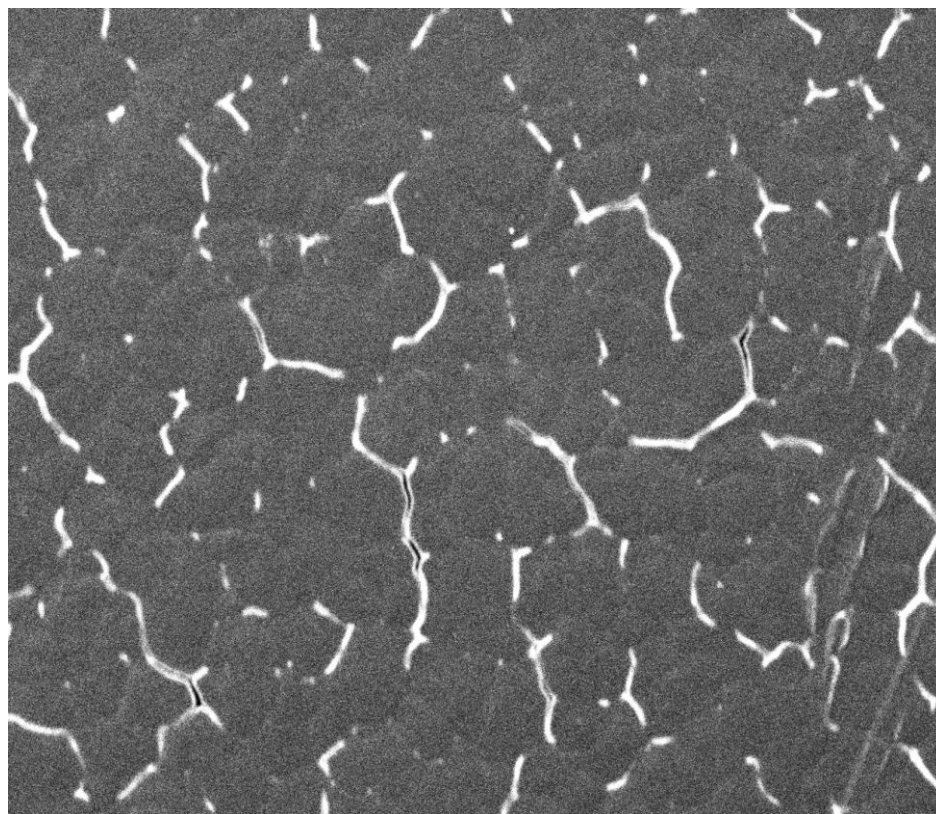


*ISSN 19979-7271*

# **ФИЗИКО-ХИМИЯ ПОЛИМЕРОВ**

*синтез, свойства и применение*

**Выпуск 21**



**Тверь 2015**

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

# **ФИЗИКО-ХИМИЯ ПОЛИМЕРОВ**

## **СИНТЕЗ, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ**

*Сборник научных трудов*

**ВЫПУСК 21**

**Тверь 2015**

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), доктор техн. наук М.С. Федосеев

**Физико-химия полимеров: синтез, свойства и применение:** сб. науч. тр. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2015. Вып. 21. –297 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 № 15-03-20063а).*

УДК 541.69:539

**ISBN 978-5-7609-0576-5**

**ББК**

**ISSN 19979-7271**

©Тверской государственный  
университет, 2015

# І. СТРУКТУРНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ И СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ

УДК 541.64:539(199+2)

УДК 541.64: 539(199+2)+548.0:535

В.А. Рыжов, В.В. Жиженков, И.А. Горшкова

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

## ИЗУЧЕНИЕ ОРИЕНТАЦИОННОГО СОСТОЯНИЯ ПОЛНОСТЬЮ АРОМАТИЧЕСКОГО ТЕРМОТРОПНОГО ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО СОПОЛИМЕРА

*Методом поляризационной длинноволновой ИК-спектроскопии проведено сравнительное исследование спектров гранул и волокон термо- тропного полностью ароматизированного жидкокристаллического сополимера Vectra A 950. Показано, что параметр ориентационного порядка в исследованных образцах во многом определяется локальной динамикой полимерных цепей, такой, как либрационное движение ароматических групп-мезогенов.*

В настоящее время широко изучаемыми с академической и технической точки зрения материалами являются жидкокристаллические (ЖК) полимеры. Структура этих соединений обеспечивает высокую анизотропию электрических и оптических свойств и возможность управлять ими, а молекулярное строение позволяет получать на их основе волокна и пленки для современной высокотехнологичной индустрии.

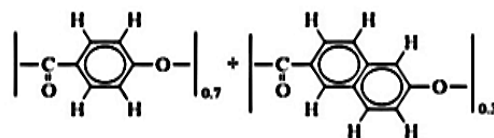
Надежное определение параметра ориентационного порядка, характеризующего анизотропию ЖК полимеров является весьма актуальной задачей. К определению этого важнейшего параметра привлечены ЯМР, флюоресценция, Раман- и ИК-спектроскопия. Однако круг затронутых этими исследованиями ЖК полимеров весьма ограничен. Сюда входят в основном ЖК полиэфиры, содержащие гибкие фрагменты (развязки) в скелете макромолекулы, тогда как представляющие особый интерес из-за высокой термостойкости и модуля упругости жесткоцепные полимеры с ароматическими мезогенами в основной цепи изучены явно недостаточно [1;2].

Насколько мы знаем, в спектральных исследованиях для определения ориентационного порядка в ЖК полимерах совсем не используется тера-герцовый диапазон ( $\nu < 400\text{cm}^{-1}$ ), в котором один из главных механизмов, лежащих в основе формирования спектров поглощения, носит ярко выраженный межмолекулярный характер. Вместе с тем сам факт существования жидкокристаллического состояния обусловлен именно силами межмолекулярного взаимодействия [3]. Кроме того, изучение низко-частотных спектров ЖК

полимеров важно с точки зрения более глубокого понимания природы этих спектров (промежуточных между сильно различающимися спектрами кристаллов и жидкостей), которая до сих пор остается не вполне выясненной. В данной работе нас интересовала возможность оценки различия в параметрах ориентационного порядка свежевытянутых нитей ЖК полимера и его гранул по низкочастотным ИК–спектрам.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования служил ЖК сополимер промышленной марки «Vectra A 950», имеющий формулу и содержащий 70 mol. % фрагментов 4-гидрокси-бензойной кислоты и 30 mol. % 6-гидрокси-2-нафтойной кислоты.



Гранулы сополимера были получены

формованием исходного материала фирмы Hoechst–Celanese corp. Его волокна изготовлены на лабораторной установке ФТИ по методике [4]. Главной особенностью ЖК полимера «Vectra A 950» является то, что он имеет в главной цепи две мезогенные группы, которые не разделены гибкими развязками. Это придает макромолекулам сополимера жесткость и значительно ограничивает молекулярную подвижность основных цепей [5].

Для оценки параметра ориентационного порядка сополимера  $S = (3\langle \cos^2 \Theta \rangle - 1)/2$ , где  $\Theta$  – угол между осью молекулы и осью волокна, использовалась формула  $S = (R-1)(R_0+2)/(R+2)(R_0-1)$  [6], где  $R$  – дихроичное отношение,  $R_0 = 2\text{ctg}^2 \psi$ , а  $\psi$  – угол между моментом перехода и молекулярной осью цепи, параллельной в этом случае направлению вытяжки. Угол  $\psi$  для основных составляющих Vectra A 950- бензольных колец и связей С-О-С точно не известен, но в первом приближении может быть взят равным  $0^\circ$  [7] и тогда  $S = (R-1)/(R+2)$ . Дихроичное отношение  $R = A_{\parallel}/A_{\perp}$ , где  $A_{\parallel} = \ln(1/T_{\parallel})$ ,  $A_{\perp} = \ln(1/T_{\perp})$ , а  $T_{\parallel}$  и  $T_{\perp}$  – пропускание поляризованной ИК–радиации с электрическим вектором (E), параллельным и перпендикулярным направлению вытяжки (C) (и щели прибора).

Измерение спектра пропускания образцов Vectra A950 проводилось на двух приборах: в средней ИК–области  $4000\text{--}400\text{см}^{-1}$  на спектрофотометре «Perkin-Elmer 577» с разрешением  $2\text{--}4\text{см}^{-1}$ , в дальней от  $400$  до  $20\text{см}^{-1}$  на спектрометре «Hitachi FIS21» с разрешением  $1\text{--}2\text{см}^{-1}$ . В первом случае поляризаторами служили пленочные поляризаторы на подложке из фторопласта для области  $4000\text{--}1150\text{см}^{-1}$  и полиэтилена для области  $1150\text{--}400\text{см}^{-1}$ ; во втором поляризация излучения осуществлялась с помощью полиэтиленовой реплики дифракционной

решетки с 1200 шт/мм. Спектры гранул получали на образцах, изготовленных в виде таблеток из весовой смеси 1:100 гранул с ПЭ. Для получения спектров волокон нити образца укладывались параллельно длинной стороне рамки размером 20x12 мм.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

ИК–спектры гранул и нитей Vectra A 950 в области 4000–400 $\text{cm}^{-1}$  представлены на рис.1. Отнесение полос в этих спектрах сделано в работах [2,8]. Спектры среднего ИК–диапазона (в том числе и поляризационные) этих систем оказались практически одинаковыми, видимо, потому, что короткодействующие внутримолекулярные силы в нитях существенно не отличаются от таковых в гранулах.

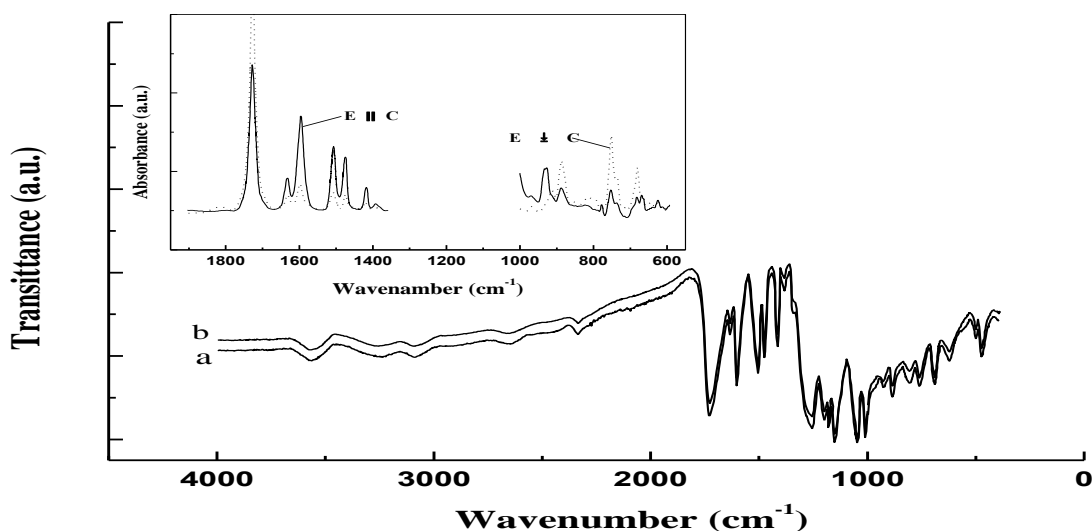


Рис.1. ИК–спектр «Vectra A 950». Гранулы–а, нити–b. Для наглядности спектр нитей смещен по ординате. Врезка – поляризационные спектры поглощения Vectra A 950.

