свойств при отрицательных температурах и температуры структурного стеклования композиций с шунгитом до минус 88°C и минус 80°C при содержании в материале 20% алюмосиликата.

Интересно отметить, что композиции с шунгитом обладают уникально высокой влагостойкостью. Физико-механические характеристики высоконаполненного пластифицированного СПУ практически не изменяются во всем диапазоне относительной влажности воздуха ϕ (табл. 2).

Таблица 1. Значения физико–механических характеристик и температуры стеклования новых морозостойких материалов

Материал	T_g^s , °C	σ_k , МПа		ε_k , %		E_{100} , МПа	
		25 °C	-60 °C	25 °C	-60 °C	25 °C	-60 °C
СПБУМ + 20%ДЭГС	-86	10.4	21.6	500	450	5.9	14.8
СПБУМ + 20%ДЭГС + +10% Аллюмосиликата	-84	10.0	23.6	370	275	6.3	16.0
СПБУМ + 20%ДЭГС + +20% Аллюмосиликата	-84	9.8	26.7	355	277	7.0	17.6
СПУМ–С + 15%ДЭГС	-82	12.5	23.5	705	540	2.6	9.7
СПУМ–С + 15%ДЭГС+ +20% Аллюмосиликата	-80	10.9	29.4	648	379	3.2	12.8
СПУ + 10%ДЭГС	-78	29.5	50.8	572	370	2.7	13.4
СПУ + 15%ДЭГС	-80	30.4	42.4	606	412	2.9	14.1
СПУ + 15%ДЭГС + +40% шунгит	-80	16.5	32.7	480	262	7.2	16.0
СПУ+25%ДЭГС	-89	25.8	36.0	657	493	2.4	10.9
СПУ+25%ДЭГС+ +40% шунгит	-88	13.4	30.3	495	342	5.9	14.3

Таблица 2. Физико–механические характеристики СПУ с 15% ДЭГС и 40% шунгита при различной относительной влажности воздуха

φ , %	σ_k , МПа	ε_k , %	E_{100} , МПа
0	16.5	480	12.2
43	15.9	474	12.1
75	15.4	492	11.6
92	16.0	501	10.9
100	15.3	495	10.6

Таким образом, на примере конкретных композитов разработан подход к построению морозостойких материалов нового поколения, работоспособных в условиях Арктики. Результаты работы апробированы в НИИ «Газприборавтоматика» (г. Москва). Разработаны эластичные элементы гидрозатворов на газопроводах, работоспособные при минус 60°C.

Работа выполнена при финансовой поддержке Уральского отделения РАН (проект 12–33–004–АРКТИКА) и Российского фонда фундаментальных исследований (проект 12–03–00281 _а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Petrovic Z. S., Ferguson J. Polyurethane elastomers // J. Prog. Polym. Sci. 1991. V. 16. P.695.
2. Tereshatov V.V., Makarova M.A., Senichev V.Yu., Slobodinyuk A.I. // Colloid and Polymer Science. 2012. V. 290, issue 7. P. 641.
3. Randall D., Lee S. The polyurethanes book. New York; 2003. 494p.
4. Терешатов В.В., Стрельников В.Н., Макарова М.А., Сеничев В.Ю., Волкова Е.Р. // Журнал прикладной химии. 2010. Т. 83, вып. 8. С.1274.
5. Пат. 2186803 РФ. Полиуретановая композиция / Терешатов В.В., Сеничев В.Ю., Медведев Ю.Е., Зюзя Н.Н., Веркевич В.И. заявл. 10.08.2000, опублик. 10.08.2002.
6. Керча Ю.Ю., Онищенко З.В., Кутянина В.С., Шелковникова Л.А. Структурно–химическая модификация эластомеров. Киев, 1989. 230 с.
7. Терешатов С.В., Сеничев В.Ю., Терешатова Э.Н., Макарова М.А. Терешатов В.В. // Журнал прикладной химии. 2004. Т. 44, вып.5. С.843.

УДК 541.64:539.2

М.А. Макарова¹, Е.Р. Волкова¹, Ж.А. Внутских¹, В.Ю. Сеничев¹,
П.А. Ситников²

¹ИТХ УрО РАН, г. Пермь

²ИХим Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар

МОРОЗОСТОЙКИЕ ПОЛИЭФИРУРЕТАНЫ С ВЫСОКОЙ УСТОЙЧИВОСТЬЮ К ДЕЙСТВИЮ ВЛАГИ

Исследовано поведение во влажной атмосфере полиуретанов с различным содержанием малополярного пластификатора ди-2(этилгексил)себацината. Продемонстрированы эффекты существенного повышения влагостойкости и морозостойкости таких эластомеров при введении в них пластификатора.

Уретансодержащие полимеры составляют обширный класс полимеров, структура и свойства которых регулируются в широких пределах [1–3]. Выявление закономерностей поведения во влажной среде таких полимеров и взаимосвязи изменения их структуры и механических свойств при сорбции влаги необходимы как для осознанного выбора материалов, работоспособных при заданной влажности воздуха, так и для разработки подхода к получению сегментированных эластомеров и наполненных композитов, физико–механические свойства которых мало изменяются во влажной атмосфере. Функциональные композиты могут содержать порошкообразные наполнители [4]. Предельные механические свойства (прочность, относительная критическая деформация) во многом определяют возможности их применения при механических нагрузках [5]. Установлено, что при увлажнении полиэфируретанмочевин их прочностные свойства могут снижаться в 1,4–2 раза [6]. Для повышения устойчивости к действию влаги предложен подход, основанный на использовании для синтеза полиуретанмочевин смеси олигоэфиризоцианата с неполярным олигобутандиендиизоцианатом. В качестве низкомолекулярного удлинителя цепи был взят метилен–бис–*о*–хлоранилин [7].

Поведение сегментированных эластомеров с уретановыми жесткими блоками (сегментами) изучено мало. В настоящей статье представлены результаты исследования поведения в широком интервале относительной влажности воздуха φ от 0 до 100% сегментированных полиуретанов (СПУ) с политетраметиленоксидными гибкими сегментами. С целью регулирования морозостойкости в состав СПУ вводили различное количество малополярного пластификатора ди-2(этилгексил)себацината (ДЭГС).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследований использовали СПУ на основе олиготетраметиленоксиддиола (ОТМО) с молекулярной массой $M \approx 2000$, 4,4'-дифенилметандиизоцианата (МДИ) и 1,4-бутандиола. Исследуемые образцы с различным содержанием ДЭГС получали двухстадийным способом. На первой стадии синтезировали форполимер ОТМО взаимодействием олигоддиола с МДИ, взятым в избытке 2.2. На второй стадии форполимер отверждали 1,4-

бутандиолом. Пластификатор предварительно вводили в форполимер. Молекулярное соотношение NCO:OH в опытах составляло 1.1:1. Образцы отверждали при температуре 90°C в течение трех суток.

Предварительно высушенные до постоянной массы образцы выдерживали до равновесия над насыщенными водными растворами солей. Массу увлажненных образцов определяли на аналитических весах AR-2140 фирмы OHAUS, снабженных специальным устройством для взвешивания во влажной среде. Физико-механические характеристики образцов определяли на универсальной испытательной машине INSTRON 3365 при 25°C и скорости растяжения 0.28 с⁻¹. Определяли прочность σ_k (максимальное напряжение, рассчитанное на начальное сечение образца), относительную критическую деформацию ε_k и условный модуль E_{100} при деформации 100%.

Температуру стеклования гибкой фазы T_g^s определяли методом ДСК на дифференциальном сканирующем калориметре DSC 822^e фирмы «METTLER-TOLEDO» при скорости сканирования 0.02 град/с.

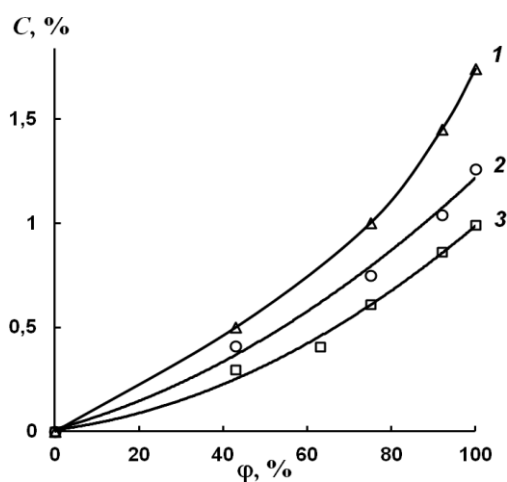
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Установлено, что введение пластификатора в СПУ приводит к существенному снижению температуры стеклования T_g^s гибкой фазы полимера с -67 °С до -80 °С при 15% ДЭГС в составе материала и до минус 89 °С при 25% пластификатора. Причиной этого являются не только низкая температура стеклования ДЭГС ($T_g^s = -107$ °С), но и тот факт, что данный пластификатор не оказывает отрицательного влияния на микрофазовое разделение гибких и жестких блоков в сегментированных эластомерах со специфическим взаимодействием [8]. Такого типа материалы представляют значительный интерес с позиций их использования в условиях Крайнего Севера и Арктики.

Изотермы сорбции влаги СПУ с пластификатором и без него относятся к III типу, что характерно для многих полиуретанов. Из представленных на рисунке данных видно, что увеличение содержания малополярного пластификатора в полимере приводит к существенному улучшению его влагостойкости. Следствием этого является повышение устойчивости физико-механических характеристик СПУ к действию влаги (табл.).

Таблица – Физико-механические характеристики СПУ при различной влажности воздуха

	без ДЭГС			15%ДЭГС			25%ДЭГС		
	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	27.1	587	3.7	30.4	620	2.8	25.8	657	2.4
43	25.3	590	3.6	30.0	602	2.9	25.1	637	2.5
75	23.4	585	3.6	27.3	628	2.9	23.9	636	2.5
92	19.8	588	3.6	25.5	614	2.9	22.9	629	2.4
100	19.4	576	3.5	25.0	611	2.8	22.1	640	2.2



Изотермы сорбции влаги непластифицированного СПУ (1), пластифицированного 15% ДЭГС (2) и 25% ДЭГС (3)

Если в парах воды ($\varphi=100\%$) прочность непластифицированного эластомера снижается на 29%, то при 15% ДЭГС в его составе величина σ_k изменяется лишь на 19% и на 16% при 25% пластификатора. Устойчивость к действию влаги повышается в 1.8 раза. Интересно отметить, что по прочности увлажненный СПУ с 15% малополярного пластификатора практически не уступает сухому материалу без ДЭГС. При этом повышается относительная критическая деформация эластомера.

Таким образом, пластификация СПУ с малополярной жидкостью, не влияющей на микрофазовое разделение гибких и жестких блоков в полимере, приводит к повышению морозостойкости, предельной деформации и влагостойкости материала при сохранении его прочностных свойств.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 12–03–00281_a) и Уральского отделения РАН (проект 12–33–004–АРКТИКА).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Prisacariu C. Polyurethane Elastomers. From Morphology to Mechanical Aspects. New–York, 2011. 255 p.
2. Терешатов В.В., Стрельников В.Н., Макарова М.А., Сеничев В.Ю., Волкова Е.Р. // Журнал прикладной химии. 2010. Т. 83, вып. 8. С.1274.
3. Терешатов В.В. // Высокомолек. соед. 1995. Т. 37А, № 9. С.1529.
4. Petrovic Z.S., Javni I., Waddon A., Bánhegyi G. // J. of Appl. Polym. Sci. 2000. V. 76, Issue 2. P. 133.
5. Christenson E.M., Anderson J.M., Hiltner A., Baer E. // Polymer. 2005. V.46. P. 1744.
6. 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.
7. Макарова М.А., Терешатов В.В., Стрельников В.Н. // Журнал прикладной химии. 2010. Т. 83, вып. 8. С.1254.
8. Терешатов В.В., Макарова М.А., Терешатова Э.Н. // Высокомолек. соед. 2004. Т. 46А, № 12. С. 2019.

УДК 678.664:536.412+543.42

Е.Р. Волкова, В.В. Терешатов, М.А. Макарова, А.И. Слободинюк,
В.Ю. Сеничев

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт технической химии
УрО РАН, г. Пермь

ВЛИЯНИЕ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНОГО ГИДРОКСИЛСОДЕРЖАЩЕГО ОЛИГОМЕРА НА СВОЙСТВА ПОЛИУРЕТАНОВ ХОЛОДНОГО ОТВЕРЖДЕНИЯ

Исследовано влияние полифункционального гидроксилсодержащего олигомера на структуру и физико–механические свойства полиуретанового композита на основе многокомпонентной олигомерной смеси и полиизоцианата. Методом КР спектроскопии установлено, что композиты, полученные с использованием низкомолекулярного полиола, характеризуются высокой концентрацией жестких уретановых сегментов с сильными водородными связями и обладают повышенными прочностными характеристиками.

Эффективным методом регулирования структуры и свойств отвержденных композитов является использование в качестве олигомерной основы смесей разных олигомеров [1]. Известно, что степень межмолекулярного взаимодействия можно менять изменением молекулярной массы (M) [2] и количества реакционноспособных групп (f) исходных олигомеров. При формировании высокопрочных конструкционных полиуретанов, в которых содержание жестких блоков становится преобладающим, синтез целесообразно проводить на основе сочетания олигодиолов и полиолов с функциональностью не ниже 3 [3, 4]. Полифункциональные олигомеры, с помощью которых создается трехмерная перекрестно соединенная структура, служат поперечными соединителями между жесткими уретановыми сегментами [3].

Данная работа посвящена изучению влияния полифункционального гидроксилсодержащего олигомера, входящего в многокомпонентную смесевую основу, на структуру и физико–механические свойства полиуретанового композита, получаемого по энергосберегающей технологии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования рассмотрены полиуретановые композиции на основе полиизоцианата (ПИЦ) [2–5] и смеси гидроксилсодержащих олигомеров различной функциональности:

Ланрола 402 ($M = 400, f = 2$), *Ланрамола 294* ($M = 290, f = 4$) и одного из представленных ниже полиолов в мольном соотношении 0.4 : 0.2 : 0.4.

В качестве полиолов выбраны: *Ланрол 373* ($M = 370, f = 3$), *Ланрол 564* ($M = 560, f = 4$), *Ланрол 805* ($M = 800, f = 5$).

Количество реагентов в системе рассчитывали исходя из эквимолярного соотношения NCO и OH–групп. Синтез полиуретанов

осуществляли одностадийным способом при температуре 25 ± 1 °С в присутствии катализатора трис–ацетилацетоната железа (III). Температура отверждения готовых образцов составляла 25 ± 1 °С.

Физико–механические характеристики полимеров (прочность при растяжении σ_p , 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.

Спектры комбинационного рассеяния (КР) записывали на многофункциональном спектрометре комбинационного рассеяния света «SENTERRA» (Bruker, Германия), возбуждение линией 785 нм полупроводникового лазера.

Температуру стеклования T_g полиуретанового композита определяли методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на приборе DSC 822° (фирмы «Mettler–Toledo», Швейцария) при скорости нагревания 0.083 град·с⁻¹ в диапазоне температур $-50 \div +250$ °С. Температура стеклования определялась по кривым ДСК как температура средней точки между экстраполированным началом и концом стеклования.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В таблице приведены составы и физико–механические характеристики исследуемых материалов при температуре 25 ± 1 °С.

Состав и физико–механические свойства полиуретановых композитов

Шифр образца	Наименование полиола в олигомерной смеси	σ_p , МПа	ε , %	E , МПа	T_g , °С
ПУ–1	Лапрол 373	75.1	9.9	816	90
ПУ–2	Лапрол 564	61.6	12.1	555	84
ПУ–3	Лапрол 805	18.6	55.0	240	75

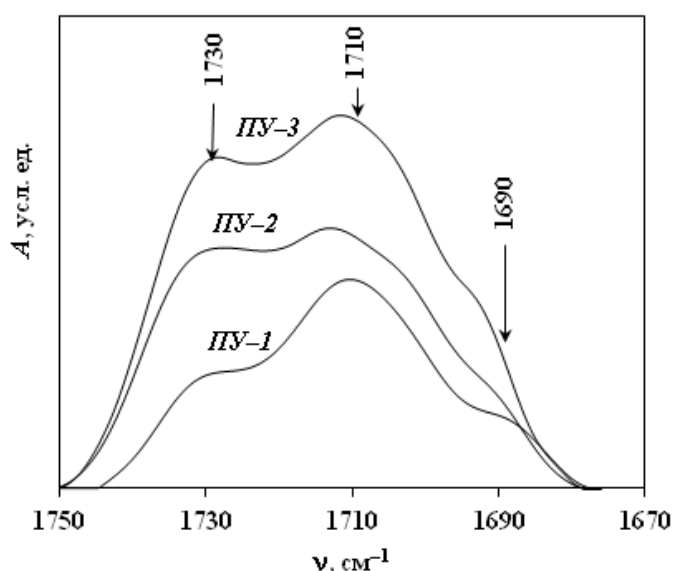
Видно, что композиты ПУ–1 и ПУ–2 характеризуются повышенными физико–механическими свойствами по сравнению с материалом ПУ–3. Жесткие уретановые сегменты, сформированные из ПИЦ и поперечных сшивателей с низкой M , препятствуют продольному перемещению полимерных цепей при растяжении, в результате чего происходят рост прочности и модуля упругости материала и понижение его относительной деформации. Увеличение длины поперечного олигоэфирного блока в трехмерной структуре полимера (ПУ–3) приводит к увеличению сегментальной подвижности цепи, следствием чего является понижение T_g . Кроме того, увеличение длины олигоэфирных блоков приводит к уменьшению концентрации уретановых групп в единице объема полимера

и формированию материала с более рыхлой упаковкой макромолекул, что вызывает ухудшение физико–механических характеристик готового ПУ.

Одной из причин невысоких прочностных характеристик ПУ–3 является повышенная дефектность материала. При низких скоростях реакции уретанообразования NCO–группы ПИЦ успевают прореагировать не только с OH–группами олигомера, но и с влагой воздуха, что приводит к выделению углекислого газа и образованию дефектов в материале [5].

Из таблицы видно, что с уменьшением M полиола в олигомерной смеси (длины поперечных блоков в полимере) с 800 до 370 температура стеклования повышается (от 74 до 90 °С). Повышение T_g свидетельствует о повышении жесткости полимерной цепи за счет ограничения подвижности сегментов цепи и изменения их конфигурации [6].

Важную роль в структуре ПУ играют водородные связи (ВС), образующие сеть физических поперечных связей между макромолекулами. Систему ВС исследовали методом КР спектроскопии в области валентных колебаний C=O (Амид I), 1690–1750 см^{-1} (рисунок).



КР спектры полиуретановых композитов в области валентных колебаний C=O (Амид I)

Полученные спектры приводили к нулевой базовой линии и разделяли сложные контуры полос рассеяния на индивидуальные компоненты с помощью стандартной процедуры программного обеспечения OPUS–6.5. Для каждой отдельной полосы определяли волновое число (ν), полуширину, пиковую и интегральную интенсивности. Контуры отдельных полос аппроксимировали функциями Гаусса. Для сравнения спектров

определяли относительную интенсивность $I_{\text{отн},i} = A_i / \sum A_i$ (где A_i и $\sum A_i$ — интегральная интенсивность i -той полосы и суммарная интенсивность соответственно). Результаты расчетов показали, что в ряду «ПУ–1 – ПУ–2 – ПУ–3» $I_{\text{отн}}$ полосы 1711–1709 см^{-1} , относящейся к самоассоциированным уретановым группам (водородная связь реализуется в виде самоассоциатов уретан–уретан) [7], уменьшается. Высокая $I_{\text{отн}}$ полос, относящихся к этим самоассоциатам, свидетельствует об образовании жесткосегментной микрофазы [8], чем объясняются высокие прочность, модуль упругости и T_g полиуретанового композита ПУ–1. $I_{\text{отн}}$ полосы 1731–1729 см^{-1} , относящейся к поглощению уретановых групп, связанных Н–связью с кислородом простого

полиэфира через NH–группу [9; 10], так называемым свободным уретановым группам, наоборот, увеличивается. Карбонил в этом случае в водородной связи не участвует, уретановые группы находятся в окружении гибких сегментов.

Результаты спектрального анализа показали, что при синтезе ПУ с использованием низкомолекулярного полиола (Лапрол 373) в составе смесевой олигомерной основы увеличивается содержание жестких уретановых сегментов, способных к образованию сильных водородных связей между собой и кислородом простого полиэфира, в результате чего формируется более прочная сетка физических связей [1]. Уменьшение длины отрезков цепи между узлами сетки равноценно повышению плотности сшивания полимера. Чем выше концентрация жестких сегментов, являющихся узлами пространственной сетки в полимере, тем выше прочность, модуль упругости и температура стеклования полиуретана.

Сравнительное исследование структуры и физико–механических свойств жестких полиуретанов свидетельствует о том, что повышение прочностных характеристик и температуры стеклования ПУ является следствием уменьшения длины поперечного блока полимера, приводящее к изменению сегментальной подвижности и гибкости молекулярных цепей.

Проведенные комплексные исследования показали, что быстроотверждающийся высокопрочный полиуретан низкотемпературного отверждения может быть сформирован на основе полиизоцианата и олигомерной смеси, один из компонентов которой – трехфункциональный гидроксилсодержащий олигоэфир – Лапрол 373.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 14–03–00051) и УрО РАН (проект 12–Т–3–1002).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Межиковский С.М. Физикохимия реакционноспособных олигомеров: Термодинамика, кинетика, структура. М.; 1998.
2. Волкова Е.Р., Карманов В.И., Терешатов В.В. // Перспективные материалы. 2012. № 2. С. 46.
3. Волкова Е.Р., Терешатов В.В., Внутских Ж.А. // Журнал прикладной химии. 2010. Вып.83, № 8. С. 1266.
4. Волкова Е.Р., Терешатов В.В., Тутубалина И.Л. // Перспективные материалы. 2011. № 2. С. 85.
5. Волкова Е.Р., Терешатов В.В., Карманов В.И. // Журнал прикладной химии. 2011. Т. 84, №8. С.1350.
6. Саундерс Дж., Фриш К. Химия полиуретанов. / Пер. с англ. М.; 1968.
7. Козлова Т.В., Летуновский М.П., Жарков В.В. // Высокомолек. соед. Сер. А. 1983. Т. 25. № 9. С. 1929.
8. Вагулёв В.Н., Лаптий С.В, Керча Ю.Ю. Инфракрасные спектры и структура полиуретанов. Киев; 1987.
9. Козлова Т.В., Вдовина С.В., Жарков В.В. // Высокомолек. соед. 1991. Сер. А. Т. 33, № 4. С. 891.
10. Zharkov V.V., Strikovskiy A.G., Verteletskaya T.E. // Polymer. 1993. V. 34, iss. 5. P. 938.

Т.Г. Тиунова, Т.С.Истомина, Р.М. Якушев, Т.Е. Ощепкова

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт технической химии Уральского отделения РАН, г. Пермь

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА СВЯЗУЮЩЕГО НА ОСНОВЕ ЭПОКСИЭФИРУРЕТАНА И ИЗОМЕТИЛТЕТРАГИДРОФТАЛЕВОГО АНГИДРИДА

Методом дифференциально–сканирующей калориметрии изучены кинетические закономерности отверждения связующих на основе олигоэфируретанэпоксида изометилтетрагидрофталевым ангидридом. Термические свойства отвержденных материалов изучены методом синхронного термического анализа. Определены физико–механические характеристики полученных эластомеров.

Композиционные материалы широко используются в аэрокосмической отрасли, в транспортном машиностроении, в судостроении, в электро– и радиотехнике, нефтегазодобывающей отрасли. Современная промышленность, несмотря на широкий ассортимент этих материалов, требует разнообразия их свойств. Для получения таких материалов в качестве наиболее распространенных матриц применяются эпоксидные связующие высокотемпературного отверждения.

Важной проблемой создания композиционных материалов на основе эпоксидных композиций является разработка обоснованного подхода к выбору режимов отверждения, обеспечивающих требуемый комплекс свойств получаемых изделий. Например, известно, что химическая и теплостойкость, а также электроизоляционные свойства эпоксидных связующих с ангидридной системой отверждения имеют преимущества в сравнении с аминными отвердителями. Целью данной работы – исследование закономерностей отверждения эпоксиангидридных композиций и определение эксплуатационных характеристик отвержденных материалов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования была выбрана композиция, состоящая из олигоэфируретана с концевыми эпоксидными группами ($M_n = 1270$) с активными разбавителями (глицидиловый эфир *n*– или *o*– крезол и диглицидиловый эфир анилина). Массовая доля эпоксидных групп в данной композиции составила 9,2%. Ангидрид брали из расчета один моль на эпоксидный эквивалент. В качестве катализатора использовали 2,4,6–трис(диметиламинометил)фенол («Алкофен»).

Исследования кинетических закономерностей отверждения эпоксидной системы проведены с помощью дифференциально–сканирующего калориметра DSC 822e («Mettler Toledo»).

Термические свойства изучены методом синхронного анализа на термоанализаторе TGA/DSC 1 фирмы «Mettler Toledo». Программированный нагрев осуществлялся со скоростью 10° в минуту от комнатной температуры до 1000°C в атмосфере воздуха.

Механические испытания полученных материалов проводили на универсальной испытательной машине «INSTRON 3365» при скорости растяжения 0.33 с^{-1} при нормальных условиях на образцах–лопатках.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Методом ДСК при четырех скоростях нагрева (V) проведено сканирование реакции отверждения указанной выше композиции и установлено, что температура начала отверждения составляет 80°C при нулевой скорости нагрева (рис.1).

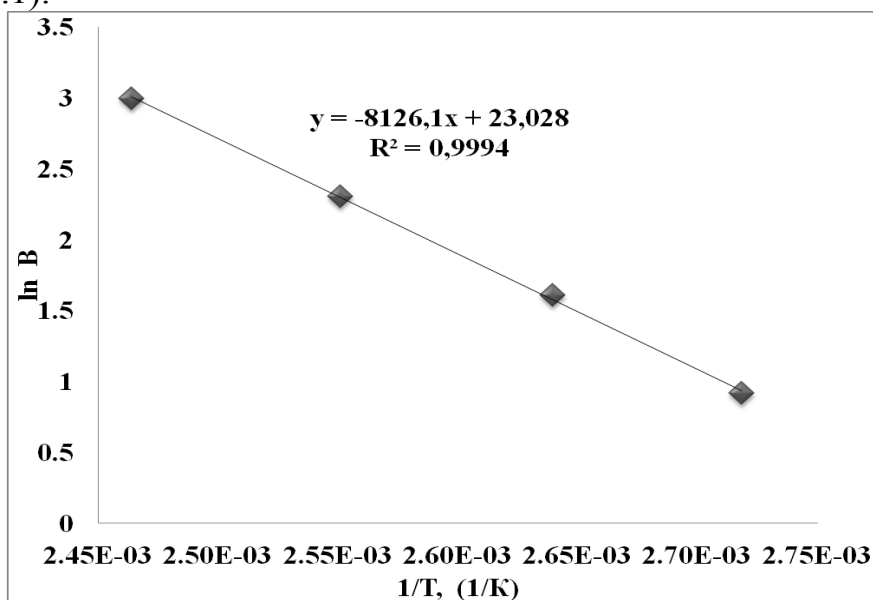


Рис. 1. Зависимость температуры начала отверждения ИМТГФА эпоксидной композиции от скорости нагрева в логарифмических координатах

По тангенсу угла наклона прямой в координатах $\ln V=f(1/T)$ по методу Киссинджера [1] определена энергия активации отверждения, величина которой составляет $67,6 \text{ кДж/моль}$. Термические свойства данного материала представлены на рис.2.

Анализ результатов термоокислительной деструкции полимера по ТГ–, ТДГ– и ДСК – кривым позволил сделать вывод, что процесс идет в несколько стадий. На первой стадии до 290°C теряются 6% первоначальной массы, потеря сопровождается незначительным экзо–эффектом с пиком при 184°C . Основная потеря массы (70%) наблюдается в температурном интервале $290 \div 430^\circ\text{C}$ с пиком при 405°C , при этом на кривой ДСК наблюдаются как эндо–, так и экзо–эффекты. Затем до температуры 485°C теряется 7,5%, где, вероятно, образуется пиролитический углерод (16%), который в дальнейшем выгорает до 700°C , выделяя значительное количество тепла (1500 кДж/моль). Однако для установления механизма процесса термоокислительной деструкции необходимы дополнительные исследования.

Одним из важнейших технологических показателей композиционных систем является их вязкость, так как низковязкие системы обладают хорошей проникающей способностью. Для изменения вязкости часто используют не только активные разбавители, но и растворители. Однако при их применении

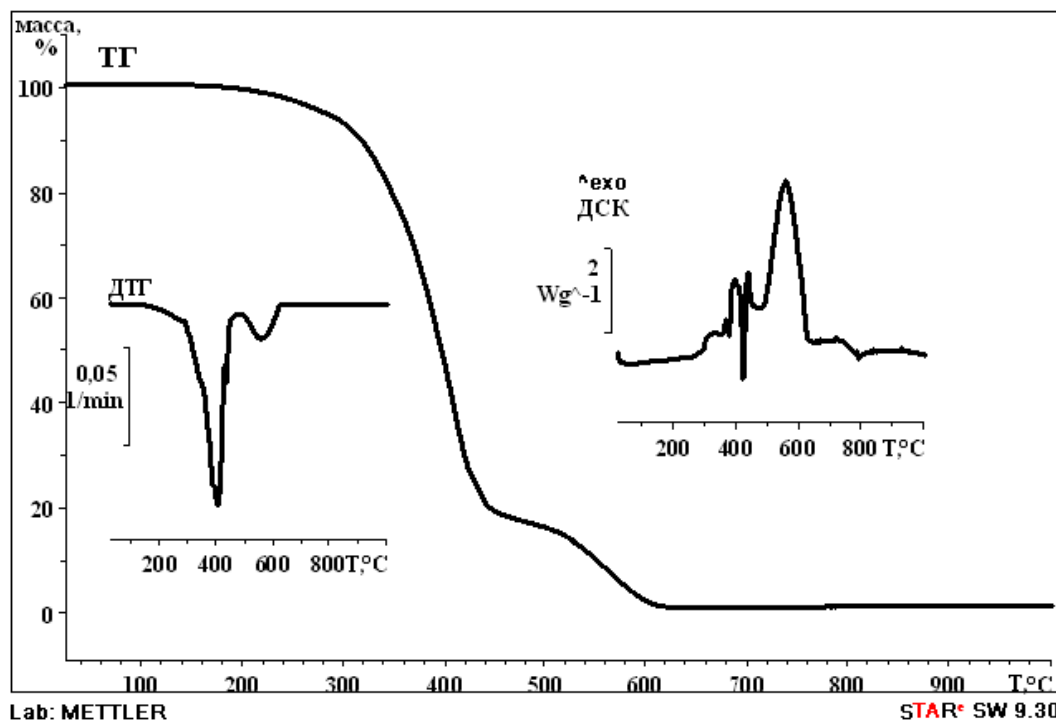


Рис. 2. Кривые ТГ, ДТГ и ДСК – анализ эпексидного полимера ангидридного отверждения возможно не только изменение вязкости, но и физико–механических свойств отвержденных систем [2]. Для уменьшения вязкости данной композиции нами был использован 70% раствор эпексидных смол в этилацетате. На рис.3 представлены результаты физико–механических испытаний материалов,

отвержденных с растворителем и без растворителя.

Анализ кривых растяжения показал, что отверждение ангидридом приводит к образованию жесткой фазы, о чем свидетельствует высокое значение модуля упругости в области относительного удлинения до 10% (кривая 1). При использовании растворителей этот эффект исчезает (кривая 2), а эластичность материала увеличивается.

Таким образом, связующее на основе эпексиэфируретана и ИМТГФА при отверждении в течение 48 часов при температуре 80°C обеспечивает требуемый комплекс свойств получаемых изделий.

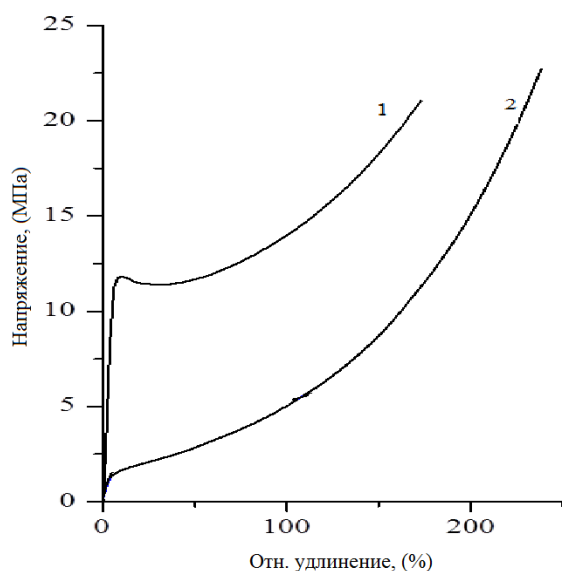


Рис. 3. Зависимость относительной деформации от напряжения для материалов на основе олигоэфируретана, отвержденного ИМТГФА (1) и ИМТГФА с растворителем (2)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фиалко М.Б. Неизотермическая кинетика в термическом анализе. Т., 1981.
2. Бобылев В. А. // Композитный мир. 2006. № 3. С. 14–17.

В.А. Никифоров, Е.И. Лагусева, Е.А. Панкратов

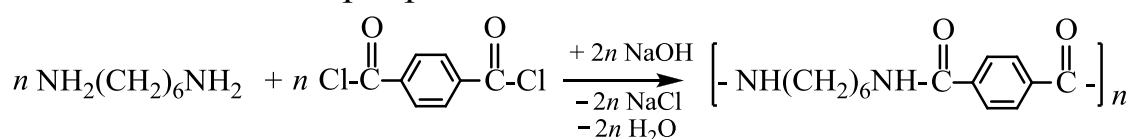
Тверской государственный технический университет

СИНТЕЗ ФИБРИДООБРАЗУЮЩЕГО ПОЛИГЕКСАМЕТИЛЕНТЕРЕФТАЛАМИДА СПОСОБОМ ГАЗОЖИДКОСТНОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ В ТРЁХФАЗНОМ ПЕННОМ РЕЖИМЕ

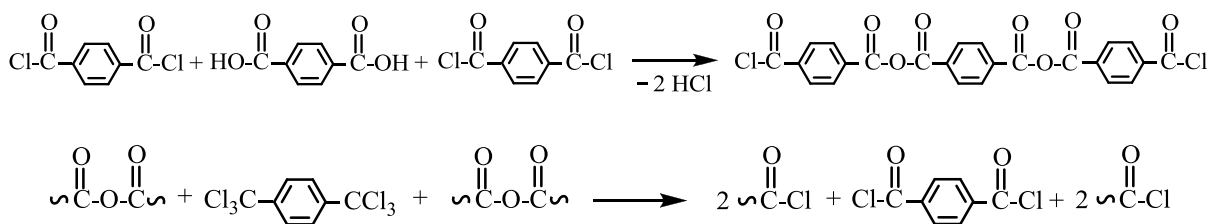
Показан обзор экспериментальных исследований по синтезу полиамида 6Т газожидкостной поликонденсацией. Обобщены параметрические зависимости показателей процессов генерирования газовой фазы, полиамидирования в трёхфазном пенном режиме, приведено математическое описание полиамидирования в виде уравнений множественной регрессии, описаны основные области применения, страны патентования изобретений по устройству и способам. Выполнена предпроектная проработка.

Синтез полигексаметилентерефталамида (полиамида 6Т) гомофазными способами равновесной поликонденсации с использованием в качестве ацилируемого и ацилирующего мономеров соответственно гексаметилендиамина и терефталевой кислоты или их комплексной соли ТГ сопряжён с рядом проблем и не нашёл практического применения в промышленности и широкой лабораторной практике.

Л.Б. Соколов и В.Б. Игонин, заменив терефталевую кислоту её хлорангидридом, провели синтез полиамида 6Т гетерофазным аэрозольным способом [1], объяснив его механизм как поликонденсацию «в тонких слоях реагентов» [2; 3], так как в этом процессе аэрозольные частицы концентрированного раствора терефталоилхлорида растекались по поверхности водной фазы, несущей ацилируемый мономер, и вступали в мгновенную реакцию полиамидирования на границе раздела двух жидких плёнок с адсорбированным слоем гексаметилендиамина:



Авторами разработан способ генерирования газовой фазы [4], который позволяет переводить твёрдый в исходном состоянии ($T_{\text{ХАТК}}^{\text{пл}} = 82\text{--}83 \text{ }^\circ\text{C}$) кристаллический терефталоилхлорид в условиях процесса в состояние перегретого пара ($T_{\text{ХАТК}}^{\text{к}} = 261\text{--}266 \text{ }^\circ\text{C}$) и предотвращать образование твёрдых отложений (олигоангидридов) на внутренних поверхностях камеры генерирования газовой фазы путём дозирования в расплав мономера гексахлорпараксилола, активно взаимодействующего как с карбоксильными (техническими условиями допускается содержание в товарном мономере до 0,2 % групп $-\text{COOH}$), так и с ангидридными группами неиспаряемых олигомеров:



Экспериментально установлена оптимальная дозировка гексахлорпараксилола (70 г/кг мономера), при которой обеспечивается надёжная эксплуатация реакторного устройства при достаточно высоких значениях показателей процесса.

Температура газовой фазы на входе в реакционную камеру определяется степенью нагрева мономера. Изучено влияние степени нагрева мономера газовой фазы на выход и молекулярную массу полиамида

$$\alpha_H = T_{\text{Г.Ф.}} / T_{\text{ХАТК}}^K,$$

где $T_{\text{Г.Ф.}}$ – температура газовой фазы на входе в реакционную камеру, °С; $T_{\text{ХАТК}}^K$ – температура кипения терефталойлхлорида при заданной его концентрации в газовой фазе, °С ($C_{\text{ХАТК}}^{\text{Г.Ф.}}$).

Для инженерных расчётов промышленных установок выведено уравнение для температуры кипения мономера газовой фазы (терефталойлхлорида), учитывающее оптимальные значения общего давления ($p = 0,02$ МПа) и дозировки гексахлорпараксилола,

$$T_{\text{ХАТК}}^K = \frac{1}{0,00186 - 0,0002852 \lg \frac{C_{\text{ХАТК}}^{\text{Г.Ф.}}}{0,52275 C_{\text{ХАТК}}^{\text{Г.Ф.}} + 22,3214}}$$

и составлены таблицы [5].

Рекомендуемые значения степени нагрева ацилирующего мономера лежат в пределах $\alpha_H = 1,05-1,2$, что обеспечивает при его остальных оптимальных параметрах выход полиамида выше 95 % при средней молекулярной массе его, соответствующей $\eta_{\text{прив}} = (9-10) \cdot 10^{-2}$ м³/кг.

Благодаря фазообразованию в процессе синтеза и созданию трёхфазного пенного гидродинамического режима в реакционной зоне, стабилизации его твёрдой фазой полиамида экспериментально установлена возможность повысить линейную скорость газовой фазы на порядок в сравнении с классическим двухфазным пенным режимом [6]. Сравнительным анализом экспериментальных данных выявлена зависимость оптимальной линейной скорости газовой фазы от внутреннего диаметра реакционной камеры и конструктивных особенностей устройства для ввода газовой фазы реакторного устройства

[17]. При внутреннем диаметре $d_b = 50$ мм в процессе синтеза полиамида 6Т optimum лежит в интервале $W_r = 30\text{--}35$ м/с.

Концентрация терефталойлхлорида, как и линейная скорость газовой фазы, определяет производительность реактора–фибридатора и установки в целом, причём концентрационная зависимость как выхода, так и молекулярной массы носит экстремальный характер [8]. Обработка многочисленных экспериментов показала, что наибольшим значениям молекулярной массы и выхода полимера соответствуют концентрационной области $0,7\text{--}2$ моль/м³. Для опытно–промышленных установок в качестве оптимальной принята $C_{ХАТК}^{Г.Ф.} = 1$ моль/м³. При установлении концентрации мономера газовой фазы следует учитывать надёжность эксплуатации реакторного устройства, так как с повышением $C_{ХАТК}^{Г.Ф.}$ соответственно возрастают необходимая температура газовой фазы на входе в реакционную камеру и температура стенки камеры генерирования газовой фазы, что сопряжено с риском сажеобразования и загрязнения продукта.

Как было отмечено выше, оптимальное общее давление в реакционной зоне установлено $P = 0,2$ МПа (или $P_{изб} = 0,1$ МПа), что позволяет повысить оптимальную температуру жидкой (водной) фазы выше 100 °С (автоматическое регулирование устанавливали в пределах $T_{ж.ф} = 99\text{--}102$ °С) и таким образом обеспечить более поверхностный характер процесса полиамидирования [9].

Важнейшим технологическим фактором газожидкостного полиамидирования является мольное соотношение ацилируемого и ацилирующего мономеров на входе в реакционную камеру, определяющее необходимое эквимольное соотношение мономеров в реакционной зоне ($n_{ДА} / n_{ХА}$) в соответствии с правилом неэквивалентности функциональных групп [5]. Учитывая, что лимитирующей стадией массообмена в процессе синтеза является диффузия ацилируемого мономера из объёма жидкой фазы к реакционной зоне, мольное соотношение мономеров в контактирующих фазах на входе в реакционную камеру должно быть избыточным со стороны водной фазы, несущей гексаметилендиамин. Варьирование параметра проводили как в двухступенчатых конфузorno–диффузорных безрешёточных реакторах–фибридаторах, так и в одноступенчатых (с цилиндрической реакционной камерой, решёткой и кольцевой щелью для истечения жидкой фазы «от периферии к центру» и конфузorno–цилиндрических с горловиной).

Общее соотношение мономеров варьировали в пределах $n_{ДА} : n_{ХА} = (0,8\text{--}4,6):1$, а на первой ступени двухступенчатых реакционных камер – $n_{ДА} : n_{ХА} = (0,5\text{--}1):1$. Установлено, что при выходе $\varepsilon_{ХА} = 99,8$ % максимальным значениям приведённой вязкости ($\eta_{прив} = 10,2 \cdot 10^{-2}$ м³/кг)

полиамида 6Т, полученного в одноступенчатом конфузorno-диффузорном реакторе, соответствует $n_{\text{ДА}} : n_{\text{ХА}} = 4,6:1$, а в двухступенчатом при выходе (по хлорангидриду) $\varepsilon_{\text{ХА}}^{6\text{T}} = 98\%$ и $\eta_{\text{ПРИВ}}^{6\text{T}} = 9,8 \cdot 10^{-2} \text{ м}^3/\text{кг}$ оптимальное значение $(\eta_{\text{ДА}} : \eta_{\text{ХА}})_{\text{опт}}^{\text{общее}} = 1,5:1$ при $(\eta_{\text{ДА}} : \eta_{\text{ХА}})_{\text{опт}}^{\text{I}} = 1:1$. Таким образом, при эксплуатации промышленных и опытно-промышленных установок, оборудованных как одно-, так и двухступенчатыми реакционными камерами, следует поддерживать общее мольное соотношение гексаметилендиамина $(\eta_{\text{ДА}} : \eta_{\text{ХА}})_{\text{опт}} = 1,5:1$, а на первой ступени двухступенчатых конфузorno-диффузорных камер устанавливать $(\eta_{\text{ДА}} : \eta_{\text{ХА}})^{\text{I}} = 1:1$ [10].

В качестве акцептора низкомолекулярного продукта использовали гидроксиды натрия и калия, причём концентрацию их в водной фазе и мольное соотношение щёлочь : терефталойлхлорид в процессе полиамидирования изменяли соответственно от 0 до 6:1 моль/моль. Результаты эксперимента [11] показали, что природа акцептора и его концентрация в пределах 0,13–0,4 кмоль/м³ не оказывают явного влияния на показатели процесса. Проведение процесса в отсутствие щёлочи сопровождается низкими значениями выхода и молекулярной массы полиамида. Акцептор оказывает влияние на время пребывания растущих полиамидных цепей в метастабильном растворённом состоянии, их среднюю молекулярную массу и содержание в реакционной массе водорастворимых олигоамидов (пылевидной фракции). Однако из-за высокого водопоглощения полиамида 6Т (даже после длительного центрифугирования товарный продукт содержит 85–90 % воды) избыток щёлочи в жидкой фазе приводит к удорожанию процесса промывки его после фильтрации. Поэтому мольное соотношение $n_{\text{акцептор}} : n_{\text{терефталойлхлорид}} = (2-2,2):1$.

Температура жидкой фазы определяет температуру реакционной зоны, время пребывания растущих цепей в метастабильном растворённом состоянии и, следовательно, их молекулярную массу, концентрационные условия мономера жидкой фазы, растекаемость его конденсатной плёнки по поверхности жидкой фазы. Исследование температурной зависимости выполнено в пределах $T_{\text{ж.ф}} = 30-102 \text{ }^\circ\text{C}$ [12; 13]. При этом выявлена экспоненциальная зависимость как выхода, так и приведённой вязкости. Наиболее высокие значения показателей процесса достигнуты при $T_{\text{ж.ф}} = 95-102 \text{ }^\circ\text{C}$.

Скорость истечения жидкой фазы изменяли в пределах $W_{\text{ж.ф}} = 0,5-4,3 \text{ м/с}$ при способе подачи потока от периферии к центру в щелевых одно- и двухступенчатых реакторах-фибридаторах [14]. Обработка эксперимента показала: увеличение молекулярной массы и выхода полимера наблюдается при повышении скорости истечения до 3 м/с с

последующим спадом обоих показателей. Рекомендован в качестве оптимального интервал $W_{ж.ф} = 2-3$ м/с.

Выборкой из массива данных методом регрессионного анализа получено математическое описание процесса синтеза полиамида 6Т в виде уравнений множественной регрессии:

$$\eta_{прив}^{6Т} \cdot 10^2 = -0,51 + 2,64\alpha_n - 0,11C_{ХА}^{г.ф} + 0,06W_r + 0,84W_{ж} + 2,33(n_{ДА}/n_{ХА})^I - 0,02G_{ГХПК}$$

м³/кг

$$\varepsilon_{прив}^{6Т} = 179,66 - 45,68\alpha_n - 7,87C_{ХА}^{г.ф} - 0,33W_r + 5,59W_{ж} - 3,13(n_{ДА}/n_{ХА})^{II} + 0,3G_{ГХПК}$$

Здесь α_n – степень нагрева мономера (терефталойлхлорида) газовой фазы; $C_{ХА}^{г.ф.}$ – концентрация терефталойлхлорида в газовой фазе, моль/м³; W_r – линейная скорость газовой фазы, м/с; $W_{ж}$ – скорость истечения жидкой фазы, м/с; $(n_{ДА}/n_{ХА})^I$ – мольное соотношение мономеров I ступени реакционной камеры; $(n_{ДА}/n_{ХА})^{II}$ – общее мольное соотношение мономеров, моль/моль; $G_{ГХПК}$ – дозировка гексахлорпарахлорола в расплав терефталойлхлорида, г/кг ХА.

Постоянные параметры выборки: реактор–фибридатор с двухступенчатой конфузorno–диффузорной реакционной камерой, $C_{ДА}^{ж.ф.} = 0,1$ кмоль/м³, $T_{ж.ф.} = 96-102$ °С, $P = 0,05-0,1$ МПа.

Предложен механизм реакционного формования путём совмещения процессов полиамидирования и формования волокнисто–плёночных полимерных связующих (ВПС, фибридов) непосредственно в реакционной камере созданного авторами [15] реактора–фибридатора, оборудованного устройствами ввода газовой и жидкой фаз различной конструкции [16].

Созданы опытные установки непрерывного действия производительностью 1 и 10 кг/ч полиамида. Опытные партии полиамидных фибридов 6Т переработаны в синтетическую бумагу Ф–6Т электротехнического и конструкционного назначения [17] и плёнкосинтокартон, удовлетворяющий требованиям электромоторостроения по классу F. Благодаря удовлетворительной термо– и хемостойкости, высокой сорбционной способности, обусловленной особенностями морфологии, и способности совмещаться с синтетическими волокнами различной химической природы получены многочисленные партии фильтровальных элементов поверхностно–объёмного типа, пригодные для практического использования в дизеле–, тракторо–, автомобилестроении, а также для тонкой очистки технологических растворов и воды [5].

Разработка запатентована в РФ, ФРГ, Австрии, Франции, Японии и США [18].

Выданы исходные данные для проектирования, выполнена предпроектная проработка опытной установки и промышленного производства.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Игонин В.Б. :дисс. ...канд. хим. наук. Владимир, 1978.
2. Соколов Л.Б., Игонин В.Б. // Докл. Акад. наук СССР. 1979. Т. 245, №4. С. 860.
3. Соколов Л.Б., Игонин В.Б. // Высокомол. соед. 1980. Т.22, № 12. С. 2741–2746.
4. А.С. 1163620 (СССР). Способ генерирования газовой фазы в процессе газожидкостной поликонденсации / В.А. Никифоров, С.А. Жижилев, Е.А.Панкратов и др. Опубл. 12.01.84; МКИ³ C08J69/28.
5. Никифоров В.А., Панкратов Е.А., Лагусева Е.И. и др. Газожидкостная поликонденсация. Тверь, 2004. 268 с.
6. Тарат Э.Я., Мухленов И.П., Туболкин А.Ф. и др. Пенный режим и пенные аппараты. Л., 1977. 304 с.
7. Никифоров В.А., Маркова В.А. // Физико–химия полимеров: синтез, свойства и применение. Тверь, 1997. Вып. 3.. С. 72–79.
8. Никифоров В.А., Панкратов Е.А., Лагусева Е.И. и др. // Физико–химия полимеров: синтез, свойства и применение. Тверь, 2005. Вып. 11. 213–218.
9. Никифоров В.А., Панкратов Е.А., Лагусева Е.И. и др. // Физико–химия полимеров: синтез, свойства и применение. Тверь, 1999. Вып. 5. С. 158–161.
10. Никифоров В.А., Панкратов Е.А., Масленникова Г.А. и др. // Физико–химия полимеров: синтез, свойства и применение. Тверь, 1998. Вып. 4. С. 127–131.
11. Никифоров В.А., Масленникова Г.А., Панкратов Е.А. и др. // Физико–химия полимеров: синтез, свойства и применение. Тверь, 2001. Вып. 7. С. 247–250.
12. Никифоров В.А., Панкратов Е.А., Лагусева Е.И. // Физико–химия полимеров: синтез, свойства и применение. Тверь, 2008. Вып. 14. 206–209.
13. Никифоров В.А., Панкратов Е.А., Лагусева Е.И. и др. // Физико–химия полимеров: синтез, свойства и применение. Тверь, 1997. Вып. 3. С. 68–73.
14. Никифоров В.А., Панкратов Е.А., Лагусева Е.И. и др. // Физико–химия полимеров: синтез, свойства и применение. Тверь, 2001. Вып. 7. С. 238–242.
15. Никифоров В.А., Панкратов Е.А., Жижилев С.А. Реактор–фибридатор // Хим. и нефт. машиностр. 1995. № 7, С. 1–4.
16. Никифоров В.А // Журн. прикл. химии, 1986. Т. IX, №1.
17. Никифоров В.А. и др. // Физико–химия полимеров: синтез, свойства и применение. Тверь, 1996. Вып. 2. С. 133–140
18. Пат. 4396758 США, МКИ³ C08G069/28; D01F006/58. Gas/Liquid Interfasial Preparation of Poliamide Fibrids / V.A. Nikiforov, S.A. Zhizhilev, A.G. Mukhometzyanov et al. – Опубл. 02.08.83.

ОЦЕНКА СИЛ ПРИ АЭРОДИНАМИЧЕСКОМ ФОРМОВАНИИ ВОЛОКОН

Проведено исследование сил при аэродинамическом формировании волокна из расплава. Представлен качественный и количественный анализ зависимости сил по пути формирования при различных финишных скоростях.

Сущность аэродинамического формирования химических волокон (АФВ) заключается в том, что тянущей силой является аэродинамическая сила трения между волокном и воздухом $F_{ar}(x)$, возникающая вследствие применения эжектора, который образует воздушный поток вдоль формируемого волокна [1; 2]. Этот способ формирования при производстве нетканых материалов из расплава полимеров позволяет на одной технологической стадии получать волокно и конечный продукт.

Отличия от формирования химических волокон расплавов с приемным устройством заключаются в том, что, во-первых неизвестна конечная скорость волокна, так как она определяется в основном аэродинамической силой, во-вторых, после фильеры находится термошахта, которая существенно повышает температуру волокна. Эти отличия обуславливают интерес к исследованию зависимостей сил от финишных скоростей для АФВ. Именно сумма сил определяет изменение радиуса нити, возникновение и величину зоны деформации, в которой формируется структура нити.

Для расчета сил, действующих на струю полимера, решалась система обыкновенных нелинейных дифференциальных уравнений с использованием программного комплекса Constructor [3]. Для моделирования использовались свойства расплава полипропилена и значения параметров процесса из литературы, указанной в [1]. Для каждой силы были рассчитаны ее численные значения на различном расстоянии от фильеры до наматывающего устройства, а также при различных скоростях намотки. Расстояние от фильеры до наматывающего устройства (ось x , направлена от фильеры до наматывающего устройства) – от 0 до 0,6 м. Зависимость сил от расстояния фильеры до наматывающего устройства (x) при различных скоростях намотки V_f представлена на рис. 1.