Зарегистрированные длинноволновые ИК–спектры гранул и нитей «Vectra A 950» в области 400–20 $\text{cm}^{-1}$  представлены на рис. 2.

Литературных данных по идентификации полос в ДИК–спектре «Vectra A950», по-видимому, нет. Имеются лишь данные, касающиеся низкочастотного поглощения в низкомолекулярных ЖК, но и они достаточно разрознены и относятся в основном к низкомолекулярным нематикам типа МБА (4-метокси- бензилиден-4-бутиланилин) с бензольными кольцами в качестве мезогенов и алкильными группами в качестве развязок [9]. Сведения о поляризационных ДИК–спектрах поглощения каких-либо ЖК полимеров практически отсутствуют.

Для идентификации полос поглощения в ДИК–спектре «Vectra A 950» были использованы экспериментальные и расчетные литературные данные по длинноволновым спектрам гидроксидной кислоты [10] и гидроксинафтойной кислоты [11], входящими в состав этого сополимера.

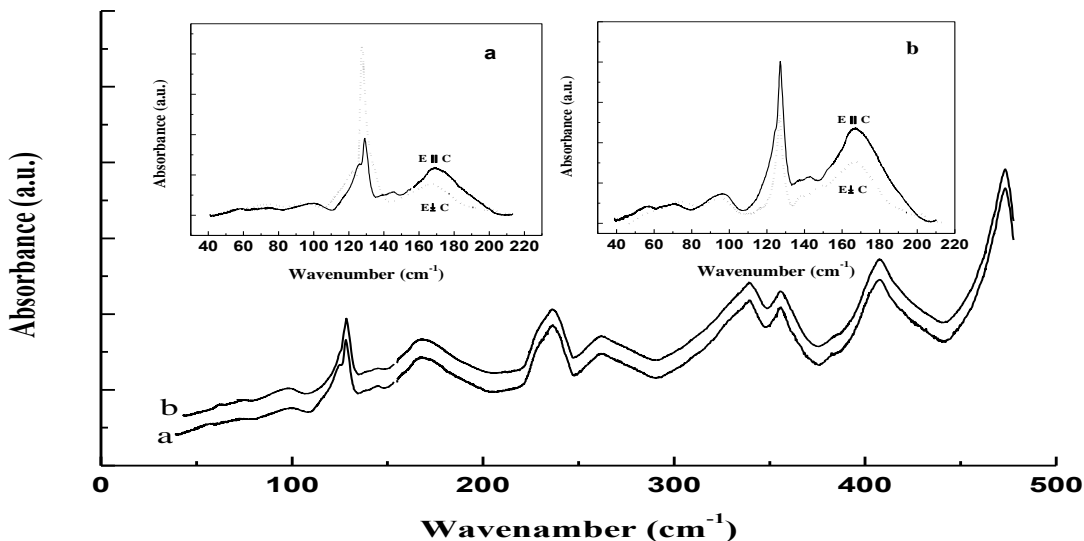


Рис. 2. Длинноволновые ИК–спектры «Vectra A 950». Спектр нитей смещен по ординате. Врезка: поляризационные спектры поглощения «Vectra A950» гранулы (a), нити (b).

Проведенное на основании этих величин предварительное отнесение полос, а также их дихроичное отношение, полученное из наших поляризационных измерений на нитях и гранулах «Vectra A 950», представлены в таблице.

Из сравнения дихроичных отношений полос поглощения в ДИК–спектрах гранул ( $R_G$ ) и в спектрах волокон ( $R_F$ ) видно, что величины  $R_G$  и  $R_F$  не сильно отличаются друг от друга, за исключением трех самых низкочастотных полос, характеризующих крутильные колебания (либрации) мезогенов (бензольных и нафталиновых колец сополимера). Особенно разнятся величины  $R_G$  и  $R_F$  (и параметры ориентационного порядка), полученные для полосы поглощения при  $127\text{ см}^{-1}$ , которая здесь рассматривается как поглощение по механизму Поли. Напомним, что о «поглощении Поли» принято говорить в рамках наиболее распространенной и применяемой в настоящее время для интерпретации низкочастотного спектра конденсированной среды концепции [12], в основу которой положено представление о либрирующих молекулах (здесь – мезогенах), находящихся в поле межмолекулярных сил.

В данном случае, кроме того, учтено то, что в формировании низкочастотного спектра могут принимать участие полярные фрагменты ЖК полимера, способные совершать торсионные движения [13], а также другие возможные внутримолекулярные переориентации.

Речь идет о вкладе в интенсивность и контур полосы поглощения при  $127\text{ см}^{-1}$  колебаний группы COO, связывающей мезогены и способствующей конформационной подвижности полимерных цепей. Эти внутримолекулярные колебания, как ожидается, имеют место в области

Спектральные характеристики ДИК-спектров поглощения ЖКП «Vectra A 950».

Vibrational modes Vectra A950 (cm-1)	Approximate Description	R <sub>G</sub>	R <sub>F</sub>
69	N- ring libration	0.75	0.95
96	B- ring libration	0.95	1.15
127	Poley absorption + COO torsion	0.45	1.55
143	v 10b B- ring	1.65	1.55
169	`Batterfly` N- ring	1.50	1.55
235	CCC def.	1.42	1.33
262	COC torsion	1.55	1.43
338	v B <sub>1u</sub> N- ring	1.55	1.43
355	`Envelope flap` N-ring	1.65	1.55
407	v 16a B-ring	1.20	1.25
475	N-ring def. (B <sub>3u</sub> )	1.25	1.33

Symbols: F-fibers; G-granules; N-naphthalene; B-benzene; def.- deformation

100÷150 см<sup>-1</sup>, тогда как «поглощение Поли» в спектрах жидкостей и полимеров обычно проявляется на частотах 10÷100 см<sup>-1</sup>, да и качественная оценка частоты поглощения Поли для «Vectra A950» по обычной схеме [11] дает значение  $\nu_{\text{либр}} = 65 \text{ см}^{-1}$ . Это обстоятельство, поскольку интенсивность полосы при 127 см<sup>-1</sup> довольно значительна, приводит авторов, изучавших ДИК-спектры мезоморфных веществ [9;14], к заключению о специфике либрационного движения в ЖК.

Вопрос о разделении вкладов различных механизмов в ДИК-спектр поглощения ЖК остается пока открытым. Для решения этой задачи необходимо изучение более широкого ряда ЖК полимеров. Это предполагается сделать в дальнейшем.

Такое подробное обсуждение отнесения поглощения при 127 см<sup>-1</sup> в ДИК-спектре «Vectra A 950» понадобилось потому, что именно эта полоса оказалась наиболее чувствительной к ориентационному упорядочению сополимера. Дихроичные отношения большинства полос ДИК-спектра (см. таблицу) и полос в средней ИК-области (см. рис. 1) для гранул и волокон примерно одинаковы  $R_G \approx R_F$ , а если и отличаются, то незначительно – в пределах погрешности измерений.



Например, дихроичное отношение полосы валентного колебания карбонильной группы при  $1727\text{ см}^{-1}$  спектра гранул  $R_G = 0.85$ , а в спектре волокон  $R_F = 1.3$ , тогда как аналогичные величины для полосы при  $127\text{ см}^{-1}$  в ДИК-спектре различаются в несколько раз:  $R_G = 0.45$  и  $R_F = 1.55$ .

В итоге параметры ориентационного порядка, полученные по полосе валентных колебаний для гранул и волокон, близки к нулю, что не позволяет отличить параметр ориентационного порядка в гранулах «Vectra A 950» от такого же в его волокнах. Тогда как параметры ориентационного порядка, полученные по полосе торсионных колебаний при  $127\text{ см}^{-1}$  для гранул и волокон, различны. Их значения  $S_G = -0.22$ ,  $S_F = 0.15$ , что определенно свидетельствует о большей ориентации цепей в волокнах, чем в гранулах. Последнее подтверждает дублетный контур полосы Поли в спектре гранул Vectra A 950.

Представленные данные позволяют утверждать, что ориентационное состояние полностью ароматического термотропного ЖК сополимера «Vectra A 950» во многом определяется локальной динамикой полимерной цепи, такой, как либрационное движение её ароматических мезогенов.

Результаты этой работы показывают эффективность использования низкочастотного ИК-диапазона для проведения спектроскопической оценки параметров порядка, отражающих свойства межмолекулярных взаимодействий в ориентированной жидкокристаллической среде.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Savitsky A.V., Gorshkova I.A. and Kober K. // J. Macromol. Sci. B. 1998. V. 37. P. 119.
2. Wiberg G., Hillborg H., Gedde U.W. // Polym. Eng. Sci. 1998. V. 38. P. 1278.
3. De Gennes P.G. // J. Chem. Phys. 1971. V. 55. P. 572.
4. Савицкий А.В., Билибин А.Ю., Горшкова И.А. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. С. 143.
5. Егоров Е.А., Жиженков В.В. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. С. 1119.
6. Sauer O. // J. Polym. Sci.: Polym. Symp. 1971. V. 2. P. 69.
7. Абдуллин С.Н., Фурер В.Л., Билибин А.Ю. // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32. С. 701.
8. Tai-Shung Chung and Xing Jin. // Polym. Eng. Sci. 2000. V. 40. P. 841.
9. Evans M., Davies M., Larkin I. // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2. 1973. V. 69. P. 1011.
10. Takahashi M., Kawazoe Y., Ishikawa Y., Ito H. // Chem. Phys. Lett. 2009. V. 479. P. 211.
11. Ponceca S., Estacio E., Murakami H., Sarukura N., Pobre R., Tominaga K., Nishizawa J. et al. // J. Phys.: Conference Ser. 2008. V. 112. P. 042073.
12. Bershtein V.A., Ryzhov V.A. // Adv. Polym. Sci. 1994. V. 114. P. 43.
13. Егоров Е.А., Жиженков В.В., Горшкова И.А., Савицкий А.В. // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. С. 1312.
14. Simova P., Kirov N. // Spectr. Lett. 1974. V. 7. P. 55.