Соотношения для расчета сил приведены в [1], за исключением аэродинамической силы, которая в этом случае имеет вид

$$F_{ar} = \pi \int_0^{\pi} \text{sign}(\Delta v) p_{xs} D dx \quad , \quad (1)$$

где $p_{xs} = 0,5c_f \rho_0 \Delta V^2$ – напряжение сдвига; $c_f = a_c Re^{-\xi}$ – коэффициент аэродинамического трения; ρ_0 – плотность воздуха; $\Delta V = u - v$ – разность скоростей воздуха u и струи v ; Re – критерий Рейнольдса; a_c и ξ – константы.

Расчетное соотношение для аэродинамической силы (1) отличается от используемых в работах [1] наличием знаковой функции $sign(\Delta v)$, так как в рассматриваемом случае эта сила является знакопеременной. Для качественного совпадения расчетного значения $F_{ar}(x)$ и экспериментальных данных о скоростях струи и воздуха, обеспечения совпадения направления изменения этих величин в соотношении (1) функция $sign(\Delta v)$ входит в отличие от работы [2], в подынтегральное выражение.

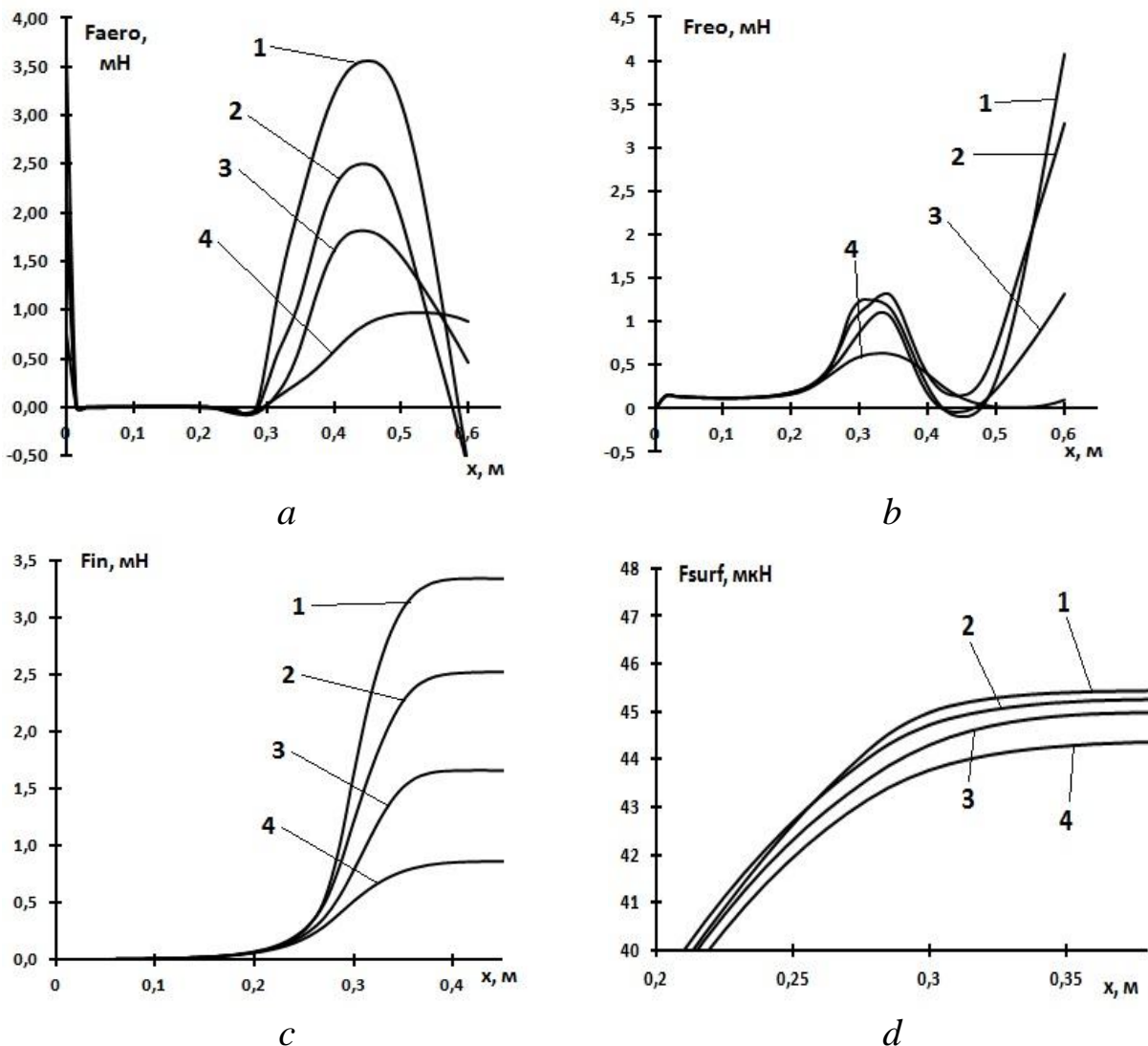


Рис. 1. Зависимости сил от расстояния до наматывающего устройства при различных скоростях намотки: а – F_{aero} , б – F_{reo} , с – F_{in} , д – F_{surf} , кривые для V_{fin} : 1 – 200 м/с, 2 – 150 м/с, 3 – 100 м/с, 4 – 50 м/с

Характерной чертой кинематики процессов формирования волокна является S-образная форма распределения скорости $v(x)$. Проведем сравнение кинематических параметров при РФВ и РАФВ [4]. Моделирование показывает существенное различие в поведении распределении скорости $v(x)$ и градиента скорости dv/dx для этих видов формирования при одинаковой конечной скорости $V_{fin}=150$ м/с (рис. 2 и 3). Сдвиг вправо точки $x = x_{max}$, соответствующей максимальному значению градиента продольной скорости dv/dx возникает из-за различия технологических схем формирования. При РАФВ у фильеры расположена термошахта, которая служит для подогрева волокна, что снижает его продольную вязкость и повышает прядомость – способность жидкости к большим необратимым деформациям при действии растягивающих напряжений [1]. Затем находится эжектор, создающий тянущую силу, которой является аэродинамическая сила трения между волокном и воздухом $F_{aero}(x)$. Поэтому актуален анализ сил, определяющих движение волокна.

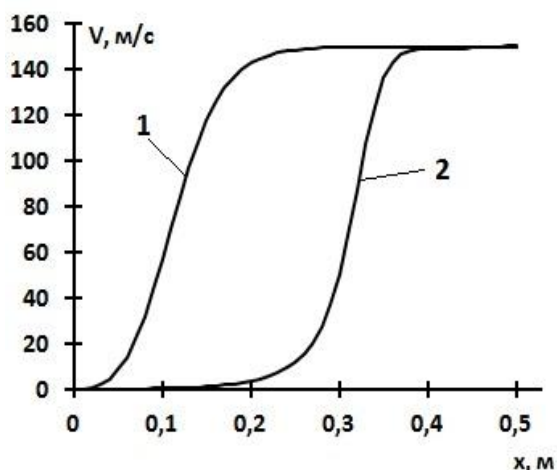


Рис. 2. Распределение скорости волокна $v(x)$ вдоль пути формирования при классическом (1) и при аэродинамическом (2) формированиях

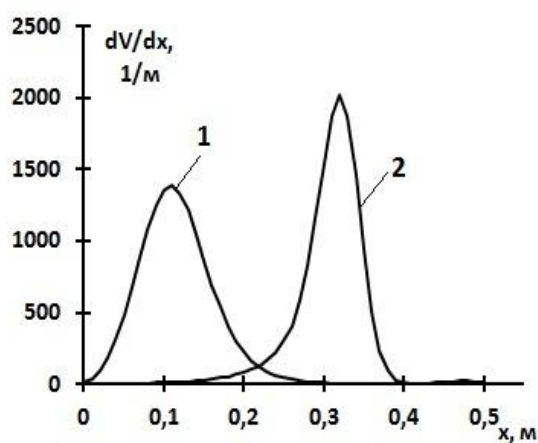


Рис. 3. Распределение градиента скорости dv/dx вдоль пути формирования при классическом (1) и при аэродинамическом (2) формированиях

Для сравнения динамических параметров при РФВ и РАФВ на рис. 4 и 5 приведены распределения реологической $F_{reo}(x)$ и аэродинамической $F_{aero}(x)$ сил по пути формирования. Моделирование показывает существенное различие в их поведении.

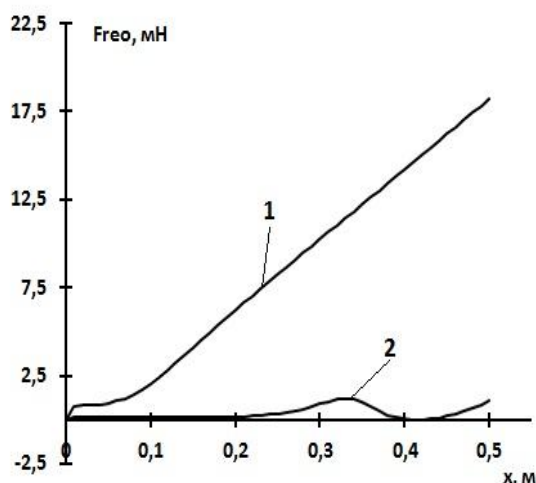


Рис. 4. Реологическая сила F_{reo} при при классическом (1) и при аэродинамическом (2) формованиях

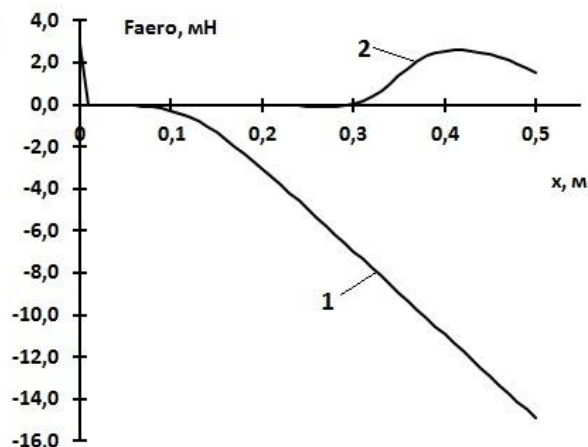


Рис. 5. Аэродинамическая сила F_{aero} при при классическом (1) и при аэродинамическом (2) формованиях

Для каждой силы при РАФВ рассчитаны ее численные значения на различном расстоянии от фильеры до приемного стола при различных значениях конечных скоростях V_{fin} . Конечные скорости варьировались в диапазоне от 50 до 200 м/с. Расстояние от фильеры до стола (ось x , направлена от фильеры к столу) – 0,5 м.

При РФВ F_{reo} монотонно возрастает вдоль пути формования (рис.4, кривая 1). Чем больше конечная скорость волокна, тем быстрее возрастает F_{reo} . При РАФВ $F_{reo}(x)$ не монотонна, а имеет два экстремума (рис. 4, кривая 2) – вначале максимум, затем минимум. В конце пути формования $F_{reo}(x)$ возрастает и чем больше конечная скорость волокна, тем больше сила F_{reo} в конце пути формования. Поведение силы F_{reo} , являющейся суммой всех сил согласно балансу сил [1], определяется несколькими факторами, в первую очередь это основная тянущая сила F_{aero} .

Сила аэродинамического трения $F_{aero}(x)$ при РФВ монотонно возрастает вдоль оси формования, но направлена против движения волокна (рис.5, кривая 1). Это объясняется тем, что она пропорциональна скорости струи, которая возрастает, что и определяет рост модуля силы. Однако она является силой сопротивления, поэтому её знак отрицательный. При РАФВ F_{aero} имеет два экстремума – минимум и максимум – и два изменения знака, что позволяет выделить по пути формования три качественных интервала (рис. 5, кривая 2). Первый – от нуля до первого изменения знака (с минуса на плюс). Это сопротивление движению. Второй – от первого изменения знака до второго (с плюса на минус). На этом участке $F_{aero} > 0$, так как поток воздуха из эжектора тянет волокно. Третий – от второго изменения знака и далее. На этом участке $F_{aero} < 0$, так как при этом скорость воздуха в эжекторе гораздо меньше скорости волокна $u(x) \ll v(x)$.

Функция этой силы $F_{aero}(x)$ от координаты x имеет два локальных экстремума, положение которых соответствует координатам изменения знака разности скоростей воздуха и волокна $\Delta v(x)$ (рис. 6). Это обусловлено тем, что изменение знака подынтегральной функции в соотношении (1) соответствует экстремуму первообразной этой функции, которой в нашем случае является аэродинамическая сила.

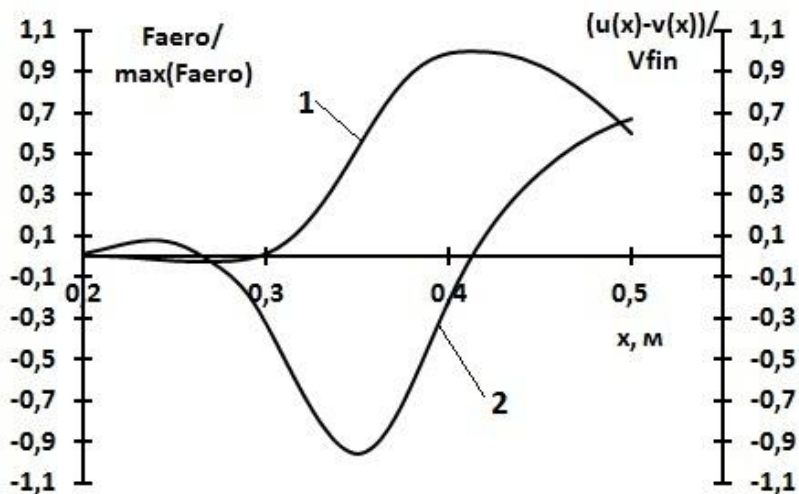


Рис. 6. Зависимости безразмерных сил $F_{aero}/\max(F_{aero})$ (кривая – 1) и разности скоростей $\Delta v(x)/V_{fin}$ (2) по пути формирования x

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зябицкий А. Теоретические основы формирования волокон. М., 1979. 504 с. (Ziabicki A. Fundamentals of Fibre Formation. John Wiley & Sons, 1976.)
2. Генис А.В, Фильберт Д.В., Синдеев А.А., Коровицын О.Г.. // Хим. волокно. 1978. Т 5. С. 30–32.
3. Калабин А.Л., Керницкий А.В., Пакшвер Э.А. // "Программные продукты и системы". 2008. № 1. С. 34–36
4. Калабин А.Л., Удалов Е.В. // Химические волокна. 2012. №6. С. 26–28.

СРАВНЕНИЕ СВОЙСТВ МОДИФИЦИРОВАННЫХ НЕФТЕПОЛИМЕРНЫХ СМОЛ, ПОЛУЧЕННЫХ НА ОСНОВЕ РАЗЛИЧНЫХ ФРАКЦИЙ ЖИДКИХ ПРОДУКТОВ ПИРОЛИЗА И БУТИЛМЕТАКРИЛАТА

Проведен сравнительный анализ свойств нефтеполимерных смол, полученных сополимеризацией мономеров различных фракций жидких продуктов пиролиза (C_9 , дициклопентадиеновой ДФ, циклопентадиеновой ЦФ) с бутилметакрилатом под действием $TiCl_4-Al(C_2H_5)_2Cl$ и установлено, что выход модифицированных смол и конверсия мономеров снижаются в ряду $C_9 > ДФ > ЦФ$. Использование ЦФ позволяет получать более светлые смолы с повышенной непредельностью.

Для получения углеводородных смол с улучшенными свойствами, снижения их себестоимости и повышения качества покрытий на их основе проводят совместную полимеризацию фракций пиролиза углеводородного сырья с различными мономерным составом и температурой выкипания под действием как радикальных инициаторов, так и ионных катализаторов и модифицирующих фракции мономеров [1; 2]. В качестве последних используют стирол, дициклопентадиен–пипериленовые олигомеры, бутадиен, изопрен или дивинилпипериленовые каучуки. Акрилонитрил, винилацетат, метилметакрилат, малеиновый ангидрид, акриловую, метакриловую и другие α, β -ненасыщенные кислоты используют как полярные сомомеры [3; 4].

Практически все процессы сополимеризации фракций жидких продуктов пиролиза с полярными мономерами, улучшающие свойства смол и расширяющие области их применения, протекают по радикальному механизму в присутствии пероксидов или азоинициаторов и, как правило, характеризуются большой продолжительностью процесса и невысоким выходом сополимеров.

Нефтеполимерные смолы (НПС) с полярными группами в составе могут быть получены и ионной сополимеризацией, хотя работ, описывающих такие процессы, значительно меньше. Так, разработана технология производства светлой НПС катионной полимеризацией непредельных соединений пиролизных фракций C_5 и C_9 в присутствии каталитического комплекса, представляющего собой растворенные в толуоле хлорид алюминия и промотор – смесь спирта и кетона [5]. Катионная полимеризация протекает в более мягких условиях и приводит к получению смол с более высоким выходом. Однако в этом случае введение в состав НПС функциональных групп возможно в результате

использования каталитических систем катализатор–промотор, причем последний должен содержать эту функциональную группу.

Альтернативой радикальным процессам получения НПС также являются ионные процессы с использованием $TiCl_4$ и каталитических систем на основе $TiCl_4$ и алюминийорганических соединений, позволяющие увеличить скорость процесса и приводящие к образованию продуктов с высоким выходом [6]. Установлено, что и сополимеризация различных фракций жидких продуктов пиролиза с акриловыми мономерами, используемыми в виде комплекса с $TiCl_4$, под действием $TiCl_4$ или каталитических систем $TiCl_4-Al(C_2H_5)_2Cl$ ($TiCl_4-Al(C_2H_5)_3$) приводит к получению модифицированных смол с выходом 37...54 % в течение 30...90 мин при температуре 60...80 °С [7].

Изменение свойств сополимеров достигается не только при изменении механизма сополимеризации (радикальный, ионный), замене модифицирующего сомономера, но и при использовании непредельных углеводородных фракций различного состава, например пиролизной фракции ректификационных колонн Енакиевского коксохимического завода, выкипающей в интервале 130–160 °С и содержащей до 70 % непредельных углеводородов, жидких продуктов пиролиза дизельного топлива и бензина, фракций крекинга нефти.

Ограниченность литературных данных и систематизированных сведений о химическом составе и свойствах НПС, полученных на основе различных фракций жидких продуктов пиролиза, в том числе модифицированных, затрудняет работы по созданию лакокрасочных материалов с заданными свойствами. Настоящее исследование, целью которого является сравнение свойств модифицированных бутилметакрилатом смол, полученных на основе различных пиролизных фракций под действием каталитической системы $TiCl_4-Al(C_2H_5)_2Cl$, в какой-то мере позволит устранить существующие пробелы в этом направлении.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования использовали нефтеполимерные смолы, полученные сополимеризацией фракции C_9 (ОАО «Ангарская нефтехимическая компания») и жидких продуктов пиролиза установки ЭП–300 ООО «Томскнефтехим», обогащенных дициклопентадиеном, с температурой выкипания 110...190 °С и 10...20 % бутилметакрилата (БМА), используемого в виде комплекса с $TiCl_4$. Сополимеризацию проводили под действием каталитической системы $TiCl_4-Al(C_2H_5)_2Cl$ при температуре 60...80 °С в течение 120 мин, каталитическую систему по окончании процесса дезактивировали оксидом пропилена.

Исходные дициклопентадиеновые фракции характеризовались количеством дициклопентадиена и общим количеством непредельных соединений: первая фракция (ДФ 1) содержала 55,8 % дициклопентадиена и 83,1 % непредельных соединений, вторая фракция (ДФ 2) – 38,2 % и 67,9 %, соответственно. Циклопентадиеновые фракции ЦФ 1 и ЦФ 2, полученные дистилляцией дициклопентадиеновых ДФ 1 и ДФ 2, содержали 18,2 % циклопентадиена и 83,1 % непредельных соединений – ЦФ 1; 20,2 % и 67,9 % – ЦФ 2, соответственно. Наличие циклопентадиена (ЦПД) в составе циклопентадиеновых фракций (ЦФ 1, ЦФ 2) объясняется процессом мономеризации дициклопентадиена в процессе подготовки (дистилляции) технических дициклопентадиеновых фракций (ДФ 1, ДФ 2) при температуре 150...170 °С. При хранении циклопентадиен обратимо димеризуется в дициклопентадиен, поэтому исследуемые дициклопентадиеновые фракции (ДФ 1, ДФ 2) содержали остаточные количества циклопентадиена – 4,5 и 4,0 %, соответственно. В связи с этим фракции ДФ 1 и ДФ 2 использовали после 168 ч хранения перегнанной технической дициклопентадиеновой фракции, а фракции ЦФ 1 и ЦФ 2 – непосредственно после перегонки технической дициклопентадиеновой фракции.

В качестве модифицирующего агента использовали бутилметакрилат, который очищали от стабилизатора перегонкой при пониженном давлении (6,6 кПа).

ЯМР ^1H -спектры полученных продуктов записывали на ЯМР-Фурье спектрофотометре AVANCE AV 300 фирмы «Bruker» в CDCl_3 , внутренний стандарт ГМДС, растворитель CDCl_3 . Молекулярную массу смол определяли методом криоскопии в бензоле.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Значения выходов и некоторые характеристики модифицированных 10 и 20 % бутилметакрилата (БМА) смол, полученных под действием TiCl_4 и каталитической системы $\text{TiCl}_4\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ на основе различных фракций, представлены в табл. 1. Краткие обозначения смол (например, НПС_{ДФ 1+10БМА}) содержат в подстрочном индексе тип фракции (фракция ДФ 1) и количество модифицирующего мономера (10 % БМА).

Как видно из табл. 1, выход смол, полученных под действием каталитической системы $\text{TiCl}_4\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$, выше выхода смол, полученных в присутствии TiCl_4 . Использование каталитической системы также позволяет значительно улучшить цвет смол. Конверсия мономеров снижается в ряду используемых фракций $\text{C}_9 > \text{ДФ} > \text{ЦФ}$, что связано с увеличением содержания ЦПД в этом же ряду и с возможностью его взаимодействия с акриловым мономером по реакции Дильса-Альдера.

Таблица 1. Конверсия мономеров, выход и характеристики смол

Смола	Выход смол, %	Конверсия мономеров, %	Цвет, мг I ₂ /100 см ³ KI	T _{разм} , °C	Молекулярная масса
TiCl ₄					
НПС _{С9+10БМА}	17,2	35,6	1600	111	490
НПС _{С9+20БМА}	19,4	34,9	1800	110	550
НПС _{ДФ 1 +10БМА}	26,9	32,5	1400	–	–
НПС _{ДФ 1 +20БМА}	24,7	29,7	1600	–	–
НПС _{ДФ 2 +10БМА}	18,9	27,8	1400	–	–
НПС _{ДФ 2 +20БМА}	17,5	25,8	1600	–	–
НПС _{ЦФ 2 +10БМА}	26,2	31,5	350	–	–
НПС _{ЦФ 2 +20БМА}	23,4	28,1	400	–	–
НПС _{ЦФ 2 +10БМА}	19,3	26,9	400	–	–
НПС _{ЦФ 2 +20БМА}	16,5	24,3	400	–	–
TiCl ₄ -Al(C ₂ H ₅) ₂ Cl					
НПС _{С9+10БМА}	41,3	74,3	600	113	800
НПС _{С9+20БМА}	42,4	71,5	700	121	810
НПС _{ДФ 1 +10БМА}	54,0	63,8	600	–	–
НПС _{ДФ 1 +20БМА}	49,5	57,6	700	–	–
НПС _{ДФ 2 +10БМА}	37,0	52,2	600	–	–
НПС _{ДФ 2 +20БМА}	40,1	54,6	700	–	–
НПС _{ЦФ 2 +10БМА}	42,0	49,6	300	–	–
НПС _{ЦФ 2 +20БМА}	40,2	46,6	350	–	–
НПС _{ЦФ 2 +10БМА}	35,0	49,4	300	–	–
НПС _{ЦФ 2 +20БМА}	30,1	40,9	350	–	–

Таблица 2. Значения нормализованных интегральных интенсивностей (*I*) протонов смол, полученных сополимеризацией фракций и бутилметакрилата (каталитическая система TiCl₄-Al(C₂H₅)₂Cl)

Протон типа (δ, м. д.)	<i>I</i> (%) протонов смол, полученных (со)полимеризацией					
	С ₉ +10%БМА	С ₉ +20%БМА	ДФ 1 +10%БМА	ДФ 1 +20%БМА	ЦФ 2 +10%БМА	ЦФ 2 +20%БМА
А (6,3...8,0)	18,8	17,5	2,6	2,0	0,7	0,9
В (4,5...6,3)	7,0	5,9	11,5	12,3	13,5	12,3
В т.ч. В' (6,1...6,2)	–	–	1,0	1,2	1,7	1,8
С (2,1...4,5)	29,6	28,4	33,3	32,8	27,0	29,8
В т.ч. С' _{БМА} (4,1...4,2)	1,4	2,5	1,6	1,2	4,5	4,3
Д (1,5...2,1)	20,2	22,4	30,1	31,4	29,2	27,1
Е (1,0...1,5)	15,6	16,7	14,5	14,1	20,2	21,1
Ф (0,2...1,0)	8,8	9,2	8	7,4	9,4	8,8

В таком же ряду снижается содержание ароматических звеньев в смолах и увеличивается их неопределенность (табл. 2), что подтверждается снижением в ЯМР ¹H-спектрах модифицированных смол нормализованной интегральной интенсивности *I* (%) ароматических

протонов (А; 6,3–8,0 м. д.) и увеличением *I* олефиновых протонов (В; 4,5–6,3 м. д.).

Появление сигнала протонов метиленовой группы ($C'_{\text{БМА}}$, 4,1...4,2 м. д.), связанной с кислородом эфирной группы, подтверждает вхождение в полимерную цепь звеньев БМА, а наличие олефиновых протонов (В', 6,1...6,2 м. д.) указывает на образование продукта взаимодействия ЦПД и БМА.

Повышенная неопределенность смол на основе фракций ДФ 1 и ДФ 2, ЦФ 2 и ЦФ 2 является причиной их окисления и структурирования в процессе выделения, в результате чего смолы на основе дициклопентадиеновых и циклопентадиеновых фракций после выделения из растворов становятся неплавкими и нерастворимыми, поэтому определить их молекулярную массу и температуру размягчения невозможно (табл. 1).

Состав полученных продуктов (табл. 3) находили по количеству непрореагировавших мономеров, определенному методом ГЖХ. Все синтезированные смолы являются олигомерными продуктами, содержащими звенья индена, циклопентадиена, стирола и бутилметакрилата в различном соотношении в зависимости от используемой исходной фракции.

Таблица 3. Состав олигомеров, полученных сополимеризацией различных фракцией с бутилметакрилатом

Мономер	Состав олигомеров (мол. доля), полученных сополимеризацией фракций				
	С ₉	ДФ 1	ДФ 2	ЦФ 2	ЦФ 2
с 10 % БМА					
Циклопентадиен	0,2	0,2	0,2	0,4	0,5
Стирол	0,4	0,0	0,1	0,0	0,1
Бутилметакрилат	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Дициклопентадиен	0,2	0,4	0,3	0,2	0,1
Инден	0,1	0,3	0,3	0,3	0,2
с 20 % БМА					
Циклопентадиен	0,1	0,1	0,1	0,4	0,5
Стирол	0,4	0,0	0,1	0,0	0,1
Бутилметакрилат	0,2	0,2	0,2	0,1	0,1
Дициклопентадиен	0,2	0,4	0,3	0,2	0,1
Инден	0,1	0,3	0,3	0,3	0,2

Оценка реакционной способности мономеров фракции по кривым конверсии мономеров во времени показала, что наиболее активными мономерами в исследуемом процессе являются ЦПД, инден и стирол. Увеличение количества БМА в два раза приводит к увеличению его остаточного содержания и, следовательно, к снижению его конверсии. Данный факт можно объяснить участием в сополимеризации комплекса

БМА с $TiCl_4$, который после исчерпания реакционноспособных мономеров не способен взаимодействовать с другими мономерами.

Полученные данные согласуются с результатами расчетов зарядов на атомах мономеров и их полярности [8], а также с результатами исследования кинетики сополимеризации термометрическим методом [9]. Более низкая реакционная способность стирола по сравнению с циклопентадиеном и инденом в исследуемом процессе, несмотря на высокую электронную плотность двойной связи, свидетельствует о том, что в данном случае при взаимодействии мономеров с сильнополярной молекулой комплекса более значимой является полярность мономера.

Выход модифицированных смол и содержание ароматических звеньев в них снижаются в ряду используемых фракций: $C_9 > ДФ > ЦФ$. Непредельность модифицированных смол увеличивается в таком же ряду.

Модифицированные смолы на основе фракции C_9 имеют более высокую температуру размягчения по сравнению с немодифицированными, а смолы на основе дициклопентадиеновых и циклопентадиеновых фракций при нагревании становятся неплавкими и нерастворимыми.

Модификация смол бутилметакрилатом приводит к углублению цвета растворов смол по сравнению с немодифицированными образцами. Самые светлые растворы смолы получены при использовании циклопентадиеновых фракций.

Все модифицированные смолы обладают улучшенной адгезией и эластичностью и могут быть использованы в качестве пленкообразующих для получения олиф, лаков и красок.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Думский Ю.В., Но Б.И., Бутов Г.М. Химия и технология нефтеполимерных смол. М., 1999.
2. Zohuriaan-Mehr M. J., Omidian H. // J.M.S. – Rev. Macromol. Chem. Phys. 2000. С 40 (1). Р. 23–49.
3. Исмаилов Р.Г. и др. // Докл. АН Азербайдж. ССР. 1968. Т. XXIV, № 1. С. 11–13.
4. Кичура Д.Б. // Дис. ...канд. хим. наук. Львов, 2002.
5. Азанов Р.З. // Дис. ...канд. хим. наук. Казань, 2003.
6. Бондалетов В.Г., Фитерер Е.П., Бондалетова Л.И. // Известия Вузов. Химия и химическая технология. 2004. Т. 47, № 1. С.127–130.
7. Сутягин В.М. и др. // Известия вузов. Химия и химическая технология. 2009. Т. 52, № 5. С. 98–101.
8. Бондалетова Л. И. и др. // Фундаментальные исследования. 2013. № 8–3. С. 551–555.
9. Бондалетов В. Г. и др. Физико–химия полимеров: синтез, свойства и применение. Тверь, 2013, № 19. С. 344–349.

Д. Ж. Бекчанов, М. Г. Мухамедиев, М. М. Каримов, М. К. Рустамов

Национальный университет Узбекистана имени Мирзо Улугбека

СОРБЦИЯ ИОНОВ ИНДИЯ (III) ИЗ ИСККУСТВЕННЫХ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИМ ИОНИТОМ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

В работе представлены результаты исследования сорбции ионов индия фосфорсодержащим сорбентом МДА–8–Р. Изучены изотермы адсорбции и определены изменения термодинамических функций процесса. Изучена сорбция и десорбция ионов индия в динамических условиях и показана возможность концентрирования технологических растворов индия с помощью данного сорбента.

В настоящее время в различных областях науки и техники широко применяют сетчатые комплексообразующие полимеры. К числу комплексообразующих полимеров относятся азот и фосфорсодержащие полиамфолиты, обладающие высокой сорбционной емкостью и селективностью к тяжелым и цветным металлам, что связано как с полидентатностью полимерного комплексона, так и с хелат–эффектом при образовании комплекса с участием amino– и фосфонатной группировок [1]. При этом сорбционные свойства комплексообразующих сорбентов, так же как и обычных ионитов, должны определяться не только химическим строением, но и пористой структурой [2; 3]. Нами впервые были исследованы сорбционные свойства ионитов марки МДА–8–Р на основе поливинилхлорида.

Исследование сорбции ионов различных металлов разработанными сорбентами показали возможность избирательного извлечения редкоземельных элементов и тяжелых металлов из сложных технологических растворов Алмалыкского горно–металлургического комбината (АГМК) Узбекистана. Среди них индий находит более широкое применение в различных отраслях промышленности и техники. Соединения индия интересны как малоизученные с химической и особенно с фармакологической точки зрения. Исходя из химическим свойствам индия следует ожидать, что соединения индия могут проявлять высокую и разнообразную фармакологическую активность [4].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе была использована соль нитрата индия (III) с концентрацией 0,0025; 0,005; 0,0075; 0,01 моль/л. В качестве сорбента был использован полиамфолит на основе местного сырья МДА–8–Р с СОЕ по NaOH, равной 5,68 мг–экв/г.

Сорбцию индия изучали в статических и динамических условиях. Для этого навеску сорбента массой 0,2 г помещали в коническую колбу и заливали 50 мл раствора соли индия. При изучении сорбции и десорбции ионов индия в динамических условиях сорбент набивали в колонку и пропускали технологический раствор индия полученный в АГМК. После проскока рассчитывали ДОЕ сорбента. В обоих случаях время от времени отбирали пробы, которые анализировали на содержание ионов индия методом кондуктометрического титрования. Для измерения электропроводности растворов и проведения титрования ионов индия в работе были

применены кондуктометры КЭЛ–1М1 и КЭЛ–1М2 с датчиками УК–02/1 и УК–02/2, а для определения рН среды – иономер универсальный ЭВ – 74 и рН – метр корейского производства рН/мV/TEMP Meter P25 EcoMet.

Датчики в комплекте с кондуктометрами, предназначенные для кондуктометрического титрования и прямых кондуктометрических измерений электропроводности анализируемых систем, имеют пределы измерения сопротивления электролитов от 1,0 до $1 \cdot 10^{-7}$ Ом на частоте переменного тока работы приборов, равной 1150 Гц.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЯ

Сорбция индия в статических условиях была изучена при различных температурах, различных интервалах времени, различных концентрациях иона индия. Установлено, что полученный ионит имеет СОЕ по In(III) 3,6 мг–экв/г. СОЕ по ионам индия меньше чем СОЕ по ионам натрия, по–видимому, из–за большого радиуса ионов индия.

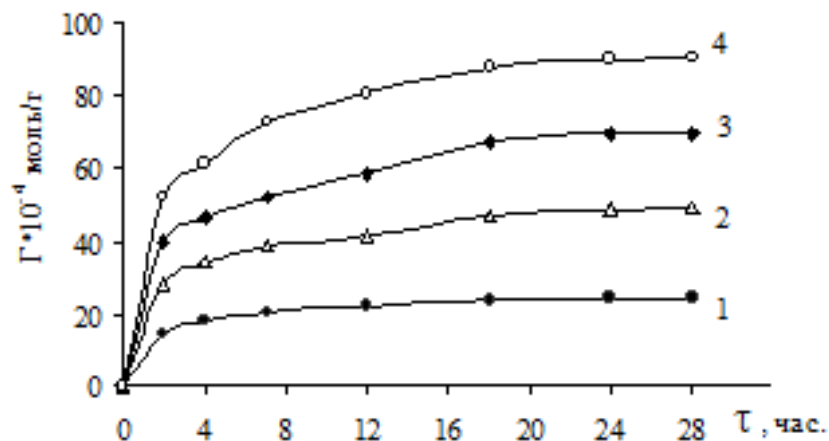


Рис. 1. Кинетика сорбции ионов индия (III) ионитом МДА–8–Р 1, 2, 3,4– исходная концентрация индия 0,0025; 0,005; 0,0075; 0,01 моль/л соответственно, температура–313К

сорбентом МДА–8–Р при различных температурах. Видно, что увеличение концентрации ионов In (III) и повышение температуры в исходном растворе приводят к возрастанию сорбции.

На рис. 5 приведена зависимость $1/\Gamma$ от $1/C$ для процесса сорбции ионов индия(III) сорбентом при различных температурах. Видно, что эта зависимость имеет прямолинейный характер, свидетельствующий о подчинении процесса сорбции мономолекулярной теории Ленгмюра. Термодинамические функции были определены нами из зависимости констант равновесия от температуры [5].

В табл. 1, приведены изменения значения термодинамических функции при сорбции ионов In(III) полученным ионитом. Установлено, что с повышением температуры и концентрации раствора значения равновесной сорбции повышается, процесс сорбции протекает с уменьшением свободной энергии, энтальпии и энтропии системы.

Так же было проведено изучение сорбции индия из технологического раствора цинкового завода АГМК в динамических условиях в присутствии сопутствующих ионов сурьмы и мышьяка. Исследования показали, что хотя сорбент не обладает

Как видно из рис.1, сорбция ионов индия возрастает с увеличением концентрации соли и продолжительности процесса. Равновесие наступает в течение 24 часов. Такая малая скорость сорбции свидетельствует о превалировании диффузных процессов.

На рис. 2 приведены изотермы сорбции ионов In (III)

селективностью по индию и параллельно с ним поглощаются сопутствующие ионы, при десорбции удаётся их разделить изменяя десорбирующий раствор.

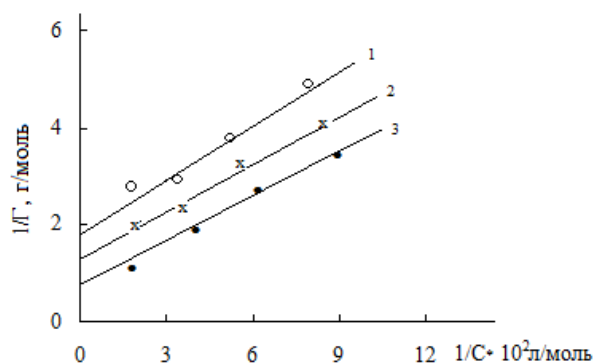
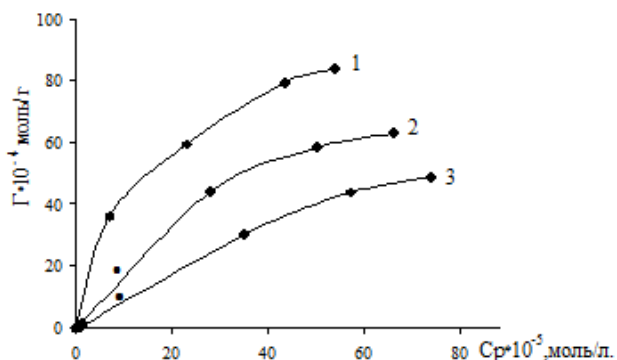


Рис. 2. Изотермы сорбции ионов индия(III) ионитом МДА–8–Р при различных температурах. 1, 2, 3– температуры сорбции 293, 303, 313К соответственно

Рис. 3. Зависимость 1/Γ от 1/С при различных температурах. 1, 2, 3– температуры сорбции соответственно 293, 303, 313К

Таблица 1. Изменение термодинамических функций при сорбции ионов индия (III) ионитом МДА–8–Р

Т, К	$\Gamma_{\infty} \cdot 10^2$, моль/г	К	$-\Delta G$, Дж/моль	$-\Delta H$, Дж/моль	$-\Delta S$, Дж/моль·К
293	0,526	422,5	14730	35555,5	50,4
303	0,7143	699	16492		54,5
313	0,833	961,5	17869		57,2

Из табл. 2 видно, что десорбция индия составляет 98,8%. Таким образом, данный сорбент позволяет концентрировать содержание индия в растворе в 8 раз.

Таблица 2. Десорбция индия из сорбента МДА–8–Р 5н водным раствором HCl

Масса сорбента, гр.	Объем пропущенного раствора, мл	Объем десорбирующего элюата, мл	Концентрация индия в элюате, мг/л	% извлечения индия из сорбента
1,0	400	50	83	98,80

Проведенные исследования позволяют рекомендовать данные иониты для извлечения индия из технологических растворов АГМК.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРА

1. Inamuddin Dr., Mohammad Luqman // Ion Exchange Technology I Theory and Materials. 2012. 560 p.
2. Inamuddin Dr., Mohammad Luqman // Ion Exchange Technology II Applications. 2012. 438 p.
3. Иванов В.А., Горшков В.И. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2006. Т.6. Вып.1. С.5–31.
4. Балакин В. М., Цилапоткина М.В., Теслер А.Г., Георгиевская М.И., Выдрин Т.С., //Высокомолекул. соед. А. 1985. Т. 27, №5. С. 1035–1038.
5. Кокотов Ю.А, Пасечник В.А. Равновесия и кинетика ионного обмена. Л., 1970. С. 100.

СИНТЕЗ И СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ РЕАКЦИОННОСПОСОБНЫХ ОЛИГОМЕРОВ НА ОСНОВЕ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ

Проведен аминоліз льняного і соєвого масла моноетаноламіном. Визначено оптимальні умови проведення реакції. Методом ІК-спектроскопії досліджено кінетичні залежності аминолізу рослинних масел. З результатів ІК-спектроскопії визначено структурні особливості олигомерів на основі льняного і соєвого масла. Концентрація ОН-груп, утворених в результаті аминолізу, визначена аналітично.

Все большее значение в развитии полимерной химии приобретают продукты из растительных масел □ альтернативного, природного и восстанавливаемого источника сырья для создания новых полимерных материалов. Растительные масла – это триглицериды жирных кислот. По химическому составу представляют собой смесь эфиров глицерина с разными жирными ненасыщенными кислотами, отличающимися одна от другой степенью ненасыщенности, положением двойных связей, наличием функциональных групп [1; 2], что и создает возможность модификации масел с целью получения реакционноспособных олигомеров.

Жирные кислоты составляют 94–96 % от общей массы молекулы триглицерида в масле. В состав растительных масел входят [3; 4] олеиновая, линоленовая, линолевая, пальмитиновая, стеариновая и арахиновая кислоты. Кроме того, в составе некоторых масел есть жирные кислоты с разными типами функциональных групп [5; 6] (эпоксидными, гидроксильными, циклическими). Например, касторовое масло содержит кроме эфирной группы и двойных связей еще три гидроксильные группы, что позволяет непосредственно использовать его в синтезе полимеров [7]. В масле, кроме глицеридов, присутствуют также воски, свободные жирные кислоты, спирты, мыла, фосфатиды, витамины, красители, токоферолы и т.п. [6; 8; 9]. В зависимости от распределения жирных кислот каждый тип масел имеет специфические физические и химические свойства.

Для получения четко структурированных полимеров масла необходимо функционализировать. Возможность модификации растительного масла определяется наличием в молекуле триглицерида трех сложноэфирных групп, двойных связей и некоторых функциональных групп. Исходя из общего строения, существуют два основных направления модификации молекул триглицеридов в

растительных маслах [10]: 1 – разложение глицерольного центра путем взаимодействия с реагентами, активными к сложноэфирным группам; 2 – введение функциональных групп в алифатическую цепь со сбережением структуры масла.

Модификация растительных масел позволяет синтезировать новые реакционноспособные олигомеры, которые можно использовать как удлинители, отвердители, модифицирующие добавки и исходные реагенты для разработки полимеров [11]. Другим важным направлением исследований является создание сополимеров и блоксополимеров на основе функционализированных растительных масел через стадию синтеза макромомера [7; 12], которые могут использоваться как полимерные матрицы для композиционных материалов, как связующие для полиграфических материалов и т.п. Так, авторами [1] модифицировано полувывсыхающее горчичное масло предварительно синтезированными уретансодержащими блоксополимерами разветвленной структуры, средней молекулярной массы, содержащими функциональные –ОН и –NH группы. В результате получены функционализированные уретансодержащие соединения – блоксополимеры, позволяющие использовать модифицированное масло для производства связующих лаков и красок для печати.

В работе [13] путем обработки гидразингидратом подсолнечного, льняного, рицинового масел и отходов их производства были получены гидразиды кислот, используемые как модификаторы резиновых смесей на основе натурального и синтетических каучуков. Показано, что при введении в состав резиновой смеси гидразидов жирных кислот улучшается прочность, динамические показатели, сопротивление росту трещин, понижается вязкость композиций, повышается степень диспергируемости технического углерода, при этом сохраняются другие характеристики композиций. Для резин из натурального каучука оптимальными добавками гидразидов жирных кислот являются 1,0 – 1,5 %, для резин из синтетического каучука – 1,5 – 2,0 % [10; 13].

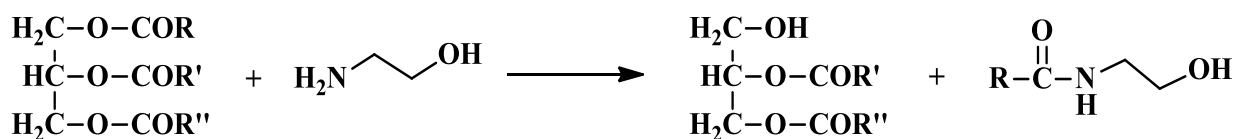
Целью этой работы является синтез функционализированных олигомеров, используемых в дальнейшем для создания блоксополимеров, на основе высыхающего льняного и полувывсыхающего соевого масел состав и свойства которых приведены в табл. 1.

Эти масла отличаются повышенным содержанием жирных ненасыщенных кислот, что и определило их выбор как основы для синтеза блоксополимеров из функционализированных олигомеров растительных масел и функционализированного сополимера этилена с винилацетатом [14]. Синтезированные блоксополимеры используются как компатибилизаторы в термоэластопластах.

Таблица 1 Состав и свойства льняного и соевого масел

Масло	ММ, кг/моль	Кинем. вязкост ь, $\times 10^{-6}$ М ² /с	Содержание жирных кислот, %				Свойства		
			Насы- щен- ные	Олеи- новая	Лино- левая	Лино- ленов- ая	Иодное число	Кисл. число	Число омыления
Льня- ное	890	15,5	10	22	16	52	180–205	5	184–195
Сое- вое	874	59–72	15	25	51	9	120–141	2	189–195

Как функционализирующий агент использовали моноэтаноламин (МЭА) при мольном соотношении реагентов 1:1 по схеме реакции



где R, R', R'' – остатки жирных кислот. Аминолиз проводили в мягких условиях при постоянном перемешивании реакционной смеси, в защищенном от света реакторе, поскольку повышение температуры и свет способствуют процессу окисления масел. В качестве катализатора использовали триэтиламин в количестве 0,25 массовых %. Условия проведения аминолиза масел приведены в табл. 2.

Таблица 2. Условия проведения аминолиза масел

№ п/п	Реакционная смесь	Температура, °С	Катализатор	Продолжительность аминолиза, час
1	Льняное +МЭА	15	–	35
2	Льняное +МЭА	65	–	25
3	Льняное +МЭА	65	триэтиламин	14
4	Соевое +МЭА	65	триэтиламин	15

Процесс прохождения аминолиза и структурные особенности исходных и функционализированных гидроксильными группами масел изучали методом ИК–спектроскопии на спектрометре FTIR «Tensor-37» с Фурье преобразованием («Bruker», Германия). Кинетические зависимости образования амидных групп в ходе реакции аминолиза определяли по изменению интенсивности валентных колебаний C=O (1651см^{-1}). Выбор этого максимума связан с тем, что в отличие от максимума валентных колебаний OH групп, его пик не перекрывался интенсивностью колебаний других присутствующих в системе групп. Внутренним стандартом был принят максимум интенсивности полосы 1451см^{-1} в спектре исходного масла, которую относят к деформационным колебаниям СН–групп. В каждой точке на кинетической кривой определялось отношение максимумов указанных полос (с учетом фона). Содержание гидроксильных групп в функционализированных олигомерах льняного и

соевого масла определяли аналитически \square путем ацелирования по стандартной методике.

Синтезированные олигомеры льняного и соевого масел – твердые, парафиноподобные вещества, с температурой плавления 34–38°C. Подобно нам авторы [23] проводили аминолиз соевого и рапсового

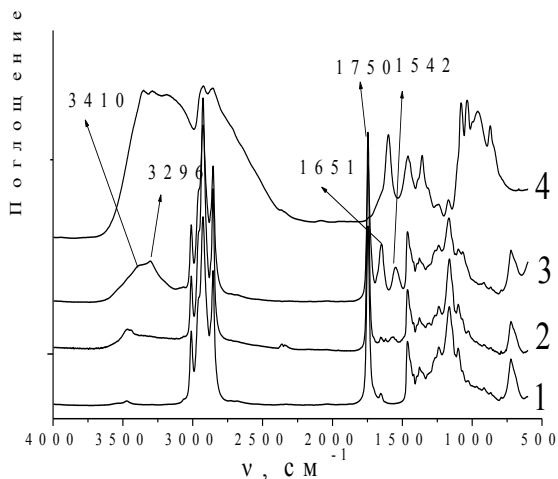


Рис.1. ИК спектры: 1 \square льняное масло; 2 \square льняное +МЭА(начало); 3 – продукт реакции; 4 – моноэтаноламин

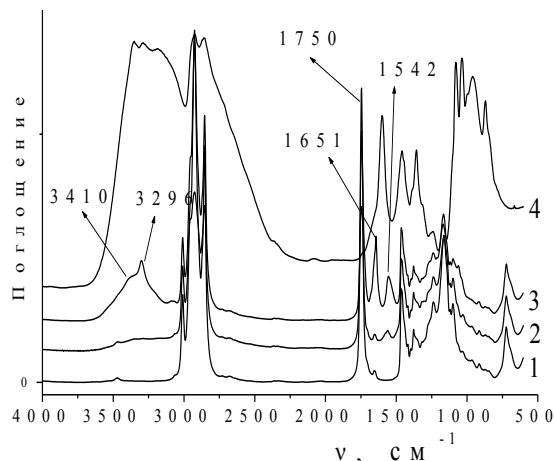


Рис.2. ИК спектры: 1 \square соевое масло; 2 \square Соевое +МЭА(начало); 3 – продукт реакции; 4 – моноэтаноламин

растительных масел, используя полиэтиленполиамины общей формулы $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{--}[\text{CH}_2\text{--NH--CH}_2]_n\text{--CH}_2\text{NH}_2$ и получили продукты реакции – полиаминоамиды. Эти продукты были исследованы как ингибиторы парафинообразования при их использовании в добыче нефти. Их эффективность подтверждена морфологическими исследованиями.

На рис. 1 и 2 приведены результаты реакции аминолиза льняного и соевого масел. Из приведенных спектров исходного (кривая 1) льняного масла и продукта реакции – реакционноспособного олигомера (кривая 3) \square видно, что в результате аминолиза происходят изменения, связанные с образованием амидных групп \square полоса валентных колебаний C=O группы с максимумом 1651 см^{-1} и полосы деформационных и валентных колебаний NH группы с максимумами 1542 см^{-1} и 3296 см^{-1} соответственно. Уменьшается интенсивность колебаний эфирной группы с максимумом 1750 см^{-1} , и возрастает широкая полоса в области $3300\text{--}3500\text{ см}^{-1}$ связанная с валентными колебаниями OH группы, образующимися в результате реакции.

Кинетику процесса аминолиза льняного и соевого масел (конверсия сложноэфирных и образование амидных и гидроксильных групп) исследовали при различных условиях проведения реакции (рис. 3). Установлено, что повышение температуры реакции от 15 до 65 °C сокращает время процесса аминолиза с 35 до 26 часов (кривая 1), при этом возрастают степень конверсии сложноэфирных групп и образование

амидных. Полученные кинетические кривые имеют две отличительные области. Первая \square продолжительностью 10 часов (кривая 1) и 5 часов (кривая 2) \square характерна пологим наклоном, что указывает на пониженную скорость аминолиза. Вторая, продолжительность реакции – 10–35 часов

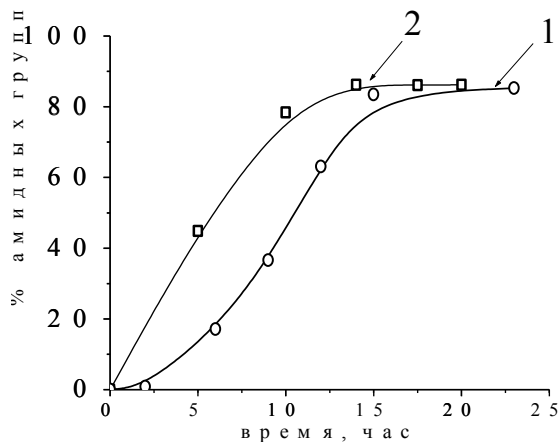
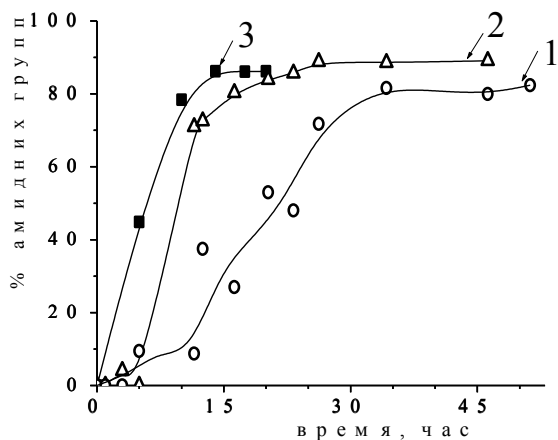


Рис.3. Конверсия сложноэфирных/амидных групп в льняном масле; 1 – 15°C; 2 \square 65°C; 3 \square 65°C катализатор

Рис.4. Конверсия сложноэфирных/амидных групп при \square 65°C :1 \square соевое масло; 2 \square льняное масло

(кривая 1) и 5 \square 26 часов (кривая 2), отличается большим наклоном, т.е. ускорением реакции, что, возможно, указывает на автокаталитический характер ее прохождения. Прибавление триэтиламина как катализатора к реакционной смеси при температуре 65 °C (кривая 3), уменьшает продолжительность аминолиза с 26 до 14 часов (кривая 2).