В. Л. Фурер<sup>1</sup>, А.Е. Вандюков<sup>2</sup>, J.-P. Majoral<sup>3</sup>, А.-М. Caminade<sup>3</sup>,  
В.И. Коваленко<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Казанский государственный архитектурно-строительный университет, г. Казань

<sup>2</sup>Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова

<sup>3</sup>Laboratoire de Chimie de Coordination, CNRS, France

## КОЛЕБАТЕЛЬНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ ДЕНДРИМЕРОВ С ЦИКЛОТРИФОСФАЗЕНОВЫМ ЯДРОМ И ОКСИБЕНЗАЛЬДЕГИДНЫМИ КОНЦЕВЫМИ ГРУППАМИ

*Зарегистрированы и проанализированы ИК– и КР– спектры серии из 4 поколений фосфорсодержащих дендримеров, построенных из циклотрифосфазенового ядра с концевыми альдегидными группами. Спектральная картина определяется отношением  $T_n/R_n$  ( $T_n$  – число концевых групп,  $R_n$  – число повторяющихся звеньев) и становится неизменной, когда номер поколения выше 3. Выявлены полосы, отнесенные к колебаниям ядра, повторяющихся звеньев и концевых групп дендримеров. Достаточно жесткие повторяющиеся звенья с малой конформационной гибкостью определяют совершенную микроструктуру фосфорсодержащих дендримеров. ИК– и КР– спектроскопии позволяют получать детальную информацию о структуре технологических материалов.*

Дендримеры – это высокоразветвленные монодисперсные соединения [1;2]. Структурные компоненты дендримеров а именно внутреннее ядро, повторяющиеся разветвленные звенья и функциональные концевые группы, можно варьировать [1;2]. Точный контроль размеров, формы и свойств дендримеров может быть достигнут [1;2]. Для лучшего понимания вклада каждой компоненты желательно провести исследования структуры дендримеров хорошо известными физическими методами, такими, как ИК– и КР– спектроскопия.

В данной работе представлена информация, которая может быть получена из экспериментальных ИК– и КР–спектров фосфорсодержащих дендримеров, построенных из циклотрифосфазенового ядра. Мы опирались на спектральные данные по четырем поколениям фосфорсодержащих дендримеров с концевыми оксидбензальдегидными группами  $G'_{ci}$ . Циклотрифосфазены используются в качестве ядер дендримеров, поскольку они ведут к увеличению числа концевых групп для одинакового номера поколения по сравнению с трифункциональным ядром [3]. Другая интересная характеристика использования циклотри-фосфазеновых ядер это то, что они дают более изотропные соединения даже для малых поколений. Эти дендримеры имеют сферическую архитектуру и оптимально занимают пространство по сравнению с конической архитектурой дендримеров с

трифункциональным ядром [3]. Более того, они легче, чем трифункциональные ядра, индуцируют появление внутренних полостей вблизи ядра.

ИК– и КР–спектры фосфорсодержащих дендримеров были интерпретированы на основе квантово-химических расчетов нормальных колебаний и интенсивностей полос методом функционала плотности (ФП). 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 были описаны в [3]. Молекулы были построены из тиофосфорильного  $S=P(-O-)_3$   $G'_i$  и гексафункционального циклотрифосфазенового  $(NP)_3$   $G'_{ci}$  ядер, бифункциональных повторяющихся звеньев  $-O-C_6H_4-CH=N-N(CH_3)-P(S)<$ , концевыми группами были 4-оксибензальдегидные фрагменты  $-O-C_6H_4-CHO$  (рис. 1). Изученные дендримеры представляют собой аморфные соединения.

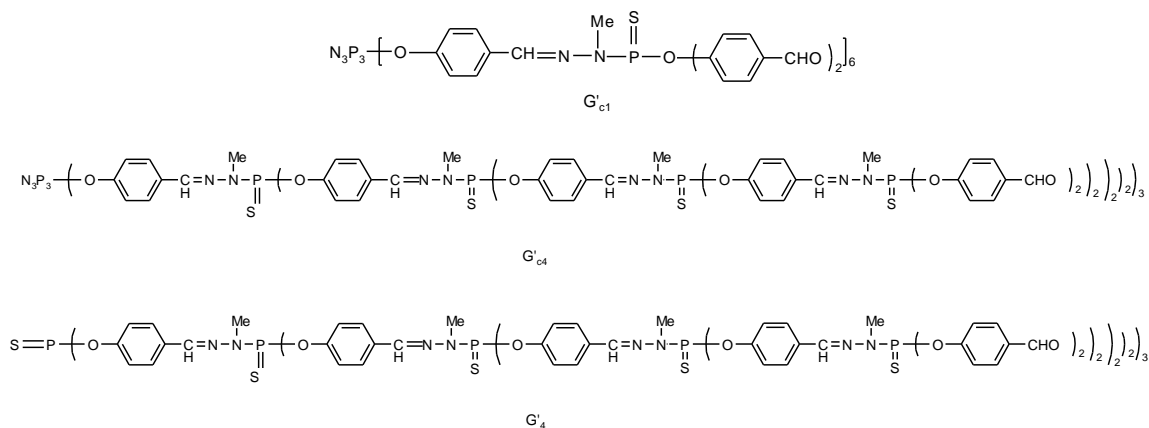


Рис.1. Структура  $G'_{c1}$ ,  $G'_{c4}$  и  $G'_4$  молекул.

ИК–спектры в области  $4000-400\text{ см}^{-1}$  получены на спектрометре «Vector 22 Bruker» с оптическим разрешением  $4\text{ см}^{-1}$  и накоплением 64 сканов (рис.2 и рис.3). Образцы для регистрации ИК спектров приготавливали в виде таблеток с KBr (растирались в ступке, а затем прессовались под давлением  $120\text{ кг/см}^2$ ).

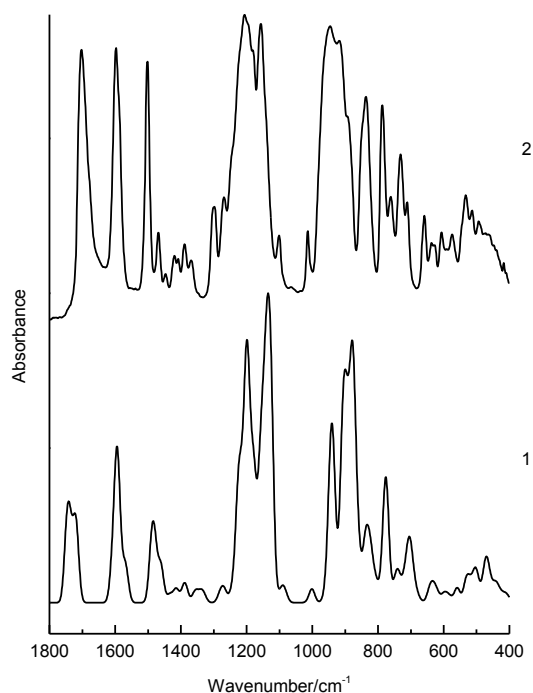


Рис. 2. Теоретический (1) и экспериментальный (2) ИК спектры  $G'_{cl}$ .

Спектры КР в области  $3500\text{--}10\text{ см}^{-1}$  возбуждались линией  $1064\text{ нм}$  лазера Nd: YAG с мощностью на образце  $300\text{ мВт}$  и регистрировались «FRA106/S Bruker FT-Raman» модулем с разрешением  $4\text{ см}^{-1}$  (рис. 4). Расчеты ИК спектров дендримера  $G'_{cl}$  выполнялись с использованием функционала PBE, трехэкспоненциального базиса с двумя поляризационными функциями TZ2P и программы «ПРИРОДА» [4].

Полная оптимизация дает конформер  $G'_{cl}$  с слегка неплоским циклотрифосфазеновым кольцом. Из расчетов методом ФП следует, что каждый рукав  $\text{--O--C}_6\text{H}_4\text{--CH=N--N(CH}_3\text{)--P(S)<$  плоский. Оксibenзальдегидные группы, присоединенные к разным рукавам, показывают заметные отклонения от симметричной организации относительно локальных плоскостей повторяющихся звеньев.

Форма молекул дендримера может быть охарактеризована отношениями главных величин тензора момента инерции  $I_1/I_3$  и  $I_2/I_3$ . Для изученных дендримеров рассчитанные величины отношений  $I_1/I_3$  и  $I_2/I_3$  главных значений тензора момента инерции равны  $0,611$  и  $0,743$  ( $G'_{cl}$ ),  $0,615$  и  $0,617$  ( $G'_l$ ). Следовательно, молекулы  $G'_{cl}$  и  $G'_l$  имеют высокоасимметричную форму и обладают открытой структурой, которая определяет их способность к самоупорядочению в различные иерархические структуры.

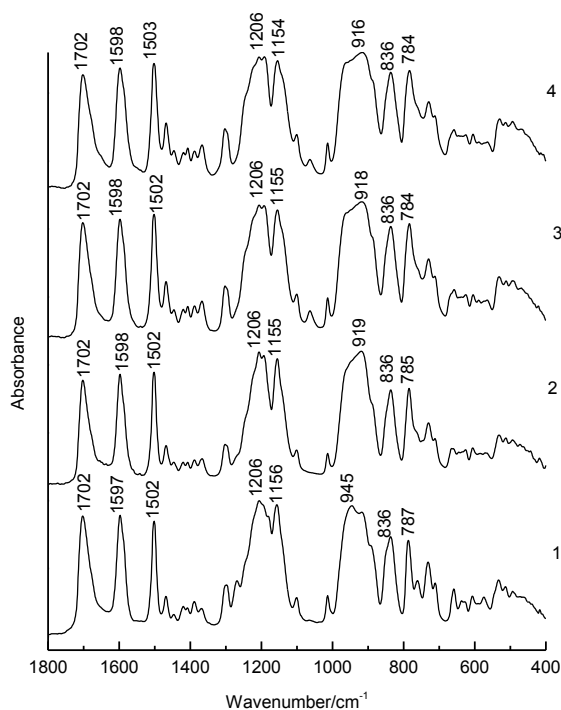


Рис. 3. Экспериментальные ИК спектры  $G'_{c1}$  (1),  $G'_{c2}$  (2),  $G'_{c3}$  (3) и  $G'_{c4}$  (4).

Определяющим фактором в системах гость–хозяин являются электростатические взаимодействия. Для оценки взаимодействий между дендримерами и различными активными веществами, такими, как лекарства, пестициды, парфюм и т.д., мы рассчитали пространственное распределение электронной плотности для ядра и концевых групп. Из наших расчетов следует, что изученный дендример  $G'_{c1}$  включает полярные связи P–N в циклотрифосфазеновом ядре с зарядами Хиршфельда (в а.е.) на атомах N (–0,29) и P (0,43). Атомы кислорода концевых групп также имеют отрицательные заряды –0,06 (C–O связь) и –0,21 (C=O связь). Другие атомы  $G'_{c1}$  имеют заряды меньше 0,1.

Дипольные моменты могут быть использованы для характеристики структуры дендримеров. Недавно было показано, что экспериментальные дипольные моменты дендримеров, построенных из тиофосфорильного ядра, увеличиваются от 8,43 D ( $G'_1$ ) до 258 D ( $G'_{10}$ ), это – самые высокие величины дипольных моментов дендритных структур сообщенные до сих пор. Рассчитанный в газовой фазе дипольный момент 8,08 D для  $G'_{c1}$  соизмерим с теоретическим значением 7,22 D для  $G'_1$ . Итак молекула  $G'_{c1}$  с архитектурой выпуклой линзы имеет существенный дипольный момент.

Для больших молекул предсказание частот и интенсивностей полос из квантово-химических расчетов в области ниже 1800  $\text{cm}^{-1}$  особенно важно. Экспериментальные ИК спектры  $G'_{c1}$  вместе с рассчитанной кривой поглощения представлены на рис. 2.