Кинетика процесса аминолиза соевого масла при температуре 65 °C в присутствии триэтиламина как катализатора приведена на рис. 4. Кинетическая кривая соевого масла (кривая 1) в сравнении с кривой льняного масла (кривая 2) имеет более пологий наклон и большее время реакции, что, вероятно, связано с меньшим содержанием в соевом масле жирных свободных кислот, чем в льняном, и в 4 раза большей вязкостью (табл. 1).

Методом ацетилирования полученных олигомеров льняного и соевого масел была определена массовая концентрация гидроксильных групп (табл. 3).

Как видно из табл. 3, определенная аналитически массовая концентрация гидроксильных групп в олигомерах льняного и соевого масел не существенно отличается от теоретической, что подтверждает высокую степень завершенности реакции.

Таким образом, определены оптимальные условия проведения реакции аминолиза льняного и соевого масел. Показано, что повышение температуры и присутствие катализатора (триэтиламина) ускоряют реакцию аминолиза. Кинетика реакций носит двухстадийный характер и зависит от содержания в масле жирных кислот.

Таблица 3. Содержание ОН–групп в олигомерах льняного и соевого масел

Продукты реакции	Массовый % ОН групп, исходная смесь (теоретический), %	Массовый % ОН групп, олигомер (теоретический), %	Массовый % ОН групп олигомер (результат ацетилирования), %
Льняное +МЭА	1,81	3,62	3,45
Соевое +МЭА	1,81	3,62	3,5

Полученные функционализированные олигомеры льняного и соевого масел будут использоваться для синтеза блоксополимеров и создания на их основе композиционных материалов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сысюк В.Г., Бубнова А.С., Грищенко В.К., Давискиба П.М., Остапук С.Н. // Полімер.журн. 2007. 29 №1. С.30–36.
2. Шампетье Г., Рабатэ Г. Химия лаков, красок и пигментов. М., 1960. 584 с.
3. Сіренко Г.О., Сав'як О.Л. // Полімер. журн. 2006. 28 №1. С. 69–78
4. Виноградова И.Е. Противоизносные присадки к маслам. М., 1972. 272 с.
5. Gunstone F. Fatty acid & lipid chemistry, Blackie Academic & Professional, New York, 1996.
6. Sharma Vinay, Kundu P.P. // Progress in Polymer Sci. 2006. Vol. 31, Issue 11, November. – P.983–1008.
7. Бусько Н.А., Баранцова А.В., Грищенко В.К., Кочетова Я.В., Дударенко Г.В., Сильченко Ю.А., Гудзенко Н.В., Филиппович А.Ю. // Полімер. журн. 2010. 32, №2. С. 259–266.
8. Seniha G.F., Yusuf Y., Tuncer E.A. // Progress in Polymer Science. 2006. Vol. 31, issue 7, July. P.633–670.
9. Johnson R.W., Fritz E. Fatty Acids in Industry.– Marcel Dekker, New York, 1989.
10. Шевченко В.В., Баранцова А.В., Грищенко В.К., Бусько Н.А.// Полімер. журн. 2011. 33, №2. С.159–164.
11. Li F., Hanson M.V. and Larock R.C.// Polymer. 2001. №42. P.1567–1579.
12. Rajaraman S.K., Powers W.A., Crivello J.V.// J. Polym. Sci. Part A. Polym Chem. 1999.–№37. P.4007–4018.
13. Баранцова А.В., Грищенко В.К., Бусько Н.А., Фальченко З.В., Кочетова Я.В., Филиппович А.Ю. // Материалы XI Всероссийской науч.–практич. конф. «Резиновая промышленность. Сырьё, материалы, технология». – М., 2005. С. 118–120.
14. Мышак В.Д., Сырык Е.Н., Грищенко В.К., Мужев В.В., Лебедев Е.В. // Физико–химия полимеров: синтез, свойства и применение. Тверь, 2012. Вып. 18. С.102.

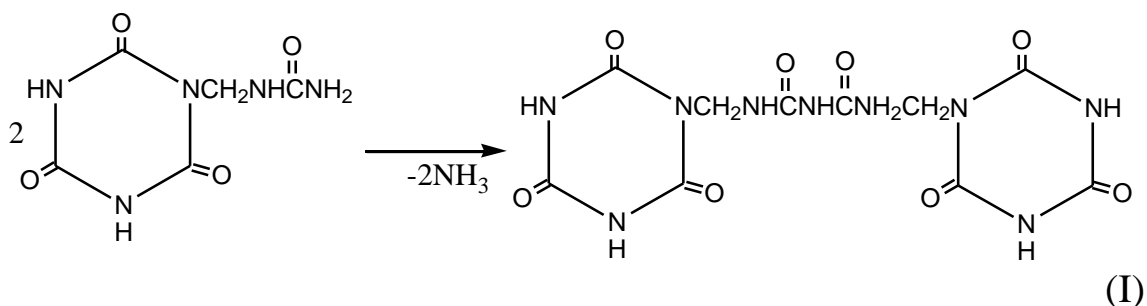
О НЕКОТОРЫХ ПРЕВРАЩЕНИЯХ ИЗОЦИАНУРАТНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ КАРБАМИДА

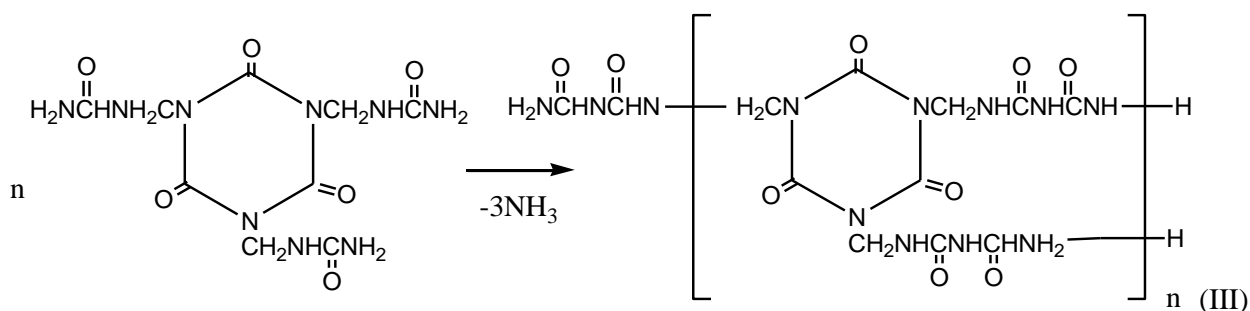
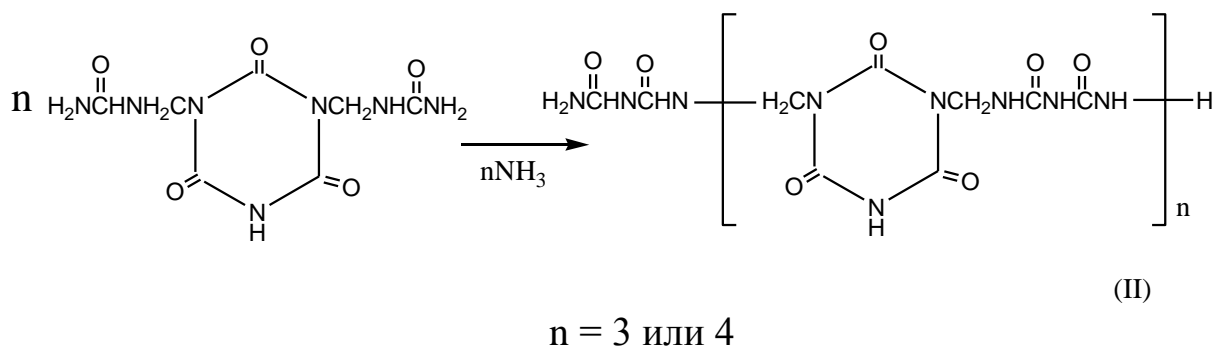
На основе моно-1-карбамидилметилизоцианурата, ди-1,3-карбамидилметил изоцианурата и трис-1,3,5-карбамидилметилизоцианурата были получены новые мономеры, олигомерные и сшитые продукты производных изоциануровой кислоты. Полученные соединения исследованы ИК-спектроскопией, криоскопическим методом определены их мол. массы.

Как в научном, так в практическом плане актуальным остается вопрос исследования создания новых реакционноспособных производных изоциануровой кислоты и олигомеров на их основе. В научной литературе имеется немалая информация по производным изоциануровой кислоты, которые как потенциально перспективные соединения рекомендованы к использованию в качестве основы для создания термо- и износостойких композиционных материалов различного назначения, среди которых следует отметить работы авторов [1–3].

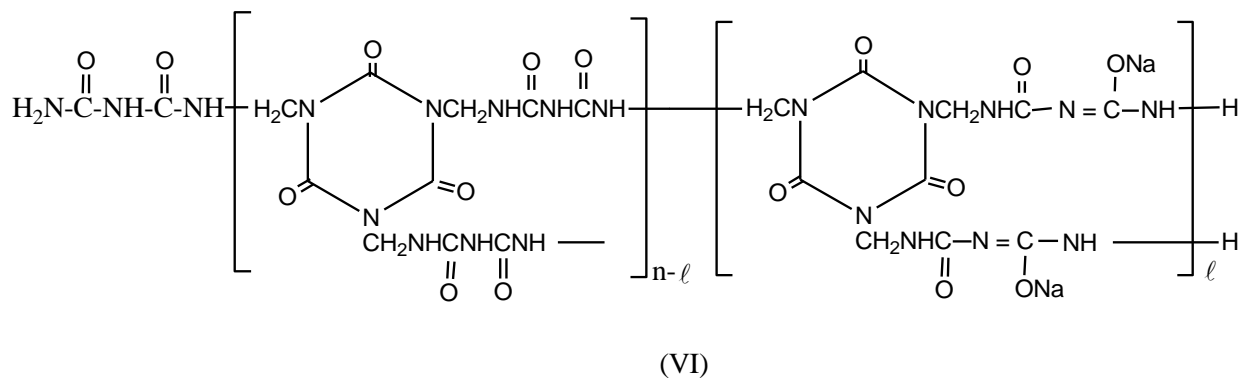
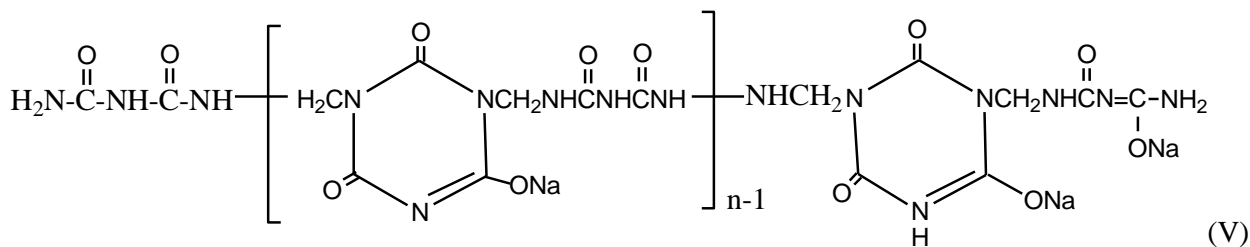
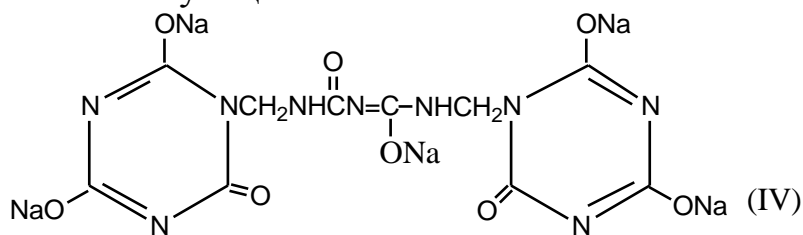
В связи с этим ранее [4] нами получены моно-, ди- и тризамещенные карбамидные производные изоциануровой кислоты и даны основные их характеристики. В данной работе приводятся превращения карбамидных производных изоциануровой кислоты и даны их некоторые характеристики.

В частности, при термообработке 1-моно-карбамидилметил изоцианурата, 1,3-дикарбамидилметилизоцианурата и 1,3,5-трис-карбамидилметилизоцианурата получены как мономерные олигомерные так и сшитые биуретовые группы, содержащие производные изоциануровой кислоты.





Обработав соединения I-III водным раствором щелочи NaOH, получили их соответствующие соли:



Как показали данные элементного анализа, в соединениях V и VI потенциально возможных солеобразующих группах только в среднем 30% их замещены ионами натрия. Сшитый полимер (VI) не растворяется в воде, а только лишь набухает. На ИК спектрах I – VI четко

идентифицируются поглощения в областях, 763, 1610, 1635–1655, 1685–1735, 2850, 3050–3150, 3450–3500 см^{-1} , что является следствием нахождения в указанных соединениях функциональных групп: сим-триазиновый цикл, $-\text{C}=\text{N}-$, $-\text{CH}_2-$, $\begin{matrix} -\text{C}-\text{NH}-\text{C}- \\ \parallel \quad \quad \parallel \\ \text{O} \quad \quad \text{O} \end{matrix}$, $-\text{NH}-$, $-\text{NH}_2-$.

Состав и некоторые характеристики соединений I – VI приводятся в таблице.

Характеризующие данные соединений I – VI

Соединение	Темп. разм ($^{\circ}\text{C}$)	Мол. масса	ИК спектр, ν см^{-1}	Элементный состав, %			
				С	Н	Н	Na
				$\frac{\text{найдено}}{\text{вычислено}}$	$\frac{\text{найдено}}{\text{вычислено}}$	$\frac{\text{найдено}}{\text{вычислено}}$	$\frac{\text{найдено}}{\text{вычислено}}$
1	2	3	4	5	6	7	8
I	230±0,5	--	763(сим. триаз), 1685-1720(>C=O, >NC(O)N<), 2850-2950 (-CH ₂ -), 3050-3150 (-NH-), 3400-3500 (-NH ₂),	$\frac{31,0}{31,17}$	$\frac{2,9}{2,86}$	$\frac{32,6}{32,73}$	--
II	180±0,5	--	763(сим. триаз), 1420(>NC(O)N<), 1680-1715(>C=O) 2850-2920 (-CH ₂ -), 3080-3115 (-NH) 3450-3520(-NH ₂)	$\frac{31,0}{31,8}$	$\frac{3,2}{3,31}$	$\frac{33,5}{33,65}$	-
III	--	--	763 (сим. триаз), 1420 ((>NC(O)N<), 1690-1730 $\begin{matrix} -\text{C}-\text{NH}-\text{C}- \\ \parallel \quad \quad \parallel \\ \text{O} \quad \quad \text{O} \end{matrix}$), 2820-2900 (-CH ₂), 3080-3100(-NH-), 3400-3500 (-NH ₂),	$\frac{30,2}{30,38}$	$\frac{3,6}{3,8}$	$\frac{35,3}{33,65}$	-
IV	--	485±10	745, 763 (сим. триаз), 1420 ((>NC(O)N<), 1690-1730 $\begin{matrix} -\text{C}-\text{NH}-\text{C}- \\ \parallel \quad \quad \parallel \\ \text{O} \quad \quad \text{O} \end{matrix}$), 2820-2900 (-CH ₂),	$\frac{24,4}{24,24}$	$\frac{1,3}{1,26}$	$\frac{25,2}{25,45}$	$\frac{23,1}{23,23}$

			3050-3100(-NH-), 3420-3500 (-NH ₂),				
V	--	1040± 15	740, 760 (сим. триаз), 1420 (>NC(O)N<), 1620- 1650(-C=N-), 1680- 1720 $\begin{matrix} \text{-}\ddot{\text{C}}\text{-NH}\text{-}\ddot{\text{C}}\text{-} \\ \text{O} \quad \quad \text{O} \end{matrix}$ (>C=O, $\begin{matrix} \text{O} & \text{O} \\ \text{O} & \text{O} \end{matrix}$), 2885 (-CH ₂ -), 3050- 3100 (-NH-), 3420-3490 (- NH ₂),	$\frac{29,6}{29,79}$	$\frac{2,9}{2,79}$	$\frac{31,3}{31,52}$	$\frac{6,7}{6,64}$
VI	--	--	735, 760(сим. триаз), 1421((>NC(O)N<), 1635-1655(-C=N-), 2850(-CH ₂ -), 3080- 3110(-NH-), 3420- 3490 (- NH ₂),	$\frac{29,3}{29,03}$	$\frac{3,6}{3,43}$	$\frac{33,6}{33,87}$	$\frac{4,5}{4,64}$

ЭКСПЕРТИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК-спектры соединения I–VI сняты на спектрофотометре «Spekord 75IR» и на абсорбционном спектрофотометре марки «ASS-3» при определении ионов Na⁺ в соединениях IV–VI . Используются мочевины марки «хч» и формальдегид в виде 38 % водного раствора. Циануровая кислота очищена перекристаллизацией из водного раствора. Мол. масса соединений IV и V определена методом криоскопии согласно [5]. Для криоскопических измерений в качестве растворителя использована вода (K=1,863).

$$M = K \cdot \frac{m_2}{m_1} \cdot \frac{10^3}{\Delta T}$$

Здесь m₁ и m₂ масса растворителя и исследуемого вещества, ΔT -- разность температуры замерзания раствора и растворителя соответственно. Соединения моно-1-карбамидилметилизоцианурат, ди-1,3-карбамидил метилизицианурат и трис-1,3,5-карбамидилметилизоцианурат, получен согласно [4].

Синтез соединения I-III. 8 г моно-1-карбамидилметилизицианурат (или ди-1,3-карбамидилметилизицианурат или трис-1,3,5-карбамидилметил изицианурат) помещают в керамический реактор и при нагревании протирают содержимое реактора. Температуру реакционной массы доводят до 200± 0,5⁰С. При указанной температуре процесс продолжают, до прекращения выделения аммиака. Затем охлаждают, неоднократно промывают водно-этанольным раствором при объемном соотношении 1:1. Сушат под вакуумом (1,5мм. рт. ст.) при 55-60⁰С до постоянной массы.

Выходы I–57 %; II–69,0 %; III –87 %.

Синтез соединения IV- VI. В 100 мл реактор загружают 70 мл 10 % водный раствор NaOH. Затем при перемешивания постепенно прибавляют 5 г хорошо измельченного соединения I (или II или III). Не прекращая перемешивание, содержимое реактора нагревают до 50–55⁰С. При этой температуре продолжают перемешивание до образования прозрачного раствора, а в случае VI набухшего прозрачного геля.

После чего под вакуумом (1,5 мм. рт. ст) при 30–45 ⁰С полностью отгоняют воду и выделяют соединения IV–VI. Их неоднократно промывают этиловым спиртом и ДМФА. Сушат под вакуумом (1,5 мм. рт. ст) до постоянной массы.

Выходы. IV – 64,0%, V – 73 %, VI – 93 %.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ерицян М.Л., Карамян Р.А., Ерицян Н.П.//Арм. хим. Журнал. 1983. XXXVI, № 2. С. 116–120.
2. Ерицян М.Л., Карамян Р.А.//Журнал прикладной химии Армении. 1999. №1–2. С. 41–45
3. Гайкуни Т.В., Карамян Р.А., Ерицян М.Л.//Журнал прикладной химии Армении. 2002. № 1–2. С. 49–55.
4. Mirzakhanyan A. V., Karamyan R. A., Yeritsyan M. L. // Proceedings oh the Yerevan State university. Chemical and Biological Sciences. 2013. № 1. P 13–17.
5. Рафиков С.Р., Павлова С.А., Твердохлебова И.И.Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений. М., 1963. 212 с.

УДК 547.491.8 + 541.64: 542.952

М.Л. Ерицян, Н.О. Зулумян, Р.А. Карамян, И.Н. Сиреканян,
Э.В. Арзуманян, Р.Н. Енгибарян

Армянский государственный педагогический университет им. Х.Абовяна

ИССЛЕДОВАНИЯ РЕАКЦИИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ДИЦИАНДИАМИДА С МОЧЕВИНОЙ И ЕЕ МОНОМЕТИЛОЛЬНОЙ ПРОИЗВОДНОЙ

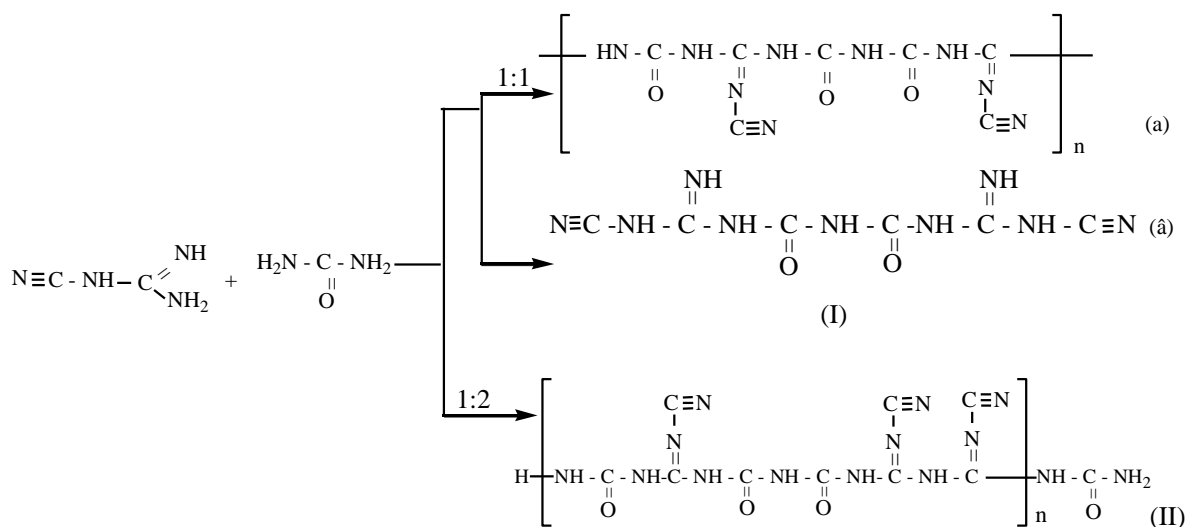
Исследована реакция взаимодействия дициандиамида как с мочевиной, так и с метилольной производной мочевины, в результате которого получены как мономерные, так и олигомерные продукты. Полученные мономерные и олигомерные соединения исследованы ИК спектроскопией, методом дериватографии и элементным анализом.

Дициандиамид (ДЦДА) в качестве латентного отвердителя используется для отверждения эпоксидных смол и композиций на их основе [1; 2]. Интерес к этому отвердителю, прежде всего, объясняется ее активностью в умеренных температурах, способствующий интенсифицировать и автоматизировать процесс присоединения между собой склеиваемые материалы. Для склеивания конструкционных материалов работающих при повышенных температурах и тропических условиях важно не только выбора основы клеевой композиции, но и выбора применяемого отвердителя.

Проводя модификацию ДЦДА с целью придания ему требуемую активность и высокую скорость отверждения и в результате получения теплостойкого и долговечного клеевого шва, является задачей первостепенной важности.

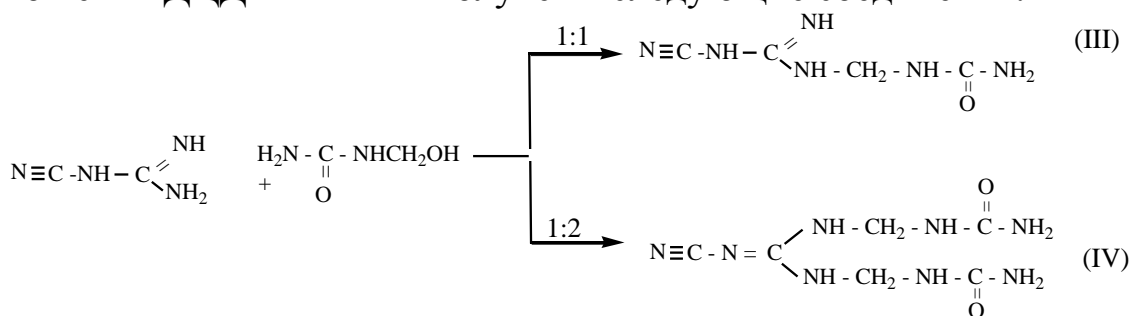
В данной работе рассматриваются возможности синтеза новых, в литературе не описанных, производных ДЦДА, которые в дальнейшем будут использованы при создании высокопрочных, теплостойких клеевых композиций, предназначенных для склеивания материалов различной природы и назначения.

В интервале температур 150–170°C при разных мольных соотношениях взаимодействием ДЦДА с мочевиной (Мч) получены следующие соединения.

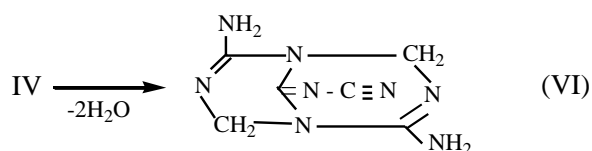
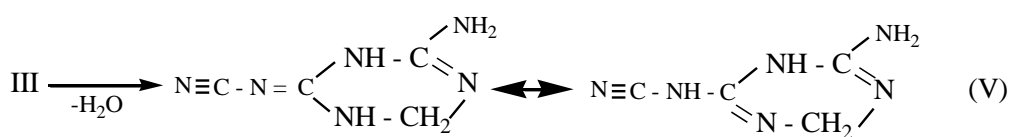


Как видно из выше представленной схемы, при мольном соотношении ДЦДА и Мч равной 1, образуются в основном димеры (Iв). Не исключается также образование олигомерного соединения Ia, который в общей смеси продуктов составляет в среднем 15%.

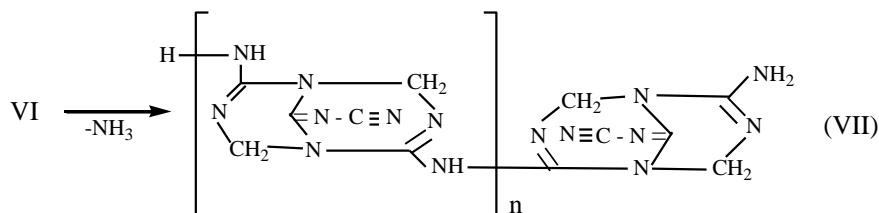
В интервале температур 75–85°C проведена реакция взаимодействия ДЦДА с монометиллолмочевинной (ммМч). В зависимости от мольного соотношения ДЦДА и ммМч получены следующие соединения:



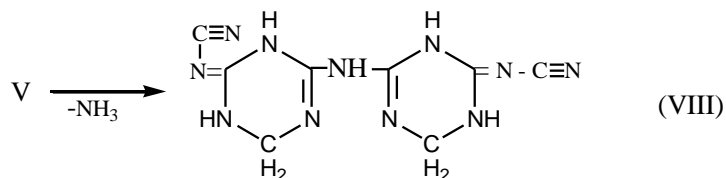
После термообработки соединений III и IV при температуре 160 ÷ 170°C происходит их циклизация с образованием:



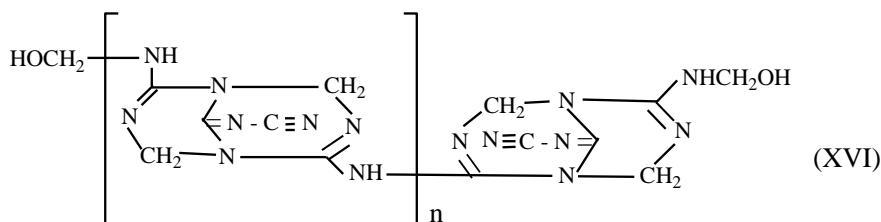
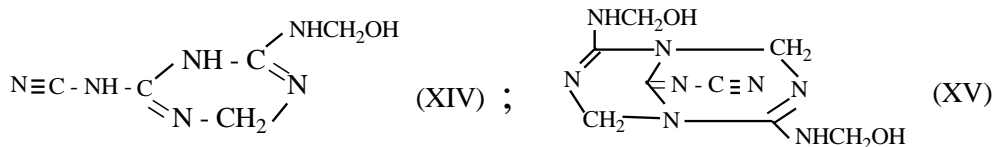
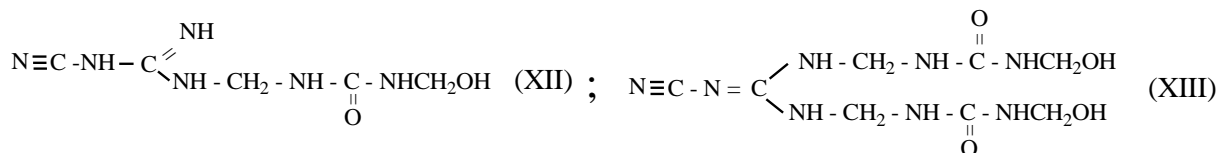
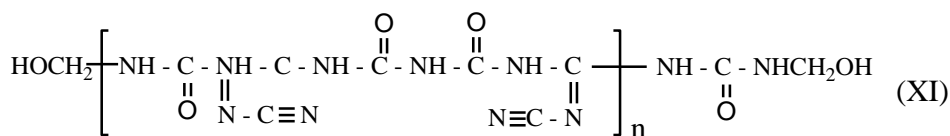
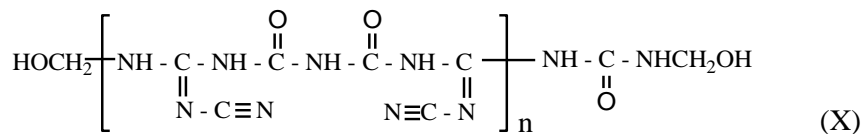
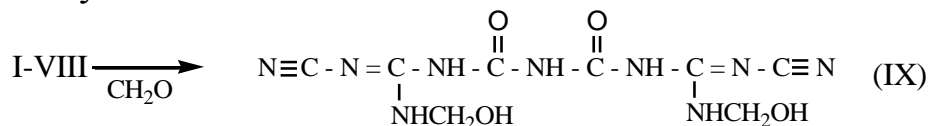
При температуре 210°C и выше поликонденсацией соединения VI, образуется олигомерный продукт следующей примерной структуры:

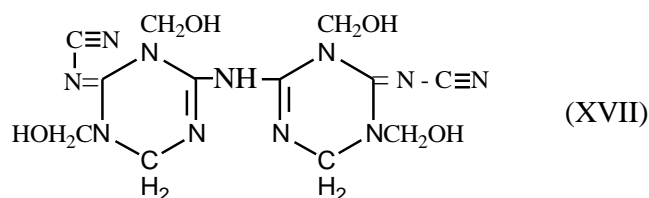


При выше указанной температуре (210°C) продукт V димеризуется с выделением аммиака



Следует отметить, что выше приведенные соединения I–VIII частично растворяются в воде, ДМФА и ДМСО. Для улучшения растворимости выше перечисленных соединений, они модифицировались формальдегидом и в результате полученные соединения растворяются как в воде, так и во многих органических растворителях. В частности были получены следующие соединения с концевыми метилольными группами:



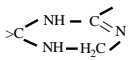
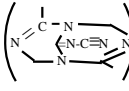
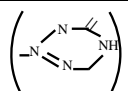


Соединения I–XIII исследованы ИК спектроскопией, термогравиметрическим и элементном анализом. Модифицированные формальдегидом соединения IX–XVIII растворяется в воде, что дает возможность определить их средние мол. массы криоскопическим методом.

Результаты элементного анализа и ИК спектров приводятся в таб. 1.

Таблица 1. Данные элементного анализа и ИК спектров соединений I–XVII

Соединение	Формула	ИК-спектр ν , см^{-1}	Элементный состав		
			С	Н	Н
			<i>Найдено</i> <i>вычислено</i>	<i>Найдено</i> <i>вычислено</i>	<i>Найдено</i> <i>вычислено</i>
1	2	3	4	5	6
I (в)	$\text{C}_6\text{H}_7\text{N}_9\text{O}$	1425-1430 ($>\text{N}-\text{C}(\text{O})-\text{N}<$), 1645-1655 ($>\text{C}=\text{N}<$), 1695-1705 ($>\text{C}=\text{O}$), 2200-2210 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 3150-3300 ($-\text{NH}_2$)	$\frac{30,5}{30,38}$	$\frac{2,7}{2,95}$	$\frac{53,0}{53,16}$
I (а)	полимер	1420-1425 ($>\text{N}-\text{C}(\text{O})-\text{N}<$), 1640-1655 ($>\text{C}=\text{N}<$), 1695-1700 ($>\text{C}=\text{O}$), 2200 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1530-1545 [$-\text{C}(\text{O})-\text{NH}$], 3150-3300 ($-\text{NH}_2$)	31,5	2,0	47,7
II	полимер	1415-1420 ($>\text{N}-\text{C}(\text{O})-\text{N}<$), 1645-1655 ($>\text{C}=\text{NH}$), 1695-1700 ($>\text{C}=\text{O}$), 2200 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1530-1540 [$-\text{C}(\text{O})-\text{NH}$], 3150-3300 ($-\text{NH}_2$)	31,7	1,8	48,0
III	$\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_6\text{O}$	1420 ($>\text{N}-\text{C}(\text{O})-\text{N}<$), 1530-1545 [$-\text{C}(\text{O})-\text{NH}$], 1645-1655 ($>\text{C}=\text{NH}$), 1695 ($>\text{C}=\text{O}$), 2200 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 2850 ($-\text{CH}_2-$), 3150-3340 ($-\text{NH}_2$)	$\frac{30,6}{30,77}$	$\frac{5,4}{5,13}$	$\frac{53,6}{53,85}$
IV	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_8\text{O}_2$	1430 ($>\text{N}-\text{C}(\text{O})-\text{N}<$), 1520 (N-H), 1610 ($-\text{N}=\text{C}<$) 1695 ($>\text{C}=\text{O}$), 2210 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 2850-2890 ($-\text{CH}_2-$), 3100-3350 ($-\text{NH}_2$)	$\frac{31,4}{31,54}$	$\frac{5,4}{5,26}$	$\frac{49,3}{49,12}$

V	C ₄ H ₆ N ₆	789, 1038-1087, 1504, 1570  2210 (C≡N), 2850 (-CH ₂ -), 3150-3350 (-NH ₂)	$\frac{34,9}{34,78}$	$\frac{4,2}{4,35}$	$\frac{60,0}{60,87}$
VI		789, 987, 1160, 1520, 1570, 1610,  1650, 2200 (C≡N), 2800 (-CH ₂ -), 3150-3350 (-NH ₂)	$\frac{37,3}{37,5}$	$\frac{4,3}{4,17}$	$\frac{58,5}{58,33}$
VII	полимер	Области поглощения как в VI	38,3	3,5	58,8
VIII	C ₈ H ₉ N ₁₁	 785, 980, 1140, 1580, 2200 (C≡N), 2800 (-CH ₂ -), 1520, 3250 (-NH)	$\frac{37,2}{37,06}$	$\frac{3,6}{3,47}$	$\frac{59,3}{59,46}$
IX	C ₆ H ₁₁ N ₉ O ₄	1010 ($\overset{I}{>C-OH}$), 1420 (>N-C(O)-N<), 1530-1545 [-C(O)-NH], 1635-1645 (-C=N-), 2800 (-CH ₂ -), 3250 (-NH)	$\frac{32,4}{32,32}$	$\frac{3,5}{3,7}$	$\frac{42,2}{42,42}$
X	полимер	области поглощения как в IX	31,6	2,1	47,5
XI	полимер	области поглощения как в IX и X	34,6	2,2	53,6
XII	C ₅ H ₉ N ₅ O ₂	1010-1020 ($\overset{I}{>C-OH}$) 1415-1430 (>N-C(O)-N<), 1695-1705 (>C=O). 2200 (C≡N), 2800 (-CH ₂ -), 1520, 3250 (-NH)	$\frac{35,3}{35,09}$	$\frac{5,1}{5,26}$	$\frac{40,8}{40,93}$
XIII	C ₈ H ₁₆ N ₈ O ₄	1010-1020 ($\overset{I}{>C-OH}$) 1415-1430 (>N-C(O)-N<), 1565-1575 (>C=N-), 2200 (C≡N), 2820 (-CH ₂ -), 1520, 3250 (-NH)	$\frac{33,5}{33,33}$	$\frac{5,3}{5,55}$	$\frac{38,7}{38,89}$
XIV	C ₅ H ₈ N ₆ O	1150 ($\overset{I}{>C-OH}$), 795, 1580, 1640-1655 (>C=N-, >C=NH)	$\frac{35,9}{35,71}$	$\frac{4,5}{4,76}$	$\frac{49,7}{50,00}$

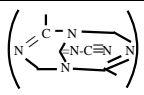
XV	$C_8H_{11}N_6O_2$	$789, 1160, 1570$  $1010-1020$ ($>C-OH$) $1565-1575$ $(>C=N-), 2200(C \equiv N), 2830 (-CH_2-), 1520, 3250 (-NH)$	$\frac{42,9}{43,05}$	$\frac{4,7}{4,93}$	$\frac{37,5}{35,67}$
XVI	полимер	области поглощения как в XV	38,6	3,5	57,6
XVII	$C_{12}H_{17}N_{11}O_4$	области поглощения как в VIII, дополнительно 1010- 1015 ($>C-OH$)	$\frac{37,8}{37,99}$	$\frac{4,6}{4,48}$	$\frac{40,8}{40,63}$

Таблица 2. Средняя молекулярная масса соединений IX-XVII

Соединение	IX	X	XI	XII	XIII	XIV	XV	XVI	XVII
Сред. мол. масса	300 ± 20	4060 ± 30	4760 ± 30	170 ± 20	290 ± 20	170 ± 20	230 ± 20	2100 ± 20	380 ± 20

Данные по мол. массам соединений (X, XI и XVI) подтверждают о возможности реакции поликонденсации по выше указанным схемам приводящих образованию олигомерных продуктов Ia, II, и VI соответственно

На ниже приведенных термограммах (рис. 1; 2) соединений V и VI четко обнаружены с потерией массы экзотермы с максимумом при температурах 212 и 220 соответственно, являющихся оптимальных температур образования соединений VII и VIII

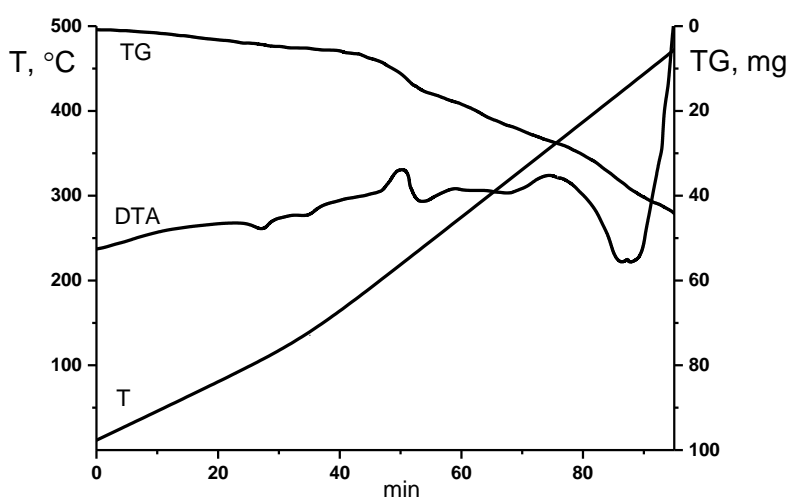


Рис. 1 Дериватограммы соединения V

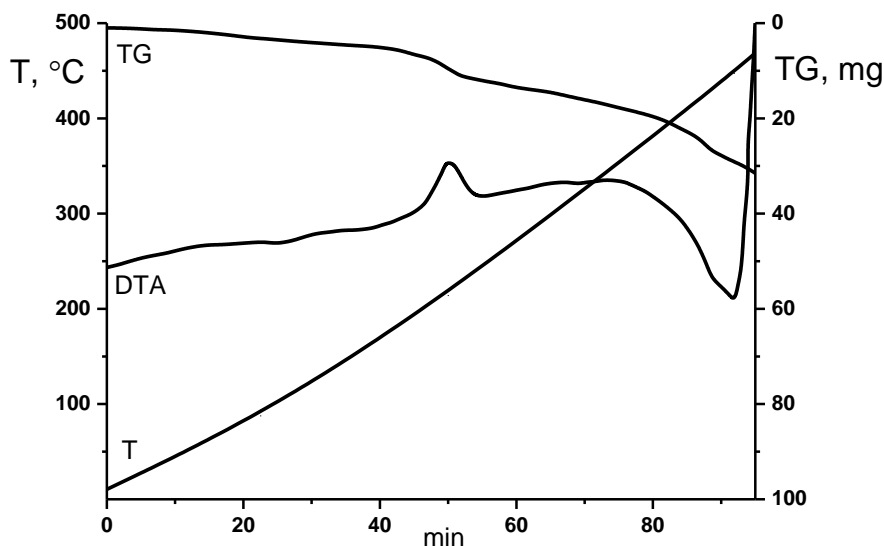


Рис. 2 Дериватограммы соединения VI

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры I–XVIII сняты на спектрофотометрах Spekord 757R, фурье спектры на приборе NICOLET/FT-IR NEXUS. Дериватограммы соединений V и VI получены на приборе марки Q-1500 (Венгрия). Использованы ДЦДА марки «х.ч.», мочевины марки «чда», 38% водный раствор формальдегида. Монометилломочевина получена согласно [3]. Средние мол. массы соединений IX–XVII определены криоскопическим методом [4] по формуле

$$M = K \frac{g_2}{g_1} \cdot \frac{10^3}{\Delta T}$$

где g_1 и g_2 – навеска растворителя и исследуемого соединения в грамах, ΔT – разность температур замерзания раствора и растворителя. Для криоскопических измерений использована вода, для которого K равен 1,85.

Синтез соединений I, II 0,1 моль ДЦДА и 0,1 моль (или 0,2 моль) Мч с перемешиванием плавят при 150–160 °С. При указанной температуре продолжают перемешивание до прекращения выделения аммиака. Затем охлаждают и размалывают до порошкового состояния. Для разделения из соединения I фракции (а) и (в) его кипячением растворяют в воде и фильтруют. В фильтрат переходит (в), а (а) остается в осадке. После чего из фильтрата выпариванием удаляют воду и выделяют белый продукт (в). Продукты реакций как (а), так и (в), сушат под вакуумом (1,5–2 мм.рт.ст.) при 70–75 °С до постоянной массы. Выход (в)–85%, (а)–15%. Т.пл. Iв, 150 ± 1,2 °С. Олигомерный продукт (а) начинает разлагаться выше 340 °С.

Порошковый олигомерный продукт II промывают горячей водой и сушат под вакуумом (1,5–2 мм.рт.ст.) при 70–75 °С до постоянной массы. II начинает разлагаться выше 340 °С.

Синтез соединений III и IV. 0,1 моль ДЦДА и 0,1 моль (или 0,2 моль) ммМч и 15 мл. воды при температуре 75–80°C интенсивно перемешивают. В процессе реакции реакционная масса гомогенизируются и становится прозрачной. После чего содержимое реактора обрабатывают этиловым спиртом, где высаживается III (или IV). После фильтрации осадок неоднократно промывают этиловым спиртом. Сушат под вакуумом (1,5–2 мм.рт.ст.) при 70–75°C до постоянной массы. Выход: III–73%, IV–65%. $T_{пл.}$: III–120°C; IV–110°C соответственно.

Синтез соединений V и VI. При термообработке соединений III и IV в интервале температур 160–170°C выделяется вода и образуются соединения V и VI. Термообработанную смесь неоднократно промывают теплой водой, в которой растворяются только III и IV. После чего водой промытые продукты V и VI промывают этиловым спиртом и сушат под вакуумом (1,5–2 мм.рт.ст.) при 70–75°C до постоянной массы. Выход: V – 59%, VI – 52%. $T_{пл.}$: V – 140°C; VI – 160°C.

Синтез соединений VII и VIII. Соединения VII и VIII получают термообработкой соединений V и VI. при температуре 220°C. При термообработке выше указанных соединений выделяется аммиак.

Синтез соединений с концевыми метилольными группами IX – XVII. Соединения IX – XVII получают взаимодействием соединений I–VIII с формальдегидом (использовали 38% раствор формальдегида). Для реакции на каждый грамм соединений I–VIII независимо от их состава и структуры использовали 5 мл формалина. Взаимодействие между указанными соединениями проводилось при температуре 70–75°C до полной гомогенизации реакционной массы. После чего выпариванием удаляют воду с непрореагировавшим формальдегидом. Учитывая что продукты реакции хорошо растворимы в воде, их отделяют от исходных непрореагировавших соединений растворением их в воде. Фильтруют и из фильтрата, отгоняя воду, выделяют соединения IX – XVII. Сушат под вакуумом (1,5–2 мм.рт.ст.) при 70–75°C до постоянной массы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кардашов Д.А. Синтетические клеи. М., 1976. С. 117–125.
2. Справочник по клеям под ред. Д.А.Кардашова. Л., 1980. С. 16–24.
3. Николаев А.Ф. Синтетические полимеры и пластические массы на их основе. М., 1964. С. 378.
4. Рафиков С.Р., Павлова С.А., Твердохлебова И.И. Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений. М., 1963. С. 238–243.

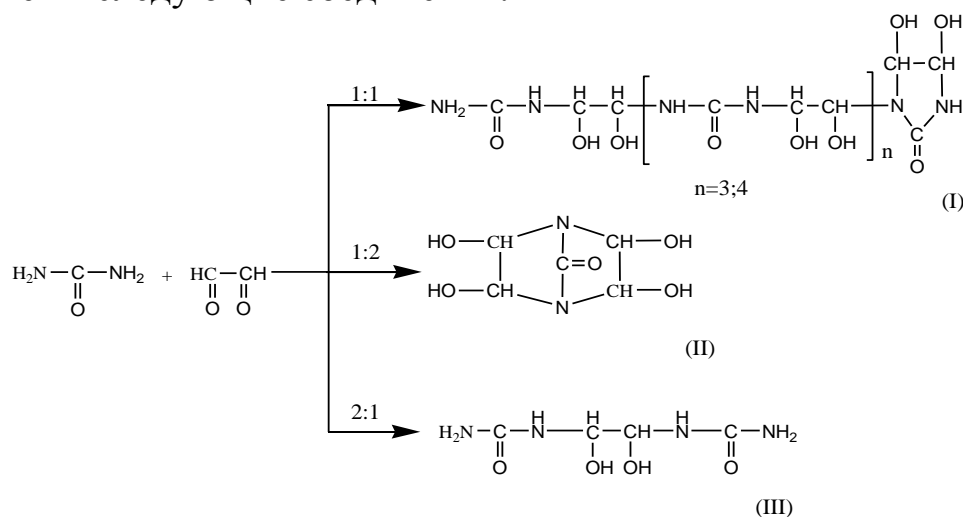
ГЛИКОЛЕВЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ МОЧЕВИНЫ И ХЕЛАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ НА ИХ ОСНОВЕ

Путем взаимодействия мочевины с глиоксалем получены не описанные ранее гликолевые производные мочевины. В зависимости от мольного соотношения $\frac{\text{мочевина}}{\text{глиоксаль}}$ получены как мономерные, так и олигомерные продукты. Установлено, что при соотношении $\frac{\text{мочевина}}{\text{глиоксаль}} = 1$ образуются олигомерные продукты со степенью поликонденсации (n), равной 3 или 4. При реакции взаимодействия монометиллолмочевины с глиоксалем образуются N -метиллол, N^1 -(1,2-дигидроксиэтил)мочевина. На основе синтезированных мономерных производных мочевины и хлоридов металлов Ni^{2+} и Co^{2+} в водно-диметилформамидном растворе получены как моноядерные, так и полиядерные хелатные комплексы.

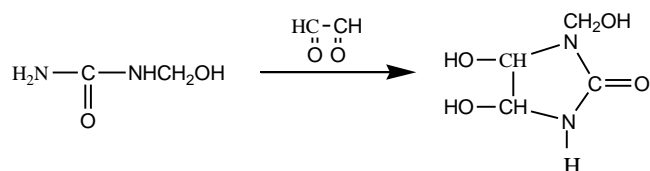
Мочевина (карбамид) является довольно доступным сырьем и широко используется для синтеза карбамидных смол прикладного назначения. В научной литературе имеются обширная информация по синтезу карбамидных смол путем взаимодействия мочевины с формальдегидом [1–4]. Механизм реакций между вышеуказанными соединениями детально исследованы и определены оптимальные условия получения соответствующих продуктов на их основе [3; 5].

В литературе практически отсутствуют исследования взаимодействия мочевины с диальдегидами. В данной работе рассматривается реакция взаимодействия мочевины (Мч) с глиоксалем (Гл).

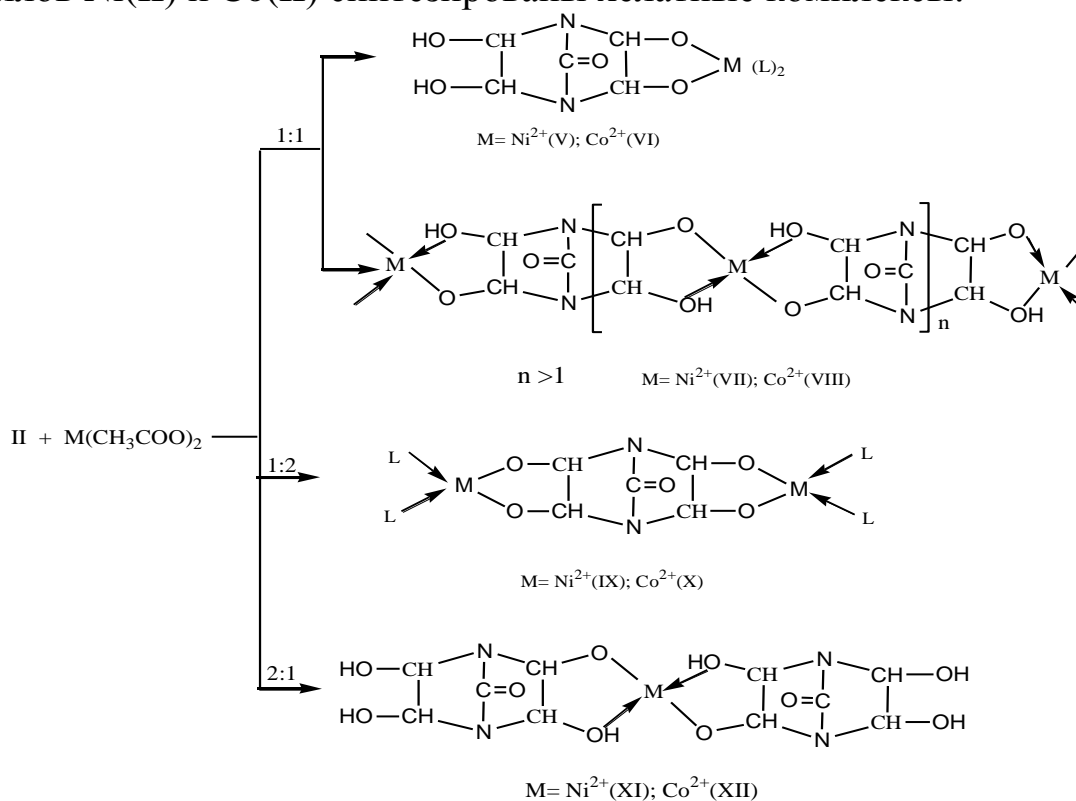
Реакция между Мч и Гл происходит довольно интенсивно даже при комнатной температуре. В зависимости от мольного соотношения Мч и Гл получены следующие соединения:



При взаимодействии монометиллолмочевины с Гл получено

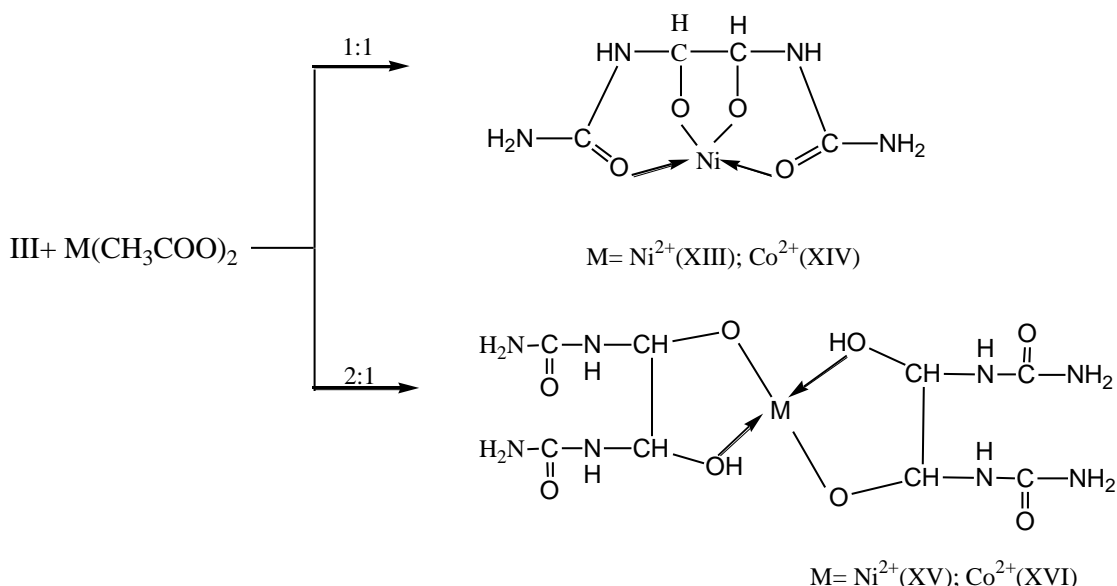


Соединение I является олигомером, имеющим растворимость в воде, ДМСО и частично в ДМФА. На основании соединений II–IV и ацетатов металлов Ni(II) и Co(II) синтезированы хелатные комплексы:

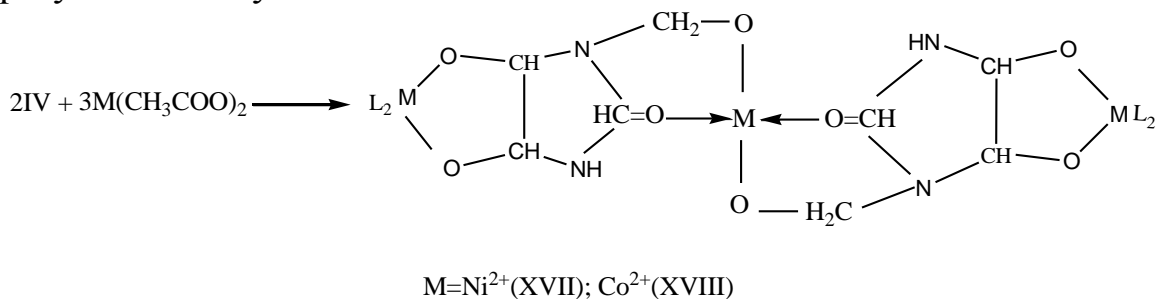


На вышеприведенной схеме видно, что при мольном соотношении $\frac{\text{II}}{\text{M}(\text{CH}_3\text{COO})_2} = 1$ образуются как мономерные так и олигомерные продукты. Не зависимо от природы ацетатов металлов при указанном соотношении реагентов мономерные соединения V и VI в общей смеси продуктов реакций составляют не более 35%.