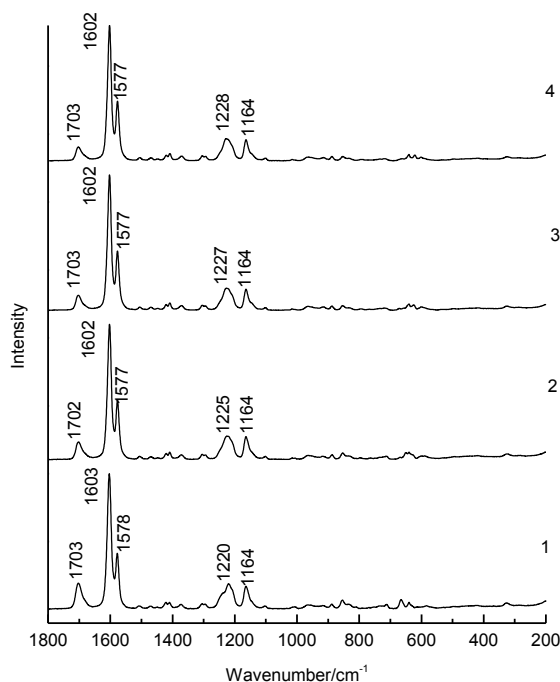


Рис. 4. Экспериментальные спектры КР  $G'_{c1}$  (1),  $G'_{c2}$  (2),  $G'_{c3}$  (3) и  $G'_{c4}$  (4).

Сильная полоса  $1702\text{ см}^{-1}$  в ИК– и КР–спектрах  $G'_{c1}$  отнесена к  $\text{C}=\text{O}$  валентным колебаниям. Очень интенсивная полоса в ИК– и КР–спектрах  $1597\text{ см}^{-1}$  относится к  $(\text{C}=\text{C})_{\text{ар}}$  валентным колебаниям. Линия средней интенсивности в спектре КР  $1578\text{ см}^{-1}$  может быть отнесена к  $\text{C}=\text{N}$  валентным колебаниям гидразонового фрагмента. Сильная полоса  $1502\text{ см}^{-1}$  наблюдается в экспериментальном ИК–спектре  $G'_{c1}$  и отнесена к  $\text{CCH}$  деформации, смешанной с  $(\text{C}=\text{C})_{\text{ар}}$  растяжением. Слабая полоса  $1469\text{ см}^{-1}$  в колебательных спектрах  $G'_{c1}$  относится к симметричным деформационным колебаниям  $\text{CH}_3$  групп. Слабая полоса  $1447\text{ см}^{-1}$  в ИК– и КР–спектрах  $G'_{c1}$  связана с антисимметричными деформационными колебаниями  $\text{CH}_3$  групп. Слабая полоса  $1368\text{ см}^{-1}$  вызвана  $\text{NCH}$  и  $\text{HCH}$  деформациями, смешанными с  $(\text{C}=\text{C})_{\text{ар}}$  растяжением. Слабые полосы  $1302, 1298\text{ см}^{-1}$  связаны с  $\text{CCH}$  деформационными колебаниями.

Полоса средней интенсивности  $1269\text{ см}^{-1}$  вызвана  $\text{PN}$  и  $\text{CO}$  валентными колебаниями. Очень сильные и сложные полосы в экспериментальном ИК–спектре  $G'_{c1}$   $1206, 1198, 1180\text{ см}^{-1}$  приписаны к  $\text{CO}, \text{PN}$  растяжению и  $\text{CCH}$  деформации.

Интенсивная полоса  $1156\text{ см}^{-1}$  относится к  $\text{CCH}$  деформации, к  $\text{CO}$  и  $(\text{C}=\text{C})_{\text{ар}}$  растяжениям. Довольно слабые полосы  $1101, 1014\text{ см}^{-1}$  вызваны  $\text{CCH}$  деформацией и  $(\text{C}=\text{C})_{\text{ар}}$  растяжением.

Очень интенсивная полоса  $945\text{ см}^{-1}$  и полосы средней интенсивности  $918, 893\text{ см}^{-1}$  отнесены к  $\text{PO}$  и  $\text{PN}$  растяжениям. Полоса средней интенсивности  $787\text{ см}^{-1}$  относится к внеплоскому деформационному колебанию связи  $\text{CH}$ . Полоса  $731\text{ см}^{-1}$  вызвана  $\text{PO}, \text{PN}$  и  $\text{CN}$  растяжениями.

Слабая полоса  $712\text{ см}^{-1}$  связана с крутильными колебаниями вокруг связи СС и внеплоскими деформационными колебаниями связей СН. Полоса средней интенсивности  $659\text{ см}^{-1}$  отнесена к Р=S растяжению и ССС деформационным колебаниям. Полосы  $637$ ,  $628$ ,  $607$ ,  $575\text{ см}^{-1}$  соответ-ствуют РОС и ССС деформационным колебаниям.

Итак, ядро  $(\text{NP})_3$  обнаруживает себя с помощью полосы  $1269\text{ см}^{-1}$  в ИК–спектре  $G'_{c1}$ , отнесенной к РN растяжению. Посторояющиеся звенья показывают полосы  $1597$ ,  $1502\text{ см}^{-1}$  растяжения связей  $(\text{C}=\text{C})_{\text{ар}}$  и полосу  $1578\text{ см}^{-1}$ , отнесенную к валентным колебаниям связей С=N. Сильная полоса  $1702\text{ см}^{-1}$  в ИК–спектре относится к С=О валентным колебаниям бензальдегидной группы.

Характерной чертой изученных ИК– и КР–спектров поколений является то, что они очень похожи друг на друга (рис. 3 и 4). Частоты и интенсивности полос показывают очень малые изменения для первых трех поколений, а затем достигают насыщения.

Итак, методами ИК– и КР–спектроскопии исследована микроструктура фосфорсодержащих дендримеров, с циклотрифосфазе-новым ядром и оксибензальдегидными концевыми группами. Их спектральная картина зависит от отношения числа концевых групп и повторяющихся звеньев. Сравнение интенсивностей полос в ИК– и КР–спектрах поколений  $G'_{c1}$ - $G'_{c4}$  обнаруживает их довольно быстрое насыщение и отражает высокую степень однородности молекул дендримеров. Достаточно жесткие повторяющиеся звенья с малой конформационной гибкостью определяют совершенную микроструктуру изученных фосфорсодержащих дендримеров.

Интенсивности большинства заметных полос в ИК–спектре  $G'_{c1}$  воспроизводятся нашими расчетами в широком диапазоне частот. Итак, используемый метод ФП позволяет рассчитать структуру и заряды на атомах и воспроизвести экспериментальный ИК–спектр фосфор-содержащего дендримера.

## 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. Caminade A.M., Majoral J.P./ Phosphazenes: a worldwide insight, M. Gleria, R. de Jaeger, /Eds. NOVA Science Publishers. New-York, 2004. Chapter 30, 713 P.
4. Лайков Д.Н., Устынюк Ю.А. //Известия РАН, сер. хим. 2005. Т 4. С. 821.

## ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ДАЛЬНЕЙ ИК СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ АНАЛИЗА МОРФОЛОГИИ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ

*Методами дальней ИК спектроскопии и оптической микроскопии исследованы пленки различных полимерных композитов на основе поливинилового спирта (ПВС), наполненного жидкими кристаллами и углеродными нанотрубками. Доказана применимость спектроскопического подхода для характеристики рассеивающих частиц в композите в дальнем ИК диапазоне длин волн. Получено распределение частиц наполнителя по размерам для исследуемых полимерных композитов.*

В настоящее время одним из приоритетных направлений научных исследований является создание конструкционных и функциональных полимерных материалов. Свойства новых материалов зависят от их строения на различных уровнях структурной организации (нано, микро и макро). В связи с этим чрезвычайно актуальной проблемой является характеристика строения полимерных материалов с помощью прямых физических методов. Известны экспериментальные методы оценки концентрации, размера и распределений по размерам рассеивающих частиц в полимерных материалах [1]. Существует тенденция к применению неразрушающих методов физического анализа, таких, как ЯМР спектроскопия [2;3], эллипсометрия [4], обратное резерфордское рассеяние [5], спектроскопия позитронной аннигиляции для оценки нанопористости [6], спектроскопия комбинационного рассеяния света [7] и др. Однако некоторые методы являются весьма дорогими, и, следовательно, достаточно редкими для рутинных измерений. Наиболее распространенные методы анализа «мутных сред» – визуальные методы микроскопии (оптическая, электронная, атомно-силовая) и методы рассеяния электромагнитного излучения в рентгеновском (малоугловое рентгеновское рассеяние) и оптическом диапазонах. Для характеристики строения полимерных «мутных сред» (например, наполненные композиционные материалы) особенно внутри полимерной матрицы явно недостаточно доступных и эффективных экспериментальных методов анализа. Поэтому дальнейшая разработка нового спектроскопического подхода, основанного на анализе рассеянного света от частиц наполнителя, является актуальной и своевременной задачей, имеющей важное фундаментальное и прикладное значение.



Развитый и предложенный ранее [8–11] спектроскопический метод оценки среднего размера рассеивающих частиц (поры, частицы наполнителя), их распределения по размерам внутри полимерной матрицы применялся только в среднем ИК и УФ диапазоне. Для того чтобы исследовать полимерные композиты с размером частиц более 25 мкм ( $400\text{ см}^{-1}$ ), необходимо в соответствии с разработанной методикой исследовать образцы с помощью длинноволнового ИК излучения. Цель нашей работы – применение метода дальней ИК спектроскопии к исследованию образцов полимерных композитов и смесей с размерами рассеивающих частиц свыше 20 мкм.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе были исследованы полимерные композиты с матрицей из ПВХ и различными наполнителями: 4-циано-4-пентилбифенил (5СВ) и *n*-нонилоксибензойная кислота, представляющие жидкие кристаллы, и углеродные нанотрубки (УНТ). Композиты получали из 5% водного раствора ПВХ путем перемешивания с наполнителем. Образец №1 готовили простым перемешиванием углеродных нанотрубок с 5% раствором ПВХ; так как УНТ по своей природе гидрофобны, в водном растворе полимера они собираются в довольно крупные агрегаты. Для образца №2 *n*-нонилоксибензойная кислота добавлялась в горячий 5% водный раствор ПВХ, а затем по мере остывания она кристаллизовалась в полимерной матрице. Образцы с наполнителем 5СВ готовили двумя путями: образец №3 – встряхивание раствора полимера и наполнителя 5СВ, образец №4 – перемешивание с помощью ультразвука. Толщина образцов составляла ~20-30 мкм. Показатели преломления полимерной матрицы и наполнителей представлены в таблице.

Состав композитов на основе полимеров с различным коэффициентом преломления [12] и наполнителей разной природы

Полимер	Отношения коэффициентов преломления полимерной матрицы и наполнителя		
	5СВ	УНТ	<i>n</i> -нонилоксибензойная кислота
ПВХ	1,25/1,57	1,25/1,00	1,25/1,51

Размер частиц рассчитывался с помощью методики, описанной в работе [11] и перенесенной на дальний ИК диапазон.

ИК спектры пленок записывали на Фурье-ИК спектрометре «Vertex 70», фирмы «Bruker» в среднем  $7000\text{--}400\text{ см}^{-1}$  и дальнем ИК диапазонах  $660\text{--}10\text{ см}^{-1}$ . Для того чтобы записать спектры в дальней ИК области, расширяли диапазон записи спектров спектрометра «Vertex 70» с

помощью светоделиителя Mylar® и детектора DTGS. Полученные спектры обрабатывали с помощью программы Opus и Origin. Состояние наполнителя на поверхности пленки изучали с помощью оптического микроскопа «Hyperion 1000» («Bruker»). Анализ микроскопических снимков с целью получения распределения частиц в объеме полимерного материала и на поверхности пленки осуществляли с помощью программы «Image Pro».

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 *а,б* представлены спектры исследуемых образцов в среднем и дальнем ИК диапазонах. Как можно рассмотреть на рис. 1 *а* рассеяние в спектре смещено в сторону больших длин волн, а в диапазоне от 7000 до 1000  $\text{см}^{-1}$  наблюдается лишь снижение светопропускания в образце.

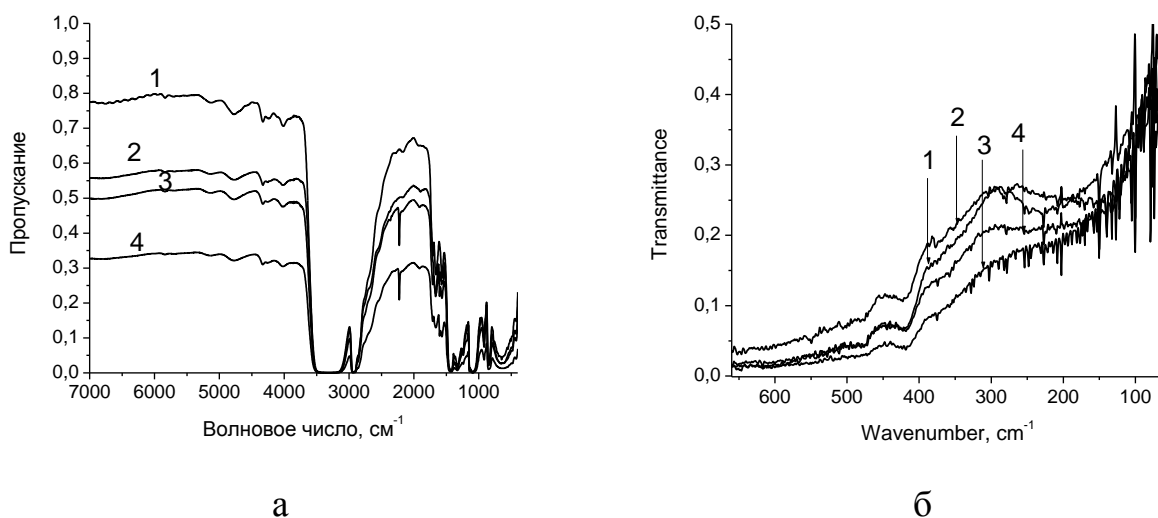


Рис. 1. ИК спектры в среднем диапазоне (а) и в дальнем диапазоне (б) образцов ПВХ, наполненных УНТ (1), *n*-нонилоксибензойной кислотой (2) и 5СВ (3,4)

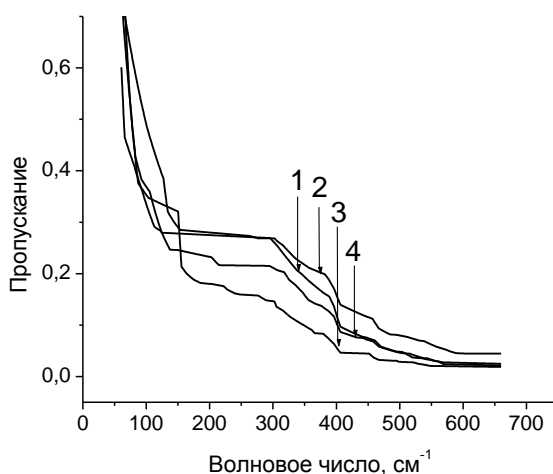


Рис. 2. Спектры вычитания (спектры рассеяния) образцов ПВХ, наполненных УНТ (1), *n*-нонилоксибензойной кислотой (2) и 5СВ (3,4)

Рассмотрев подробнее спектры вычитания (рис.2) в дальней ИК области можно заметить, что они имеют несколько перегибов, а значит, распределения, полученные из них дифференцированием, не будут являться одномодальными. Это можно предсказать и из данных микроскопии. На снимках видно, что частицы наполнителя имеют неодинаковые размеры (рис.3), причем преобладают частицы порядка 25 мкм и 150 мкм (рис. 3 б).

Действительно, получив распределения по размерам для данных образцов, подтверждается предположение о неоднородном распределении частиц наполнителя в полимерной матрице. Распределения получаются бимодальными (рис.4), а в случае образца №3 – и тримодальными. Сопоставляя данные дальней ИК спектроскопии и микроскопии (рис. 4 б), видно, что распределения частиц наполнителя по размерам практически симбатны.

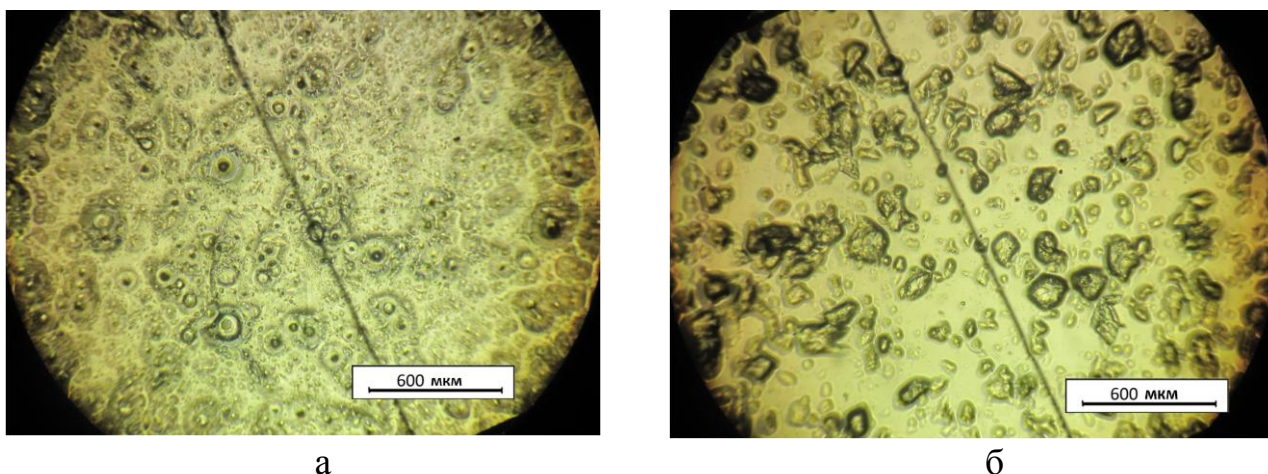


Рис. 3. Микрофотографии полимерных композитов с матрицей из ПВХ, наполненных жидким кристаллом 5 СВ (а) и *n*-нонилоксибензойной кислотой (б)

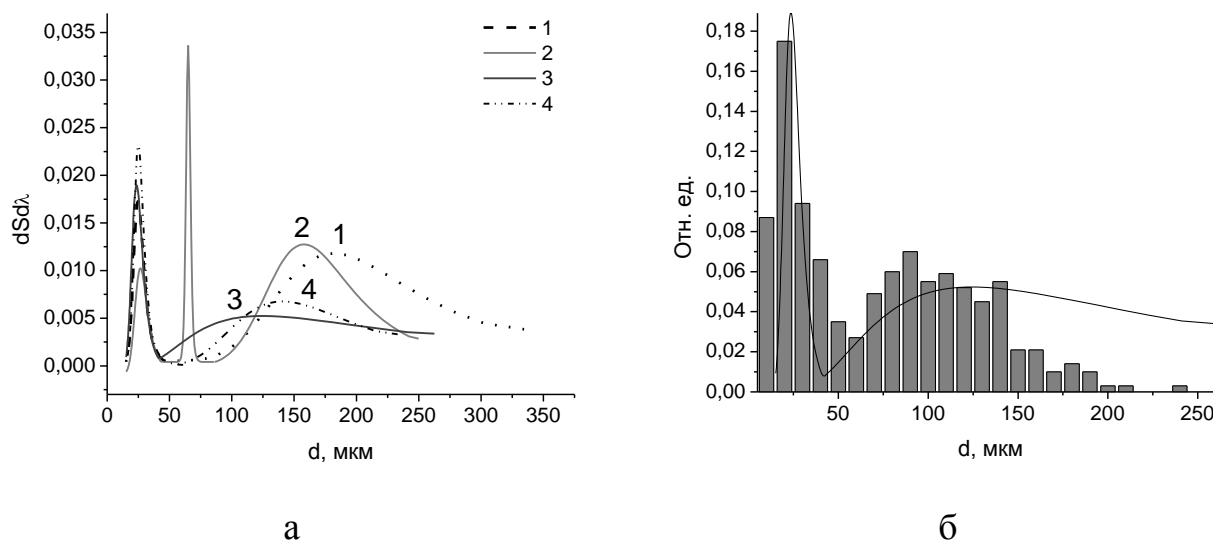


Рис. 4. Распределения частиц наполнителя по размерам в исследуемых полимерных композитах, полученные методом дальней ИК спектроскопии (а) и методом оптической микроскопии (б) для образца №2

Таким образом, применение метода дальней ИК спектроскопии к исследованию образцов полимерных композитов позволяет определять размеры частиц наполнителей, размер которых превышает 20 мкм, причем данные ИК спектроскопии соответствуют данным микроскопии.