При разных мольных соотношениях $\frac{\text{III}}{\text{M}(\text{CH}_3\text{COO})_2}$ получены следующие соединения:



Взаимодействием соединения IV с ацетатами металлов Ni^{2+} и Co^{2+} образуются следующие хелатные комплексы:



Соединения I–XVIII исследованы спектральными методами (ИК и ЯМР спектроскопией) и элементарным анализом. Результаты проведенных исследований приводятся в таблице:

Таблица. Состав и физико-химические параметры соединений I–XVIII

N	N	Соединение	Мол. масса	Темп., плавл., размяг., разлож	ИК спектры, ν , cm^{-1}	ПМР спектры, м.д.	Элементарный состав, %			
							C	H	N	M
							<i>найд</i> <i>вычис</i>	<i>найд</i> <i>вычис</i>	<i>найд</i> <i>вычис</i>	<i>найд</i> <i>вычис</i>
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
1	I	190± 5* >280*	680 ±40	1050- 1085(вал.С- ОН), 1080- 1125(деф.С- ОН) 1420 (>N-C-N<), 152 0- 1540 (—C-NHR) 1 470-1510	3.45- 3.75м. (10H, CH ОН), 4.08- 4.15т (10H, C НОН), 4.81- 4.90д. (7H, NH),	30,40 30,5	5,2 5,08	23,6 23,73	--	

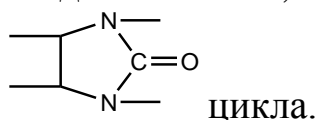
				$\left(\begin{array}{c} \text{í â öèèè.} \\ \text{—C—NHR} \\ \text{O} \end{array} \right)$, 1695- $\left(\begin{array}{c} \text{—C—NH}_2 \\ \text{O} \end{array} \right)$ 1710 3300-3450 (— OH)	5.0- 5.08с. (2H,NH ₂), 7.85- 7.92д. (1H,NH)				
2	II	83±0, 5	180 ±15	1055- 1080(вал.С- ОН), 1085- 1125,(деф.С- ОН)) 1415- 1425 ($\begin{array}{c} > \text{N—C—N} < \\ \text{O} \end{array}$) 1480-1500 $\left(\begin{array}{c} \text{èí èüüí} \\ \text{—N—} \\ \text{C=O} \\ \text{—N—} \end{array} \right)$ 3300-3400 (— OH)	3.5- 3.8т. (4H,- CH), 4.16- 7.53с. (4H,OH)	$\frac{33,9}{34,0}$	$\frac{4,6}{4,5}$	$\frac{15,7}{15,91}$	--
3	III	90±0. 5	185 ±15	1115- 1125(деф.С- ОН) 1420 $\left(\begin{array}{c} > \text{N—C—N} < \\ \text{O} \end{array} \right)$ 1685-1705 $\left(\begin{array}{c} \text{—C—N—} \\ \text{O} \quad \text{H} \end{array} \right)$, 1520-1540 $\left(\begin{array}{c} \text{—C—NHR—} \\ \text{O} \end{array} \right)$, 3120-3200 (— NH ₂),	3.45- 3.9т. (2H,CH) , 4.85- 4.93 д. (2H,NH) , 5.0- 5.08с. (4H,NH ₂)	$\frac{26,8}{26,97}$	$\frac{5,8}{5,62}$	$\frac{31,3}{31,46}$	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
4	IV	100± 0.5	150 ±10	1050- 1080(вал.С- ОН) 1085- 1130(деф.С- ОН) 14101420 $\left(\begin{array}{c} > \text{N—C—N} < \\ \text{O} \end{array} \right)$, 1485-1490	3.45- 3.78 т. (2H,CH) , 4.1- 4.25с. (2H,OH) , 4.3-4.48 д.	$\frac{32,2}{32,43}$	$\frac{5,6}{5,4}$	$\frac{18,7}{18,92}$	---

				$\left(\begin{array}{c} \text{êî ëüöî} \\ \text{—} \\ \text{—} \end{array} \begin{array}{c} \text{N—} \\ \text{C=O} \\ \text{N—} \end{array} \right)$ 1150 (N-CH ₂ OH)	(NCH ₂) 4.85-492с. (NH)				
5	V	>250**	350 ±15	620-650(Ni-O), 1040-1075 (вал.С-OH), 1410-1420 $\left(\begin{array}{c} > \text{N—C—N} < \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \right)$, 1485-1490 $\left(\begin{array}{c} \text{êî ëüöî} \\ \text{—} \\ \text{—} \end{array} \begin{array}{c} \text{N—} \\ \text{C=O} \\ \text{N—} \end{array} \right)$ 2850-2950 (CH ₃), 3200-3330 (-OH),	3.4-3.8 т. (4H,CH), , 3.93 т. (CH ₃), 4.15-4.3с. (2H,CH), ,	$\frac{30,6}{30,77}$	$\frac{3,5}{3,42}$	$\frac{7,7}{7,98}$	$\frac{16,9}{16,81}$
6	VI	>260*	350 ±15	570-580(Co-O), теже. группы, что V-ом	теже. группы, что V-ом	$\frac{30,9}{30,77}$	$\frac{3,2}{3,42}$	$\frac{8,1}{7,98}$	$\frac{16,6}{16,81}$
7	VII	>330*	—	610-640(Ni-O), 1010-1040 (вал.С-OH) 1060-1110(деф.С-OH) 1410-1420 $\left(\begin{array}{c} > \text{N—C—N} < \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \right)$ 1490-1510 $\left(\begin{array}{c} \text{êî ëüöî} \\ \text{—} \\ \text{—} \end{array} \begin{array}{c} \text{N—} \\ \text{C=O} \\ \text{N—} \end{array} \right)$, 3050-3230 (-OH)	3.35-3.78 т. (16H,CH), , 4.58-4.63с. (8H,OH) ,	$\frac{29,3}{29,48}$	$\frac{3,05}{2,95}$	$\frac{13,9}{13,76}$	$\frac{14,2}{14,49}$
8	VIII	>340*	—	560-575 (Co-O), теже. группы, что в VII-ом	теже. группы, что в VII-ом	$\frac{29,3}{29,48}$	$\frac{2,8}{2,95}$	$\frac{13,6}{13,76}$	$\frac{14,6}{14,49}$
9	IX	>290*	520 ±15	630-650(Ni-O), 1480-1500 $\left(\begin{array}{c} \text{êî ëüöî} \\ \text{—} \\ \text{—} \end{array} \begin{array}{c} \text{N—} \\ \text{C=O} \\ \text{N—} \end{array} \right)$ 2800-2960	3.4-3.8 д. (4H,CH), 3.93т. (CH ₃),	$\frac{29,2}{29,43}$	$\frac{3,5}{3,42}$	$\frac{13,4}{13,69}$	$\frac{14,6}{14,42}$

				(CH, CH ₃), 1695-1720 (>C=O, COOH)					
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1 0	X	>280* *	525 ±10	570(Co-O) теже группы, что в IX -ом	теже группы, что в IX -ом	$\frac{29,6}{29,43}$	$\frac{3,6}{3,77}$	$\frac{5,4}{5,78}$	$\frac{22,1}{22,36}$
1 1	XI	180*	400 ±15	640-660(Ni- O), 1010-1050 (вал.С-ОН), 1017-1100 (деф.С-ОН) 1420 $\left(\begin{array}{c} >N-C-N< \\ \\ O \end{array} \right)$ 1480- 1500 $\left(\begin{array}{c} \text{êî èüî} \\ \text{—} \begin{array}{c} N \\ \\ C=O \\ \\ N \end{array} \end{array} \right)$	3,39- 3,75д (8НСН) 4,57- 4,71с. (4Н ОН)	$\frac{29,2}{29,34}$	$\frac{3,5}{3,42}$	$\frac{13,4}{13,69}$	$\frac{14,6}{14,42}$
1 2	XII	Разм. >180	400 ±10	550-560(Co-O) теже. группы что в XI-ом	теже группы, что в XI-ом	$\frac{29,5}{29,34}$	$\frac{3,2}{3,42}$	$\frac{13,8}{13,69}$	$\frac{14,3}{14,42}$
1 3	XIII	135± 0.5	230 ±15	650-660(Ni- O), 1420 $\left(\begin{array}{c} >N-C-N< \\ \\ O \end{array} \right)$, 1695- $\left(\begin{array}{c} -C-NH_2 \\ \\ O \end{array} \right)$, 1705 3300-3380 (NH ₂),	3.4- 3.65д (2Н,СН) , 3.93г. (4Н,NH ₂) 4.83- 4.92д (2Н,NH) ,	$\frac{20,2}{20,42}$	$\frac{3,2}{3,4}$	$\frac{23,7}{23,83}$	$\frac{25,2}{25,1}$
1 4	XI V	146± 0.5	230 ±10	560-570(Co-O) теже группы, что в XIII	теже группы, что в XIII	$\frac{20,3}{20,42}$	$\frac{3,2}{3,4}$	$\frac{23,7}{23,83}$	$\frac{25,2}{25,1}$
1 5	XV	140± 0.5	400 ±15	650-660(Ni- O), 1480-1500 $\left(\begin{array}{c} \text{êî èüî} \\ \text{—} \begin{array}{c} N \\ \\ C=O \\ \\ N \end{array} \end{array} \right)$	3,4- 3,64д. (4Н. СН) 3,95г. (8Н, NH ₂)	$\frac{23,1}{23,24}$	$\frac{4,5}{4,36}$	$\frac{27,0}{27,12}$	$\frac{14,4}{14,28}$

				1695- $\left(\begin{array}{c} -\text{C}-\text{NH}_2 \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \right)$, 1705 3200-3300 (OH) 3300-3380 (NH ₂),	4,82- 4,9д. (4H, NH)				
1 6	XV I	145± 15	400 ±15	560-570(Co-O) теже группы, что в XV	теже g группы, что в XV	$\frac{23,1}{23,2}$	$\frac{4,2}{4,3}$	$\frac{27,3}{27,1}$	$\frac{14,4}{14,28}$
1 7	XX VII	>240	700 ±20	650-660(Ni- O), 1130- 1180(>N-CH ₂ -) , 1420 $\left(\begin{array}{c} > \text{N}-\text{C}-\text{N} < \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \right)$ 1480-1500 $\left(\begin{array}{c} \text{N} \\ \parallel \\ \text{C}=\text{O} \\ \parallel \\ \text{N} \end{array} \right)$ 1695- $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C} \\ \backslash \\ \text{OH} \end{array}$, 1705 3100-3150 (NH ₂),	3,4-3,7д (4H, CH) 3,98 т. (12H, CH ₃) 4,85- 4,95д (2H, NH ₂) 4,8- 4,81с (2H, NH)	$\frac{27,3}{27,3}$	$\frac{3,5}{3,68}$	$\frac{7,7}{7,92}$	$\frac{25,2}{25,03}$
1 8	XV III	>240	700 ±20	540-567 (Co- O), теже группы, что в XVII	теже группы, что в XVII	$\frac{27,1}{27,3}$	$\frac{3,3}{3,6}$	$\frac{7,6}{7,92}$	$\frac{25,3}{25,03}$

В таблице приведенные области поглощения в интервале 1050-1085 см⁻¹, а также 1085–1130см⁻¹ относятся к валентным и деформационным колебаниям гликоливых OH групп, а 1420–1500см⁻¹ подтверждают в соединениях II, IV–XI, а также XV–XVIII наличия пятичленного



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК-спектры сняты на спектрофотометре марки «Specord 75 IR», ПМР-спектры получены на приборе ЯМР¹H марки «Varian Mercury-300». Содержания ионов металлов Ni²⁺ и Co²⁺ соответственно определялись атомно-абсорбционным микроскопом марки «AAS-3».

Мол массы приведенных соединений определены методом криоскопии [6]. Для криоскопических измерений в качестве растворителя использована вода ($k=1,863$).

$$M=K \frac{m_2}{m_1} \frac{10^3}{\Delta T}$$

где m_2 и m_1 – масса растворенного вещества и растворителя, ΔT – разность температуры замерзания раствора и растворителя. Использовали 40% водный раствор глиоксаля, Мч - марки «хч», безводные $Ni(CH_3COO)_2$ и $Co(CH_3COO)_2$ марки «хч». Монометилломочевина получена согласно [1].

Синтез соединения I. В реактор загружают 6,0г (0,1моля) мочевины и 0,1 моля глиоксаль (15мл 40% водной раствор) при комнатной температуре перемешивают 25-30 мин. Затем не прекращая перемешивания температура реакционной массы доводят до 35–40⁰С и при этой температуре продолжают реакцию 40–45 мин. В процессе реакции реакционная масса гомогенизируется и окрашивается в коричневый цвет. После чего под вакуумом (10–15 мм. рт. ст.) при 40–45⁰С отгоняют воду и выделившийся темно-коричневый продукт неоднократно промывают этиловым спиртом и ацетоном. Сушат под вакуумом (1,5–2 мм. рт. ст.) при 75–80⁰ С до постоянной массы.

Выход – 77%. Полимерное соединение I растворим в воде и ДМСО, частично ДМФА.

Синтез соединения II. Реакция между мочевиной и глиоксалем проводят аналогично предыдущему примеру только, с той разницей, что 6г. (моля) мочевины взаимодействуют с 0,2 молям глиоксаля. Темно-зеленого оттенка коричневый продукт неоднократно промывают этиловым спиртом и сушат под вакуумом (1,5–2 мм. рт. ст.) до постоянной массы.

Выход-65%. Растворяется в воде, ДМСО, ДМФА, ацетоне.

Синтез соединения III. Взаимодействия и выделения результата реакции проводят аналогично предыдущему примеру с той разницей, что 0,1 моля мочевины взаимодействует с 0,05 молям глиоксаля. Выход – 73,5%.

Синтез соединения IV. 90г (0,1 моля) монометилломочевины и 15 мл 40% водного раствора глиоксаля (0.1 моль) перемешивают при комнатной температуре 25-30 мин. Не прекращая перемешивание, реакцию при 30–40⁰С продолжают проводить еще 35-45 мин. В процессе реакции реакционная среда окрашивается в темно-зеленый цвет. Затем под вакуумом (10-15 мм.рт.ст.) при 40–45⁰С отгоняют воду и выделяют темно-зеленым оттенком коричневый продукт. Неоднократно промывают ацетоном и этиловым спиртом. Сушат под вакуумом(1,5–2 мм.рт.ст.) при 40–45⁰С до постоянной массы. Выход – 79,8%.

Синтез соединений V–VIII. В реактор загружают 6,9г (0,025 моль) $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ [или $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$] 4,4г (0,025 моля) соединения II, 8 мл воды и 7 мл ДМФА. При перемешивании температуру реакционной массы доводят до 95°C и при этой температуре реакцию проводят 1,5 ч. Затем температуру поднимают до $115\text{--}120^\circ\text{C}$ и перемешивание продолжают еще 35–40 мин. В случае $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ реакционная масса окрашивается в темно-зеленый цвет, а в случае $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ – в темно-бордовый. После этого под вакуумом (10–15мм. рт. ст) при $50\text{--}65^\circ\text{C}$ отгоняют смесь растворителей. Осадок неоднократно промывают этиловым спиртом и ацетоном, затем осадок переносят в воду подогретую до 40°C . Перемешивают и фильтруют. Осадок сушат под вакуумом(1,5–2мм.рт.ст.) при $60\text{--}65^\circ\text{C}$ до постоянной массы. Из фильтрата под вакуумом (10–15мм.рт.ст.) при $35\text{--}40^\circ\text{C}$ отгоняют воду, выделяют соединения V (или VI) и сушат под вакуумом (1,5–2мм.рт.ст.) при $40\text{--}45^\circ\text{C}$ до постоянной массы. Ниже приводятся выходы продуктов V–VIII.

V–20%, VI–18.5%, VII–80%, VIII–81.5%. Выше перечисленные соединения растворяются в воде, ДМСО, ДМФА.

Синтез соединения IX–X. Реакцию и выделение продуктов проводили согласно предыдущему примеру только с той разницей, что 0,025 моля соединения II взаимодействуют с 0,05 молям $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ [или $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$]. Выход –II – 57%, X – 62%. Растворяется в воде ДМСО, ДМФА.

Синтез соединения XI–XII. Реакцию и выделение продуктов проводилось согласно предыдущему примеру, только с той разницей, что 0,05 моль соединения II взаимодействуют с 0,025молям $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ [или $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$]. Выход–XI – 63%, XII – 61%. Растворяется в воде, ДМСО и ДМФА.

Синтез соединения XIII–XIV 4,45г. (0,025 моль) соединений III 6,9 г (0,025 моль) $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ [или $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$], 8 мл вода и 7 мл ДМФА перемешивают при температуре $80\text{--}85^\circ\text{C}$ до образования гомогенной среды. При этой температуре реакцию проводят 30–40 мин, а затем процесс при температуре $100\text{--}115^\circ\text{C}$ продолжают проводить 45–50 мин. В процессе реакции реакционная масса окрашивается в случае $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ темно-зеленым цветом, в случае $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ – темно-бордовым. Под вакуумом (1,5–2 мм.рт.ст). при $50\text{--}55^\circ\text{C}$ отгоняют смесь растворителей и осадок неоднократно промывают этиловым спиртом и ацетоном. Сушат под вакуумом (1,5–2 мм.рт.ст.) при $55\text{--}60^\circ\text{C}$ до постоянной массы. Растворяется в воде, ДМСО и ДМФА.

Выход : XIII – 79% , XIV – 63%.

Синтез соединения XV–XVI. Реакцию и выделения продуктов проводят аналогично предыдущему примеру, только с той разницей, что

0,025 моля соединения III взаимодействуют с 0,0125 молем $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ [или $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$]. Выход XV–48%, XVI–52%. Растворяется в воде и ДМСО.

Синтез соединения XVII–XVIII. В смеси растворителей (11мл воды и 9мл ДМФА) вводят 3,7г. (0.025моля) соединения VI и 10,4 г (0.037моль) $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ [или $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$] и интенсивно перемешивают до растворения между собой реагирующих соединений. Затем температуру реакционной массы доводят сначала до $80\text{--}85^\circ\text{C}$ и примешивают 55–60 мин, а затем при $95\text{--}105^\circ\text{C}$ продолжают перемешивание еще 30–35 мин. После чего под вакуумом (10–15мм. рт. ст) при $40\text{--}45^\circ\text{C}$ отгоняют смесь растворителей и оставшаяся массы неоднократно промывают теплым этиловым спиртом и ацетоном. Сушат под вакуумом (1,5–2 мм рт. ст) при $60\text{--}65^\circ\text{C}$ до постоянной массы.

Выход: XVII–54%, XVIII–57%. Соединения XVII имеет темно-зеленный цвет, XVIII – темно-бордовый.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Николаев А.Ф.// Синтетические полимеры и пластические массы на их основе. М., 1964г. с. 377-406.
2. Лазарев А.И., Сорокин М.Ф. Синтетические смолы для лаков. М., 1953. С. 55–64.
3. Лосев И.П., Петров Г.С. Химия искусственных смол. М., 1951. 390 с.
4. Петров Г.С., Левин А.Н. Термореактивные смолы и пластические массы. М., 1959.
5. Marwel C.S. Elliot J.R., Voetner F.E. Juska N., J.Amsoc. 68. 1681.1946.
6. Рафиков С.П., Павлова С.А., Твердохлебова И.И. Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений. М., 1963. 212 с.

А.Г. Казарян¹, Г.М. Зейтагян², Л.Р. Арутюнян², Р.С. Арутюнян²

¹Ванадзорский государственный педагогический институт, Ванадзор, Армения

²Ереванский государственный университет, Ереван, Армения

ИЗУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ В СИСТЕМЕ КОБАЛЬТ(II)—НИКОТИНОВАЯ КИСЛОТА—ПЕНТАДЕЦИЛСУЛЬФОНАТ НАТРИЯ—ВОДА

Методами УФ спектроскопии, изомолярных серий и соответствующих растворов изучено комплексообразование кобальта (II) с никотиновой кислотой (НК) в водной среде в присутствии анионного поверхностно-активного вещества пентадецилсульфоната натрия (ПДСН). Определены составы комплексов, рассчитаны константы устойчивости и степени диссоциации в отсутствие и в присутствии ПДСН.

Биометаллы (d-элементы- Cu, Co, Mn и т.д.) с биолигандами (аминокислоты, витамины и т.д.) образуют координационные соединения. Фактически, в присутствии биолигандов ионы этих элементов в водных растворах, в растительных и животных организмах в основном существуют в составе комплексов и играют значимую роль в процессе жизнедеятельности человека [1–3]. Изучение условий образования, строения, состава и устойчивости этих комплексов, а также химизма взаимодействия их компонентов, получение на их основе новых веществ являются актуальным.

Следует отметить, что в последние годы уделяется большое внимание вопросам комплексообразования в водных растворах поверхностно-активных веществ (ПАВ), что имеет научно-практическое значение [4–7]. Анализ литературных данных показывает, что практически отсутствуют работы по комплексообразованию кобальта с никотиновой кислотой в присутствии ПАВ.

Авторами данной работы изучено комплексообразование в системе кобальт (II)-никотиновая кислота (НК)-пентадецилсульфонат натрия (ПДСН)-вода, определены состав и значения констант устойчивости и степени диссоциации образовавшихся комплексов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве комплексообразователя применен Co^{2+} , который вводился в систему в виде CoCl_2 (х.ч), в качестве лиганда- никотиновая кислота (НК) фирмы «Aldrich» (с.ч. >99.5%), а в качестве ПАВ—анионный пентадецилсульфонат натрия (ПДСН) фирмы «VEB-Leuna» (с.ч. >98%). Исследования проводились методом спектроскопии электронного поглощения на спектрофотометре Т60 U в диапазоне волн 190-1000 нм с использованием кварцевых кювет ($l=10.1\text{мм}$) [8]. Для определения состава образующегося комплекса использован метод изомолярных серий, а для определения константы устойчивости – метод соответствующих растворов [8; 9].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследовать многокомпонентную систему Co^{2+} —ПДСН—НК— H_2O сложно, поэтому исследования проводились поэтапно вначале для более простых систем: Co^{2+} —НК— H_2O ; Co^{2+} —ПДСН— H_2O ; ПДСН—НК— H_2O . Естественно результаты этих исследований во многом помогут выявить суть взаимодействий между компонентами в системе Co^{2+} —ПДСН—НК— H_2O .

Компоненты изученных систем имеют максимальные поглощения при различных длинах волн (для Co^{2+} $\lambda_1=511$ нм, $\lambda_2=198$ нм, для НК $\lambda_1=260$ нм, $\lambda_2=220$ нм, ПДСН в домицеллярных концентрациях не имеет поглощение, а в мицеллярных- $\lambda=191$ нм). Следовательно, полученные результаты являются достоверными. Исследования проводились при концентрациях ПДСН ниже концентрации мицеллообразования.

Для определения состава комплекса в системе Co^{2+} —НК— H_2O методом изомольярной серии изучалась зависимость величины абсорбции от соотношения мольной концентрации $C_{\text{НК}}/C_{\text{Co}^{2+}}$ (рис.1).

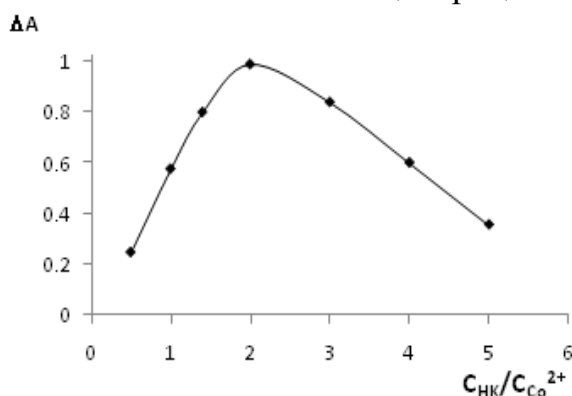


Рис.1. Кривая зависимости величины абсорбции системы Co^{2+} —НК— H_2O от мольного соотношения НК и Co^{2+}

Из данных рис. 1 следует, что в этой системе образуется комплекс, в котором $\nu\text{Co}^{2+} : \nu\text{НК}=1:2$. НК проявляет себя как монодентатный лиганд, образуя связи с метал-ионами либо через карбоксильную группу [10], либо через атом азота [11]. Причем в [10] спектральными методами показано, что в комплексообразовании участвует не группа —ОН карбоксила молекулы НК, а группа =О карбоксила.