*Исследования проведены при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках выполнения государственных работ в сфере научной деятельности и при поддержке Российско-германского междисциплинарного научного центра (G-RISC, С-2014b-7)*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pötschke P., Wallheinke K., Janke A., Bellmann C., Stutz H., Heckmann W. // J. Macromol. Sci.-Phys. 1999, B38. P. 527.
2. Gogelashvili G.Sh., Ladichuk D.V., Grunin Yu.B., Vartapetyan R.Sh., Andreeva M.A., Pasinkova O.I., Krechetov A.A. // Structure and dynamics of molecular systems. (Russia) Kazan. 2003, 10, 5.
3. Vinogradova M.S., Sagiddulin A.I. // Structure and dynamics of molecular systems. (Russia) Kazan. 2004, 11, 339.
4. Astrova E.V., Voronkov V.B., Remenyuk A.D., Tolmachev V.A., Shuman V.B. // Physics and technique of semiconductors (Russia). 1999, 33, 1264.
5. Belyakov L.V., Makarova T.L., Sakharov V.I., Serenkov I.T., Sreseli O.M. // Physics and technique of semiconductors (Russia). 1998, 32, 1122.
6. Sun J.N., Gidley D.W., Hu Y.F., Frieze W.E., and Yang S. 2002, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 726, Q10.5.1.
7. Reis M., Araujo P., Sayer C., Guidici R. // Polymer. 2003, № 44, 6123.
8. Пахомов П.М., Круглова Е.В., Хижняк С.Д. // Высокомолек. соед. Б. 2000. Т.42. № 6. С. 1081.
9. Пахомов П.М., Маланин М.Н., Круглова Е.В., Хижняк С.Д. // Высокомолек. соед. Б. 2001. Т. 43, № 4. С. 764.
10. Пахомов П.М., Маланин М.Н., Хижняк С.Д. // Высокомолек. соед. Б. 2005. Т.47, №6. С. 1066.
11. Хижняк С.Д., Маланин М.Н., Eichhorn К.-J. Пахомов П.М. // Высокомолек. соед. 2008. Серия Б. Т.50, №6. С.1116–1123.
12. <http://refractiveindex.info/>

Н.Н. Мельник<sup>1</sup>, К.А. Прохоров<sup>2</sup>, Г.Ю. Николаева<sup>2</sup>, Е.А. Сагитова<sup>2</sup>,  
П.П. Пашинин<sup>2</sup>, П.М. Недорезова<sup>3</sup>, А.В. Чапурина<sup>3</sup>, А.Н. Клямкина<sup>3</sup>,  
Б.Ф. Шклярчук<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН

<sup>2</sup>Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН

<sup>3</sup>Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН

<sup>4</sup>Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН

## ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКТРОВ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЙЯНИЯ СОПОЛИМЕРА ПРОПИЛЕН/ПЕНТЕН-1 ПРИ НАГРЕВАНИИ

*Исследованы спектры комбинационного рассеяния (КР) света сополимера пропилена с 10.2 мол.% пентена-1 в процессе нагревания. Проведено сравнение со спектрами КР изотактического полипропилена (ПП), синтезированного в таких же условиях.*

Сополимеризация пропилена с линейными, разветвленными и циклическими олефинами в присутствии современных катализаторов является одним из наиболее эффективных путей модификации структуры и свойств изотактического ПП. Использование металлоценовых катализаторов позволяет синтезировать сополимеры с высоким выходом, с большим количеством разветвлений, с узким молекулярно-массовым распределением, с высокой степенью стереорегулярности, с однородным композиционным составом и статистическим распределением сомономеров. Изменение относительного содержания сомономеров дает возможность целенаправленно регулировать физико-механические свойства сополимера. Например, цикл работ [1–6] посвящен синтезу и исследованию методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), рентгеноструктурного анализа (РСА) и механических испытаний структуры и свойств статистических сополимеров пропилена с этиленом, бутеном-1, пентеном-1, гексеном-1, октеном-1 и 4-метил-пентеном-1. В частности, было показано, что степень кристалличности и температура плавления/кристаллизации сополимеров понижаются с уменьшением содержания пропилена. Одновременно уменьшается модуль упругости при растяжении и возрастает относительное удлинение при разрыве, в то время как прочность при разрушении практически не меняется.

Спектроскопия КР является эффективным методом диагностики структуры полимеров, который позволяет определять химический и фазовый состав, конфигурационный и конформационный порядок, а также ориентацию макромолекул в деформированных полимерах и

другие важные характеристики. В цикле работ [7 – 11] исследовались спектры КР статистических сополимеров пропилена, описанных в работах [1 – 6]. Было показано, что метод определения фазового состава, предложенный в работе [12] для изотактического ПП, применим для исследования статистических сополимеров пропилена. Степень кристалличности сополимеров, определенная методом спектроскопии КР, хорошо соответствовала данным ДСК и РСА. По спектрам КР было установлено, что содержание цепей в конформации спирали в кристаллических и аморфных областях сополимеров монотонно уменьшается с уменьшением содержания пропилена и с увеличением длины боковой цепи второго мономера, причем содержание таких цепей в кристаллических областях уменьшается быстрее, чем в аморфных областях.

Для каждой из полос регулярности изотактического ПП (ИК– и КР–линий, отвечающих колебаниям молекул в конформации спирали) характерна своя минимальная длина  $n$  последовательности мономеров в конформации спирали, при которой эта линия появляется в колебательном спектре [13–16]. Например, для линий с максимумами 973, 998, 841, 1218 и 809  $\text{см}^{-1}$   $n$  составляет соответственно 5, 10, 12, 14 и 15 мономеров. Поэтому, регистрируя изменение интенсивности, появление и исчезновение полос регулярности в колебательных спектрах, можно детально исследовать изменение конформационного состава молекул в процессах плавления и кристаллизации ПП.

В работах [13; 14; 17] исследовались спектры КР изотактического ПП при нагревании в спектральном диапазоне от 300 до 1500  $\text{см}^{-1}$ . В частности, было показано, что при температурах, превышающих температуру плавления ПП не более, чем на 10  $^{\circ}\text{C}$ , в расплаве существуют участки молекул в спиральной конформации длиной более 12 мономеров. В работе [18] были измерены деполяризационные отношения линий КР для смектической фазы и расплава изотактического ПП.

В работах [15; 16; 19 – 21] исследовался ИК–спектр изотактического ПП при нагревании. В частности, было показано, что вблизи при температуре 135  $^{\circ}\text{C}$  наблюдаются дополнительные спектральные особенности, которые были отнесены к конформационным переходам в молекулах в спиральной конформации в некристаллических областях.

В данной работе исследуются спектры КР насцентной формы статистического сополимера пропилена с 10.2 мол.% пентена-1 в спектральном диапазоне от 2750 до 3050  $\text{см}^{-1}$  при нагревании образца сополимера до температуры плавления. Проводится сравнение со спектрами КР насцентной формы изотактического ПП,

синтезированного в таких же условиях. Заметим, что зарегистрированные при комнатной температуре спектры КР сополимеров пропилен/пентен-1 из этой же экспериментальной серии, но в широком диапазоне содержания пентена-1 подробно обсуждаются в работе [10].

Спектральный диапазон от 2750 до 3050 см<sup>-1</sup> был выбран потому, что для многих полимеров интенсивность линий КР в этой области в несколько раз превышает интенсивность линий в других спектральных областях. Это особенно важно при диагностике структуры образцов с высокой интенсивностью люминесценции в спектрах рассеяния, а также при диагностике смесей, содержащих малое количество исследуемого материала.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сополимер пропилена с 10.2 мол.% пентена-1 и изотактический полипропилен, обозначаемый далее как ПП1, были синтезированы в среде жидкого пропилена в присутствии гомогенного металлоценового катализатора *rac*-Me<sub>2</sub>Si(4-Ph-2-MeInd)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>, активированного метилалюмоксаном. Детальное описание синтеза, результатов исследования сополимеров методами РСА и ДСК, механические характеристики приведены в работе [6]. Содержание сомономеров в сополимере было определено методами ЯМР С<sup>13</sup> и ИК-спектроскопии.

По данным РСА, насцентные образцы ПП1 и сополимера пропилена с 10.2 мол.% пентена-1 содержали кристаллиты только α-модификации ПП. На дифрактограммах сополимера наблюдался дополнительный рефлекс, который может соответствовать появлению полиморфы изотактического полипентена [6]. Для насцентного ПП1 степень кристалличности по данным РСА составляла 73%, по данным ДСК – 73%, по данным спектроскопии КР – 58% [6; 10]. Температура плавления ПП1 при первом плавлении оказалась равной 166 °С, при втором плавлении – 165 °С [6]. Для насцентного сополимера степень кристалличности по данным РСА составляла 50%, а по данным спектроскопии КР – 45% [6; 10]. Температура плавления сополимера при втором плавлении – 93 °С [6]. Термограммы первого нагрева ПП1 и сополимера приведены на рис. 1 [6].

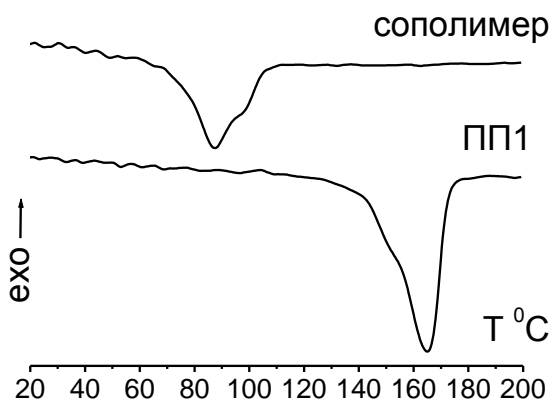


Рис. 1. Термограммы первого нагрева ПП1 и сополимера пропилена с пентеном-1 при содержании пентена-1 10.2 мол.%

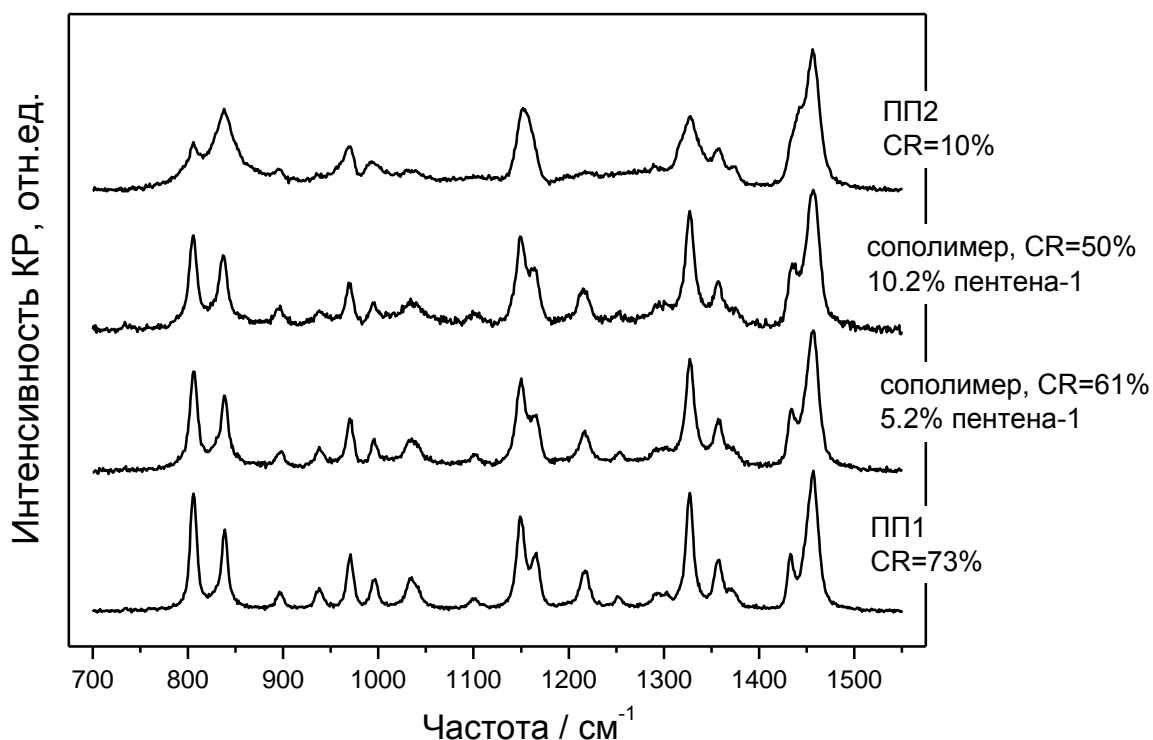


Рис. 2. Спектры КР в области от 700 до 1550  $\text{см}^{-1}$  для высококристаллического ПП1, низкокristаллического ПП2, сополимеров пропилен/пентен-1 при содержании пентена-1 5.2 и 10.2 мол.%. CR – степень кристалличности по данным PCA.



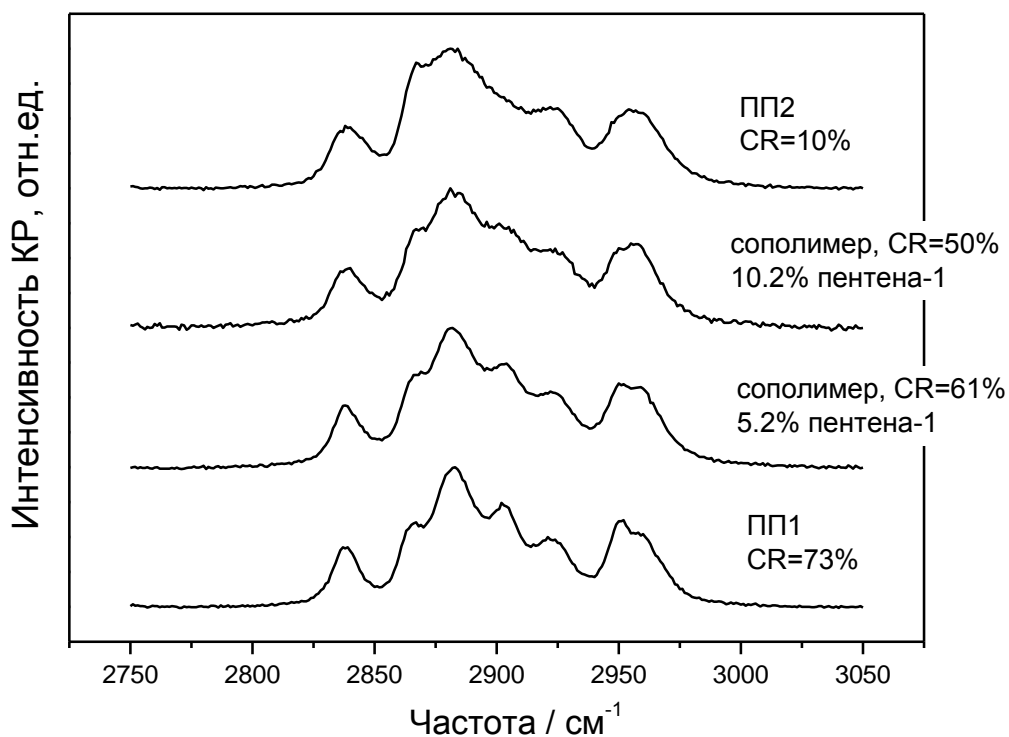


Рис. 3. Спектры КР в области от 2750 до 3050  $\text{см}^{-1}$  для высококристаллического ПП1, низкокристаллического ПП2, сополимеров пропилен/пентен-1 при содержании пентена-1 5.2 и 10.2 мол.%. CR – степень кристалличности по данным РСА.

Для сравнения в данной работе также приводятся спектры ПП, обозначаемого далее как ПП2, синтезированного в присутствии катализатора  $\text{C}_2\text{H}_4(5,6\text{cyclopenta-2-MeInd})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2$ . Степень кристалличности этого образца по данным РСА и спектроскопии КР совпала и составила 10 %.

Для регистрации спектров КР использовались  $\text{Ar}^+ - \text{Kr}^+$  лазер, двойной монохроматор (U1000, Jobin Yvon), микроскоп «Olympus», охлаждаемый ФЭУ, работающий в режиме счета фотонов. Спектры были записаны при рассеянии на  $180^\circ$  со спектральным разрешением  $3 \text{ см}^{-1}$  при возбуждении излучением с длиной волны 514.5 нм. Возбуждающее и рассеянное излучение фокусировалось микрообъективом с увеличением 50 и числовой апертурой 0.55. Изменение температуры и ее стабилизация ( $\sim \pm 0.1 \text{ }^\circ\text{C}$ ) обеспечивались термостолком фирмы Linkam - DSC600.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Спектры КР, зарегистрированные при комнатной температуре для образцов ПП и сополимеров пропилен/пентен-1, показаны на рис. 2 и 3 соответственно в области от 700 до 1550  $\text{см}^{-1}$  и в области от 2750 до 3050  $\text{см}^{-1}$ . Нижний спектр – это спектр высококристаллического ПП1, синтезированного в таких же условиях, как и сополимеры. Верхний спектр – это спектр низкокристаллического ПП2, синтезированного в присутствии другого катализатора. Для удобства сравнения интенсивности в каждом из спектральных диапазонов нормированы на пиковую интенсивность наиболее интенсивной линии КР.

Три КР-активные линии изотактического ПП с максимумами 809, 830 и 841 см<sup>-1</sup> отвечают соответственно колебаниям молекул в конформации спирали в кристаллической фазе, колебаниям молекул в неспиральной конформации в аморфной фазе и колебаниям коротких участков молекул в конформации спирали в аморфной фазе [12].

Степень кристалличности CR изотактического ПП может быть вычислена по формуле [12]

$$CR = \frac{I_{809}}{I_{809} + I_{830} + I_{841}},$$

где  $I_{809}$ ,  $I_{830}$  и  $I_{841}$  – соответственно интегральные интенсивности линий КР с максимумами 809, 830 и 841 см<sup>-1</sup>.

С увеличением содержания пентена-1 наблюдается уменьшение интенсивностей линий с максимумами 809 и 841 см<sup>-1</sup> (рис. 2), причем интенсивность линии с максимумом 809 см<sup>-1</sup> уменьшается быстрее, чем интенсивность линии с максимумом 841 см<sup>-1</sup>. Это означает, что уменьшается общее содержание цепей в конформации спирали, причем содержание таких цепей в кристаллических областях уменьшается быстрее, чем в аморфных областях.

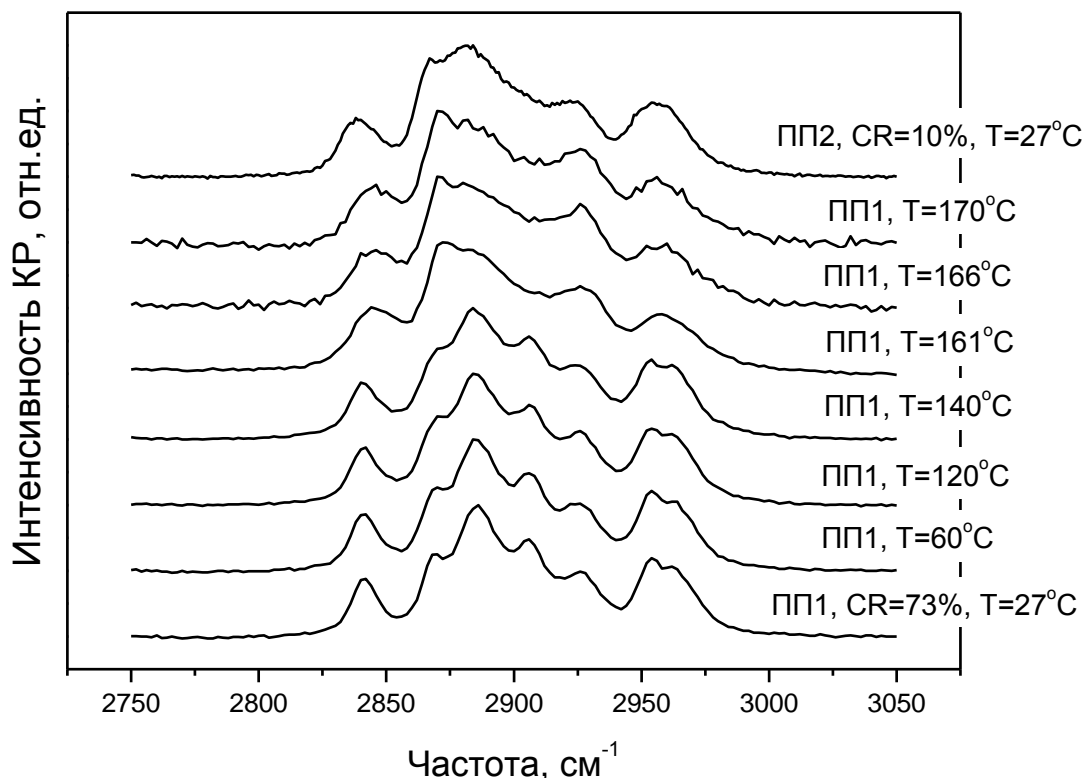


Рис. 4. Спектры КР ПП1 при различных температурах в области от 2750 до 3050 см<sup>-1</sup>. Верхний спектр – спектр ПП2, зарегистрированный при комнатной температуре. CR – степень кристалличности по данным РСА.

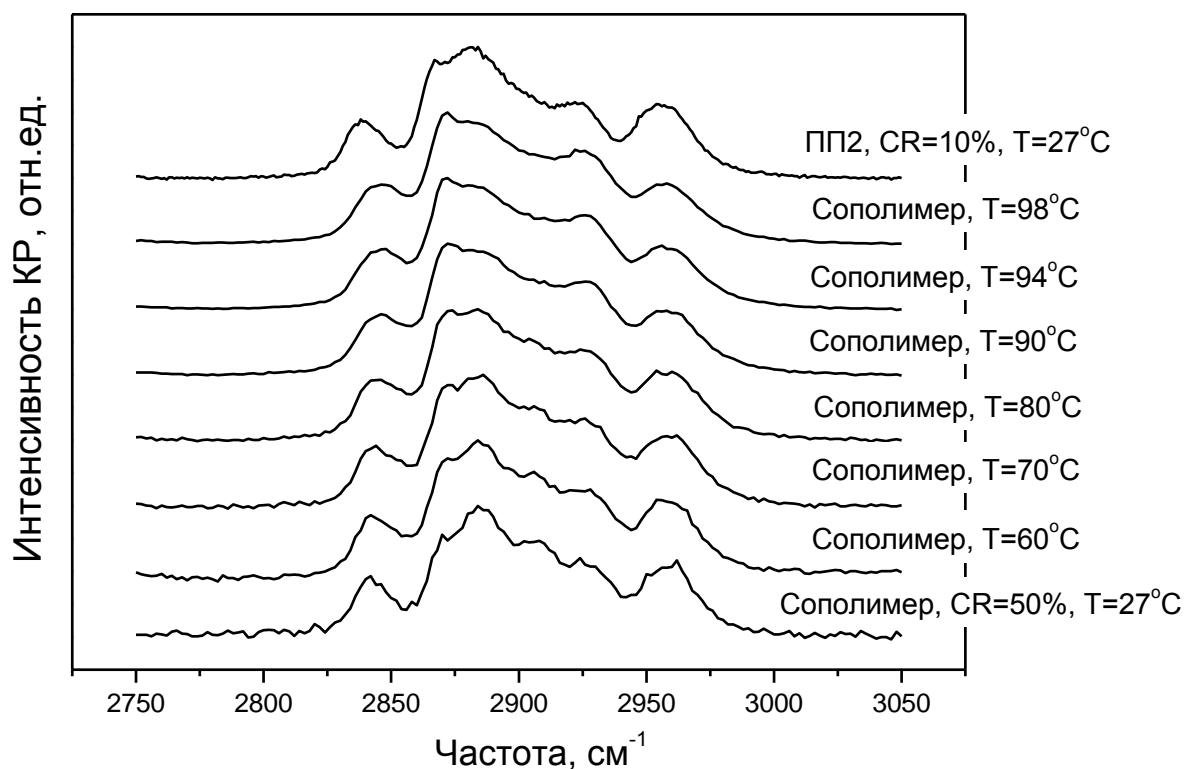


Рис. 5. Спектры КР сополимера с 10.2 мол.% пентена-1 при различных температурах в области от 2750 до 3050  $\text{см}^{-1}$ . Верхний спектр – спектр ПП2, зарегистрированный при комнатной температуре. CR – степень кристалличности по данным РСА.