На основании данных рис. 2 была рассчитана степень диссоциации комплекса $[\text{Co}(\text{НК})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ по

уравнению

$$\alpha = \frac{A_0 - A_{\text{max}}}{A_{\text{max}}}, \quad (1)$$

где A_0 — величина абсорбции, соответствующая точке пересечения касательных, проводимых на кривых диаграммы состава (рис. 1), A_{max} — величина абсорбции, соответствующая максимуму кривой. Степень диссоциации полученного комплекса равна 0,08 или 8%.

Важной величиной для комплексов является константа их устойчивости, которая определена методом сдвига равновесия. Для этого на кривой зависимости $A=f(C_{\text{НК}})$ (рис. 2) в прямолинейной участке выбираются 5÷10 точек и строится график зависимости $\lg \frac{A_x}{A_1 - A_x} = f(-\lg \text{НК})$ (рис. 3), где A_1 — величина абсорбции соответствующая горизонтальному участку кривой (рис. 2), A_x — произвольные значения абсорбции, взятой на прямолинейном участке

кривой. Точка пересечения кривой с осью ординат (рис. 3) соответствует значению логарифма константы устойчивости: $\lg\beta=6,7$ и $\beta=5,01 \cdot 10^6$.

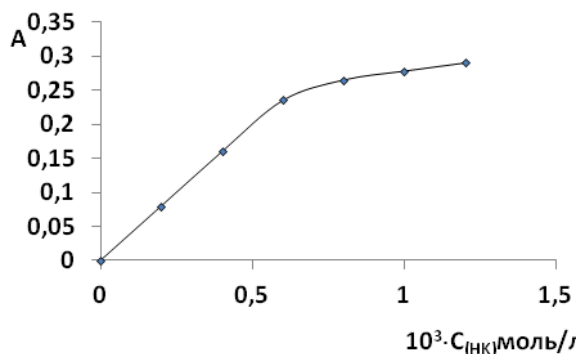


Рис. 2. Кривая зависимости величины абсорбции от концентрации НК. $C_{\text{Co}^{2+}} = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $\lambda = 280$ нм

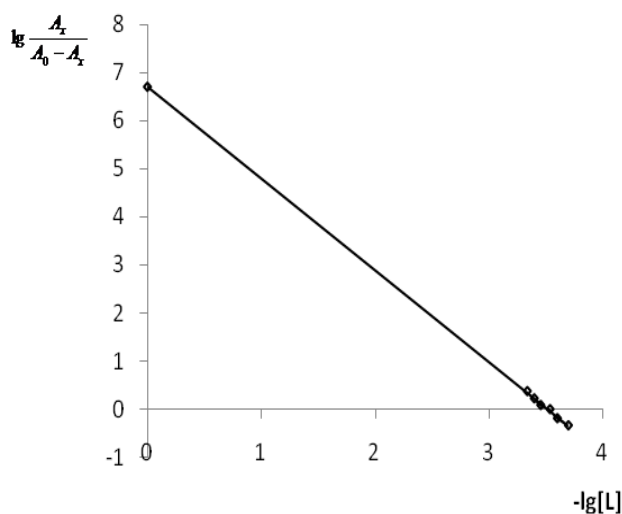


Рис.3. График зависимости

$$\lg \frac{A_x}{A_0 - A_x} = f(-\lg[\text{нк}])$$

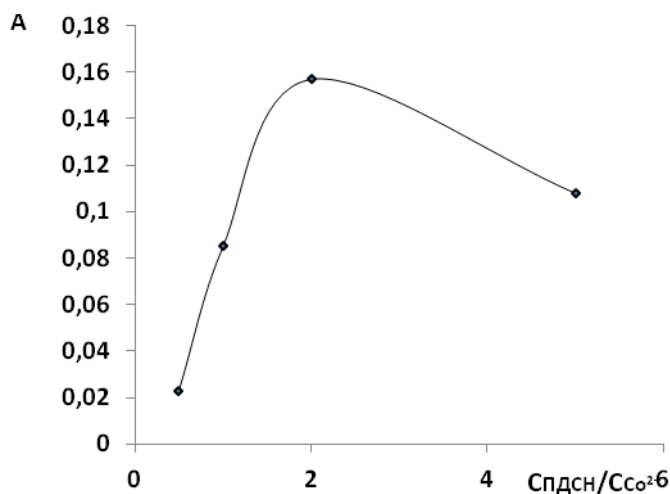


Рис.4. Кривая зависимости величины абсорбции системы Co^{2+} —ПДСН— H_2O от мольного соотношения $C_{\text{ПДСН}}/C_{\text{Co}^{2+}}$. $C_{\text{Co}^{2+}} = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л = $C_{\text{ПДСН}}$, $\lambda = 280$ нм

Исследования показали, что для системы Co^{2+} -ПДСН- H_2O кривая зависимости величины абсорбции от мольного соотношения $C_{\text{ПДСН}}/C_{\text{Co}^{2+}}$ также проходит через максимум (рис.4), показывающий, что сравнительно устойчивое соединение образуется при соотношении $\nu\text{ПДСН}:\nu\text{Co}^{2+}=2:1$ (образуется пентадецилсульфонат кобальта $\text{Co}(\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{SO}_3)_2$ – ПДСК). При сравнительно низких концентрациях ПДСН (до $0,4 \cdot 10^{-3}$ моль/л) величина абсорбции мало изменяется. После образования

молекул ПДСК с увеличением концентрации ПДСН упорядоченность системы увеличивается (в этом случае молекулы ПДСК вместе с ПДСН могут образовывать смешанные мицеллы или предмицеллярные агрегаты), что приводит к усилению интенсивности поглощения. Определена константа ПДСК – $\beta=7,8 \cdot 10^5$.

В системе НК—ПДСН— H_2O величину абсорбции определяли при постоянной концентрации одного из компонентов системы с изменением концентрации другого компонента.

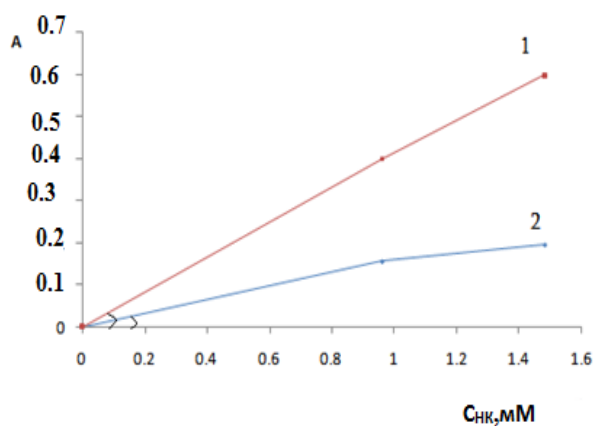


Рис. 5. Кривые зависимости величины абсорбции от концентрации НК в отсутствие (1) и в присутствии (2) ПДСН. $C_{\text{ПДСН}}=0.5 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $\lambda=280$ нм

позволили выбрать соответствующие условия для исследования системы Co^{2+} –НК–ПДСН– H_2O . Сравнение данных рис.1 и 6 показывает, что и в этом случае $\nu\text{Co}^{2+}:\nu\text{НК}$ в комплексе равно 1:2. Однако следует обратить внимание на то, что вид кривых состава в отсутствие (рис.1) и в присутствии ПДСН (рис.6) отличаются. На рис. 6 максимум колоколообразен, что говорит о неоднозначности состава комплекса. По-видимому, в присутствии ПДСН комплекс становится более рыхлым, что отражается на величине степени диссоциации комплекса, которое равно 32%. Следствием этих межмолекулярных взаимодействий является также уменьшение величины устойчивости комплекса $\beta=0,79 \cdot 10^5$. Если сравнить константы устойчивости комплекса в отсутствие ($\beta=50,1 \cdot 10^5$) и в присутствии ПДСН ($\beta=0,79 \cdot 10^5$), а также пентадецилсульфоната кобальта ($\beta=7,8 \cdot 10^5$), становится ясно, что

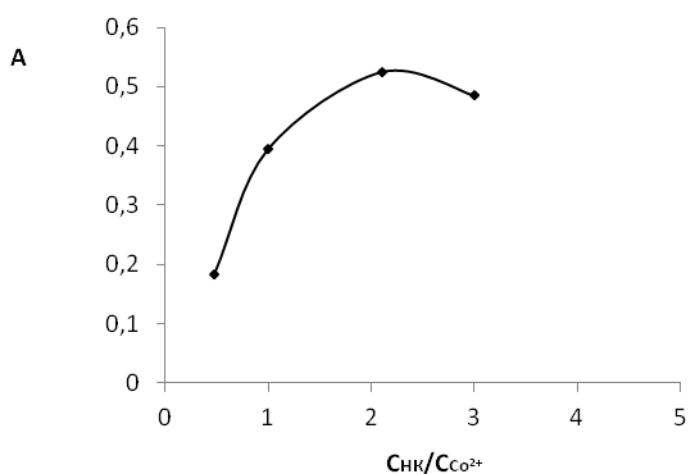
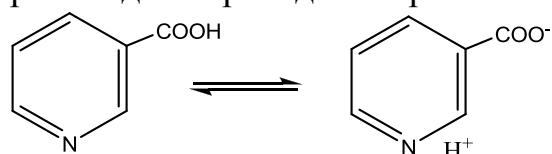


Рис. 6. Кривая зависимости величины абсорбции системы Co^{2+} –ПДСН – НК – H_2O от мольного соотношения $C_{\text{HNC}}/C_{\text{Co}^{2+}}$, $\lambda=230$ нм. $C_{\text{ПДСН}}=C_{\text{Co}^{2+}}=C_{\text{HNC}}=1 \cdot 10^{-4}$ моль/л

Из данных рис. 5 следует, что в присутствии ПДСН в системе уменьшается величина абсорбции, что является следствием затруднения электронного перехода. В обоих случаях мы наблюдали за изменением электронного поглощения НК. По-видимому присутствие ПДСН облегчает образование диона НК, в которой сравнительно трудно происходит переход электрона.



Полученные результаты

вероятность образования комплекса $[\text{Co}(\text{НК})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]^{2+}$ больше. Не исключается также образование ПДСК, что и может быть одной из причин колоколообразия кривой рис. 6.

Уменьшение на один порядок значения константы устойчивости комплекса в присутствии ПДСН указывает, что в системе Co^{2+} –ПДСН–НК– H_2O в процессе комплексообразования существенную роль имеет ПДСН.

Это связано внедрением

ионов $C_{15}H_{31}SO_3^-$ либо во внутреннюю сферу комплекса, либо во внешнюю. Сравнение величин устойчивости комплекса в отсутствие ПДСН и ПДСК не дают однозначного ответа. Однако увеличение степени диссоциации комплекса в присутствии ПДСН дает основание предполагать, что ионы $C_{15}H_{31}SO_3^-$ входят во внутреннюю сферу комплекса. Для утверждения этого предположения необходимо провести более всестороннее и детальное изучение механизма комплексообразования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чистяков Ю. В. Основы бионеорганической химии М., 2007. с.539.
2. Киселев Ю. М., Добрынина Н. А. Химия координационных соединений. М., 2007.
3. Бионеорганическая химия / под ред. Н. А. Добрынина/. М., 2007. с.36.
4. Ибрагимова З.З. Дисс... канд. хим. наук. Казань, 1998.
5. Скворцова Е.А. Дисс... канд. хим. наук. Казань, 2001.
6. Shafiee G., Ghaedi M., Taghvamanesh A., Mohamadizdeh A. //Asian Journal of Chemistry 2007. V. 19, №. 2. P. 1065.
7. Vallinath G.V.S., Chandrasekhar K.V., Devanna N. //Chem. Met. Alloys 2011. No.4. P. 143.
8. Булатов М.И., Каликин И.П. Практическое руководство по фотоколориметрическим и спектрофотометрическим методом анализа, 2 изд., Л., 1968.
9. Практическое руководство по химии комплексных соединений /под ред. А.А. Попель. Казань, 1979.
10. Jurca T., Marian E., Cavalu S. //Rev. Chim. 2009. V. 60, № 3. P. 320.
11. Dilip C.S., Venkatachalam K.J., Raj A.P., Ramachandramoorthy T. //International Journal of Life Science and Pharma Research 2011. V. 1, №1. P. 80.

СОДЕРЖАНИЕ

1. СТРУКТУРНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ И СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ

<i>Жиженков В.В., Квачадзе Н.Г., Горшкова И.А., Томашевский Э.Е.</i> Квазисегментальное движение и ориентационное упорядочение в термотропных жидкокристаллических полимерах.....	3
<i>Фурер В. Л., Вандюков А.Е., Majoral J.-P., Caminade A.-M., Коваленко В.И.</i> Дифференциальная ИК спектроскопия фосфорсодержащих дендримеров	9
<i>Рыжов В.А.</i> Исследование композита поливинилпирролидона с наночастицами двуокиси кремния методом длинноволновой ИК спектроскопии.....	14
<i>Прохоров К.А., Завгороднев Ю.В., Чвалун С.Н., Николаева Г.Ю., Сагитова Е.А., Пашинин П.П., Гордеев С.А.</i> Исследование методом спектроскопии комбинационного рассеяния света области шейки в сверхвысокомолекулярном полиэтилене.....	20
<i>Прохоров К.А., Сагитова Е.А., Николаева Г.Ю., Пашинин П.П., Новокшинова Л.А., Бревнов П.Н., Юхаева Г.Р., Аверин А.А.</i> Возможности спектроскопии комбинационного рассеяния света по исследованию структуры композитов на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена и нанографита.....	28
<i>Подшивалов А.В., Бронников С.В., Gerard T., Будтова Т.В.</i> Морфология и механические свойства смеси полилактид–сополимер полиоксикислот.....	35
<i>Костромин С.В., Зуев В.В., Каманина Н.В., Бронников С.В.</i> Влияние комплексообразования в системе полисилан- фуллерен C ₆₀ на спектры поглощения и оптическое ограничение излучения.....	41
<i>Соломатин Д. В., Кузнецова О.П., Прут Э.В.</i> Влияние пластификатора на процесс вулканизации этилен-пропилен-диеновых каучуков.....	44
<i>Завадский А.Е.</i> Рентгенографический анализ гетерогенной структуры целлюлозных волокон различной кристалличности.....	50
<i>Степашикина А.С., Цобкалло Е.С., Москалюк О.А., Юдин В.Е.</i> Теоретическое описание пороговых процессов в композитных материалах полипропилен/технический углерод.....	56
<i>Коновалова Л.Я., Иовлева М.М., Бандурян С.И., Щетинин А.М., Мусина Т.К.</i> Термомеханические свойства волокна армос: влияние влаги.....	63
<i>Волкова Е.Р., Терешатов В.В., Астафьева С.А., Внутских Ж.А., Кисельков Д.М., Талин Д.Д.</i> Применение метода дифференциальной сканирующей калориметрии для изучения структуры жестких полиуретанов.....	67
<i>Вишневков С.А., Галяс А.Г., Аттия Солиман Т.С.</i> Влияние магнитного поля на реологические свойства системы гидроксипропилцеллюлоза – этиленгликоль.....	71
<i>Лирова Б.И., Лютикова Е.А., Филина Т.Э., Павлинова Я.Р.</i> Межмолекулярное взаимодействие этилцеллюлозы с диметилсульфоксидом и нитрометаном.....	75
<i>Колганов И.М., Астахов Е.Ю., Калачева А.А., Царин П.Г., Клишипонт Э.Р.</i> Изменение механизма фазового разделения растворов полиэфирсульфона под влиянием полиэтиленгликоля.....	80
<i>Деркачева О.Ю., Сухов Д.А.</i> Применение ИК спектроскопии для анализ изменения структуры целлюлозы при механическом воздействии.....	85
<i>Баранова О.А., Молчанова Р.А., Самсонова Т.И., Петрова О.П.</i> Спектрофотометрический метод определения замасливателя тепрем-2 на синтетических волокнах.....	91
2. БИОПОЛИМЕРЫ, ГИДРОГЕЛИ	
<i>Комаров П. В., Талызин И.В., Супрун А.Н., Хижняк С.Д., Пахомов П.М.</i> Мезоскопическое моделирование формирования крупномасштабной структуры цистеин–серебряного раствора.....	96
<i>Овчинников М.М., Перезовова Т.В., Хижняк С.Д., Пахомов П.М.</i> Процессы самоорганизации в водных растворах на основе цистеина, меркаптопропионовой кислоты и нитрата серебра.....	106

<u>Рапопорт Н.Я.</u> Полимерные системы направленной доставки лекарств в опухоли: какой наноноситель предпочесть.....	113
<u>Андреянова Я.В., Золотухина С.Ю., Перезовова Т.В., Хижняк С.Д., Пахомов П.М.</u> процессы самоорганизации в водном растворе L-цистеина и нитрата серебра под действием некоторых электролитов.....	120
<u>Батырбеков Е.О.</u> Полимерные биоматериалы на основе полиуретанов.....	128
<u>Адамова Л.В., Блохина А.С., Камалов И.А.</u> Взаимодействие с водой гидрогелей на основе <i>n</i> -изопропилакриламида.....	134
<u>Сударева Н.Н., Попова Е.В., Сапрыкина Н.Н.</u> Оптимизация процесса инкапсулирования. Загрузка белков в карбонатные ядра.....	139
<u>Смирнова Т.И., Барановский И.Н., Жигалова Ю.Э.</u> Изменение содержания белков в проростках льна под действием боратных комплексов на основе комплексонов, производных янтарной кислоты.....	145
<u>Серов И.В., Новоселов Н.П., Бочек А.М., Забивалова Н.М.</u> Особенности растворения целлюлозы в водном растворе гидроксида натрия с добавками мочевины и тиомочевины.....	148
<u>Тавакалян Н.Б., Сергеева С.Н., Гюльмисарян С.Г., Хечоян С.А., Восканян П.С.</u> Набухание и синерезис водоудерживающих полимеров в присутствии ионов Sr(II) и Cs(I).....	154
<u>Оленева Ю.Г., Ильяшенко Н.В., Соловьева Н.А., Валькова О.В., Иванова А.Ф., Хижняк С.Д., Пахомов П.М.</u> Изменение химического состава ряски малой под воздействием антропогенного фактора.....	157
<u>Соловьева Н. А., Оленева Ю. Г., Торопова Д. М., Иванова А.И., Хижняк С.Д., Пахомов П.М.</u> Исследование влияния промышленных загрязнений на химический состав тысячелистника обыкновенного (<i>achillea millefolium</i>) различными физико-химическими методами.....	165

3. СИНТЕЗ И ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

<u>Гойхман М.Я., Гулий Н.С., Подешво И.В., Гофман И.В., Полоцкая Г.А., Лорецян Н.Л., Смирнова В.Е., Якиманский А.В.</u> Синтез полимеров с звеньями 2,2'-бихинолила в основной цепи и металл-полимерных комплексов с одновалентной медью на их основе.....	172
<u>Некрасова Т.Н., Паутов В.Д., Ананьева Т.Д., Иманбаев Р.Т., Смыслов Р.Ю., Теньковцев А.В.</u> Релаксационные свойства звездообразных каликсарен содержащих полимеров в растворах.....	178
<u>Симонова М.А., Замышляева О.Г., Симонова А.А., Филиппов А.П., Семчиков Ю.Д.</u> Свойства гибридных линейно-дендритных блок-сополимеров линейного полиметилметакрилата со сверхразветвленным полифениленгерманом.....	182
<u>Черникова Е.В., Костина Ю.В., Баскаков А.А., Кишилов С.М., Плуталова А.В., Николаев А.Ю.</u> Сополимеры акрилонитрила: синтез в условиях обратимой передачи цепи и термическое поведение.....	188
<u>Сазанов Ю.Н., Крутов С.М., Костерева Т.А., Ипатова Е.В., Куликова Е.М.</u> Термохимическая фрагментация гидролизного лигнина.....	194
<u>Сазанов Ю.Н., Крутов С.М., Добровольская И.П., Костерева Т.А., Фёдорова Г.Н., Куликова Е.М., Сапрыкина Н.Н.</u> Карбонизация композита гидролизный лигнин – полиакрилонитрил.....	198
<u>Рахманов Б.Ф., Мухамедиев М.Г.</u> О возможности нанесения ионов Cu^{2+} на поверхности термически обработанного нитрона.....	203
<u>Федосеев М.С.</u> Новые полимерные материалы на основе эпоксидимидазольных связующих.....	207
<u>Федосеев М.С., Деятериков Д.М.</u> Теплостойкие полимерные материалы на основе самоотверждающихся эпоксидных олигомеров.....	217

<u>Державинская Л.Ф., Федосеев М.С.</u> Клеевые эпоксидные композиции на основе ароматических диаминов.....	222
<u>Внутских Ж.А., Чекрышкин Ю.С.</u> Превращения в системе хлорсодержащий фторопласт Ф-32Л(В) – гидроксид кальция.....	228
<u>Стрельников В.Н., Макарова М.А., Сеничев В.Ю., Кучин А.В., Ситников П.А.</u> Формирование морозостойких гетерогенных эластичных полиуретановых композитов, работоспособных при температурах до минус 60°С.....	232
<u>Макарова М.А., Волкова Е.Р., Внутских Ж.А., Сеничев В.Ю., Ситников П.А.</u> Морозостойкие полиэфируретаны с высокой устойчивостью к действию влаги.....	235
<u>Волкова Е.Р., Терещатов В.В., Макарова М.А., Слободинюк А.И., Сеничев В.Ю.</u> Влияние полифункционального гидроксилсодержащего олигомера на свойства полиуретанов холодного отверждения.....	238
<u>Тиунова Т.Г., Истомина Т.С., Якушев Р.М., Ощепкова Т.Е.</u> Синтез и свойства связующего на основе эпоксиэфируретана и изометилтетрагидрофталевого ангидрида.....	242
<u>Никифоров В.А., Лагушева Е.И., Панкратов Е.А.</u> Синтез фибридообразующего полигексаметилентерефталамида способом газожидкостной поликонденсации в трёхфазном пенном режиме.....	245
<u>Калабин А.Л., Удалов Е.В.</u> Оценка сил при аэродинамическом формировании волокон.....	251
<u>Бондалетов В.Г., Бондалетов О.В., Бондалетова Л.И., Петрова И.В.</u> Сравнение свойств модифицированных нефтеполимерных смол, полученных на основе различных фракций жидких продуктов пиролиза и бутилметакрилата.....	256
<u>Бекчанов Д.Ж., Мухамедиев М.Г., Каримов М.М., Рустамов М.К.</u> Сорбция ионов индия (III) из искусственных и технологических растворов фосфорсодержащим ионитом на основе поливинилхлорида.....	262
<u>Сырык Е.Н., Мышак В.Д., Грищенко В.К., Лебедев Е.В., Мужев В.В.</u> Синтез и структурные особенности реакционноспособных олигомеров на основе растительных масел.....	265
<u>Ерицян М.Л., Мирзаханян А.В., Карамян Р.А., Ерицян Л.Н.</u> О некоторых превращениях изциануратных производных карбамида.....	271
<u>Ерицян М.Л., Зулумян Н.О., Карамян Р.А., Сиреканян И.Н., Арзуманян Э.В., Енгибарян Р.Н.</u> Исследования реакции взаимодействия дициандиамида с мочевиной и ее монометильной производной.....	276
<u>Ерицян М.Л., Петросян С.М., Карамян Р.А., Ерицян Л.Н.</u> Гликолевые производные мочевины и хелатные комплексы на их основе.....	284
<u>Казарян А.Г., Зейтагян Г.М., Арутюнян Л.Р., Арутюнян Р.С.</u> Изучение комплексообразования в системе кобальт(II)—никотиновая кислота—пентадецилсульфонат натрия—вода.....	294

Компания ЗАО «НАЙТЕК Инструментс» успешно работает на российском рынке более 10 лет. Сфера нашей деятельности – поставка и сервисное обслуживание качественного научного и аналитического оборудования, а также комплектующих и расходных материалов. Мы являемся эксклюзивным дистрибьютором группы компаний **HORIBA Scientific**, мирового лидера по производству аналитического и научного оборудования, такого, как рамановские (КР) спектрометры, спектрофлуориметры, элементные анализаторы, спектрометры и масс-спектрометры тлеющего разряда, спектрометры с индуктивно-связанной плазмой, анализаторы размеров частиц, спектральные эллипсомеры, рентгено-флуоресцентные анализаторы и многое другое.

Нашими заказчиками являются ведущие российские исследовательские центры, институты РАН, ведущие государственные высшие учебные заведения: МГУ, МИСИС, ВНИИОФИ, ИОФ им. Прохорова, НИКИЭТ, СПГУ, СПГПУ, БФУ им. И. Канта, НГУ, ТПУ; органы судебно-медицинской экспертизы, ФМБА, Гохран, Гознак, Концерн «Росатом», Норильский Никель, Евраз-Холдинг, Золотодобывающая компания ПОЛЮС и многие другие.

На сегодняшний день мы представляем как хорошо знакомое оборудование, так и приборы нового поколения:

Рамановский (КР) спектрометр
HORIBA LabRam HR Evolution – новая версия самого популярного в России прибора научного класса.

Современное программное обеспечение LabSpec 6 позволяет настроить систему под любую задачу пользователя. Интегрированный конфокальный микроскоп регистрирует спектры с высоким пространственным разрешением. При необходимости интегрируется с атомно-силовым микроскопом (TERS).



Рамановский (КР) инновационный спектрометр
HORIBA XploRa – легкий и удобный в эксплуатации прибор; позволяет быстро получить высококачественные результаты, даже если пользователь ранее не работал с Рамановскими (КР) спектрометрами.

Основные функции, включая смену лазеров и картографирование, автоматизированы.

Рамановский (КР) спектрометр HORIBA T64000 – уникальный исследовательский прибор, пользующийся заслуженным уважением российских научных специалистов.

Сочетает высочайшее спектральное разрешение с возможностью получения спектра вплотную к линии возбуждения. Модульная система позволяет быстро оптимизировать прибор для решения широкого круга задач при проведении инновационных исследований.



Рамановский порт
RIGAKU Xantus 785/1064 – уникальный прибор, который за счет применения двух лазеров разных длин волн позволяет решить проблемы флуоресценции объекта.

Контактная информация:

область, г. Долгопрудный, ул. Дирижабельная, 15а
т/ф. (495) 661-06-81, e-mail: nytek@nytek.ru, www.nytek.ru