Как и следовало ожидать, в спектре низкокristаллического ПП2 интенсивность линии с максимумом  $809 \text{ см}^{-1}$  (минимальная длина последовательности мономеров в конформации спирали для появления линии в спектре  $n = 15$ ) намного меньше, чем интенсивность линии с максимумом  $841 \text{ см}^{-1}$  ( $n = 12$ ). Кроме того, практически отсутствует линия с максимумом  $1218 \text{ см}^{-1}$  ( $n = 14$ ).

Более быстрое уменьшение интенсивности линии с максимумом  $809 \text{ см}^{-1}$  по сравнению с линией с максимумом  $841 \text{ см}^{-1}$  также наблюдается в спектрах изотактического ПП при нагревании [13;14].

Зарегистрированные линии КР сравнивались с результатами работы [22]. По данным этой работы в области от 2750 до 3050  $\text{см}^{-1}$  проявляются линии КР изотактического ПП с максимумами  $2843 \text{ см}^{-1}$  (симметричное валентное колебание групп  $\text{CH}_2$ ),  $2868 \text{ см}^{-1}$  (симметричное валентное колебание групп  $\text{CH}_2$ ),  $2884 \text{ см}^{-1}$  (симметричное валентное колебание групп  $\text{CH}_3$ ),  $2905 \text{ см}^{-1}$  (валентное колебание связи C-H),  $2925 \text{ см}^{-1}$  (асимметричное валентное колебание групп  $\text{CH}_2$ ) и дублет линий с максимумами  $2953$  и  $2962 \text{ см}^{-1}$  (асимметричное валентное колебание  $\text{CH}_3$  групп).

При увеличении содержания пентена-1 в спектрах КР сополимеров пропилен/пентен-1 заметно увеличивается интенсивность линий с максимумами  $2868$  и  $2925 \text{ см}^{-1}$  по сравнению с интенсивностью линии с

максимумом  $2884\text{ см}^{-1}$ , а также появляется высокочастотное крыло у линии с максимумом  $2843\text{ см}^{-1}$  (рис. 3). Наиболее сильные изменения с увеличением содержания пентена-1 наблюдаются для отношения пиковых интенсивностей линий с максимумами  $2953$  и  $2868\text{ см}^{-1}$ . Изменение этого отношения достаточно хорошо соответствует изменению степени кристалличности сополимеров пропилена по данным РСА [23]. Описанные изменения в спектрах КР сополимеров пропилен/пентен-1 характерны и для других исследованных сополимеров пропилена [8; 9; 11; 23].

Рис. 4 и 5 демонстрируют спектры КР в области от  $2750$  до  $3050\text{ см}^{-1}$  при различных температурах соответственно для ПП1 и сополимера пропилена с  $10.2\text{ мол.}\%$  пентена-1. Верхний спектр на каждом рисунке – спектр низкокristаллического ПП2, зарегистрированный при комнатной температуре. При температурах, не превышающих  $160\text{ }^{\circ}\text{C}$  для ПП1 и  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$  для сополимера, изменения в спектрах КР этих материалов при увеличении температуры (рис. 4 и 5) аналогичны изменениям в спектрах КР сополимера при комнатной температуре при увеличении содержания пентена-1 (рис. 3). А именно наблюдается заметное увеличение интенсивностей линий с максимумами  $2868$  и  $2925\text{ см}^{-1}$  по сравнению с интенсивностью линии с максимумом  $2884\text{ см}^{-1}$ , а также появляется высокочастотное крыло у линии с максимумом  $2843\text{ см}^{-1}$ .

При температурах, превышающих  $160\text{ }^{\circ}\text{C}$  для ПП1 и  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$  для сополимера, отчетливо наблюдаются изменения в спектрах КР, которые не были зарегистрированы в спектрах сополимеров при комнатной температуре при увеличении содержания пентена-1, а именно увеличение интенсивности и высокочастотный сдвиг линии с максимумом  $2843\text{ см}^{-1}$ , уменьшение интенсивностей линий с максимумами  $2905\text{ см}^{-1}$  и дублета линий с максимумами  $2953$  и  $2962\text{ см}^{-1}$  по сравнению с интенсивностью линии с максимумом  $2884\text{ см}^{-1}$ . При этом рост интенсивностей линий с максимумами  $2868$  и  $2925\text{ см}^{-1}$  по сравнению с интенсивностью линии с максимумом  $2884\text{ см}^{-1}$  становится еще более выраженным.

Интересно отметить, что распределение интенсивностей в спектре КР ПП2 со степенью кристалличности  $10\%$  является промежуточным между распределениями интенсивности в спектрах КР ПП1 при температурах  $140$  и  $161\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

При увеличении температуры, при которой регистрируется спектр КР полимера, происходят увеличение размеров кристаллической ячейки и возникновение дефектов, уменьшение степени кристалличности, изменение конформационного состава и увеличение мобильности макромолекул. При увеличении содержания пентена-1 в сополимере до

10.2 мол.% уменьшение степени кристалличности и изменение конформационного состава макромолекул менее значительны, чем при нагревании до температуры плавления. Изменения в химическом составе сополимера (изменение относительного содержания  $\text{CH}_2$  групп по сравнению с содержанием  $\text{CH}$  и  $\text{CH}_3$  групп) значительно меньше влияют на вид спектра КР в рассматриваемом спектральном диапазоне, чем изменения в фазовом и конформационном составе молекул [23].

Полученные результаты позволяют сделать вывод, что все наблюдаемые спектральные изменения объясняются разрушением кристаллической фазы и увеличением конформационного беспорядка. Спектральные изменения, происходящие вблизи температуры плавления полимеров, по-видимому, объясняются значительным увеличением мобильности молекул и резким возрастанием количества конформационных переходов. Этот вывод подтверждается результатами работ [13; 14]. Авторы этих работ показали, что при нагревании изотактического ПП до температуры, меньшей температуры плавления на  $10^\circ\text{C}$ , в спектрах КР в диапазоне от 300 до  $1500\text{ см}^{-1}$  возникают новые существенные изменения, которые были объяснены возникновением дефектов в кристаллических областях ПП.

Более детальная информация об изменениях в структуре исследуемых материалов при нагревании может быть получена при регистрации спектров в диапазоне от 800 до  $850\text{ см}^{-1}$ . В дальнейшем планируется провести такие исследования.

В работе исследовалась насцентная форма ПП и статистического сополимера пропилен/пентен-1, синтезированных в присутствии металлоценового катализатора. Зарегистрированы и проанализированы спектры КР этих образцов при температурах от  $27$  до  $170^\circ\text{C}$  в спектральном диапазоне от  $2750$  до  $3050\text{ см}^{-1}$ . Обнаружено, что изменения в спектрах КР ПП и сополимера при увеличении температуры идентичны изменениям в спектрах КР сополимера пропилен/пентен-1, происходящим при увеличении содержания пентена-1. Вблизи температуры плавления ( $166^\circ\text{C}$  для ПП и  $93^\circ\text{C}$  для сополимера) обнаружено дополнительное перераспределение интенсивности в спектрах КР. Этот эффект был объяснен значительным увеличением мобильности молекул и резким возрастанием количества конформационных переходов.

*Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (14-02-00832-а) и частично финансируется Грантом Президента РФ для государственной поддержки ведущих научных школ РФ (НШ-451.2014.2).*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Недорезова П.М., Цветкова В.И., Аладышев А.М., Савинов Д.В., Клямкина А.Н., Оптов В.А., Леменовский Д.А. // *Высокомолек. соед.* 2001. Т. 43А, № 4. С. 595.
2. Koval'chuk A.A., Klyamkina A.N., Aladyshev A.M., Nedorezova P.M., Antipov E.M. // *Polym. Bull.* 2006. Т. 56, № 2–3. С. 145.
3. Ковальчук А.А., Клямкина А.Н., Аладышев А.М., Оптов В.А., Шклярчук Б.Ф., Клейнер В.И., Антипов Е.М. // *Пластические Массы.* 2005. № 8. С. 10.
4. Недорезова П.М., Чапурина А.В., Ковальчук А.А., Клямкина А.Н., Аладышев А.М., Оптов В.А., Шклярчук Б.Ф. // *Высокомолек. соед.* 2010. Т. 52Б, № 1. С. 121.
5. Недорезова П.М., Векслер Э.Н., Оптов В.А., Аладышев А.М., Цветкова В.И., Шклярчук Б.Ф. // *Высокомолек. соед.* 2007. Т. 49А, № 2. С. 197.
6. Недорезова П.М., Чапурина А.В., Ковальчук А.А., Клямкина А.Н., Аладышев А.М., Баранов А.О., Шклярчук Б.Ф. // *Высокомолек. соед.* 2012. Т. 54Б, № 1. С. 73.
7. Shemouratov Yu.V., Prokhorov K.A., Nikolaeva G.Yu., Pashinin P.P., Kovalchuk A.A., Klyamkina A.N., Nedorezova P.M., Demidenok K.V., Lebedev Yu.A., Antipov E.M. // *Laser Phys.* 2008. V. 18, № 5. P. 554.
8. Chernyshov K.B., Gen D.E., Shemouratov Yu.V., Prokhorov K.A., Nikolaeva G.Yu., Sagitova E.A., Pashinin P.P., Kovalchuk A.A., Klyamkina A.N., Nedorezova P.M., Shklyaruk B.F., Optov V.A. // *Macromol. Symp.* 2010. V. 296. P. 505.
9. Gen D.E., Chernyshov K.B., Prokhorov K.A., Nikolaeva G.Yu., Sagitova E.A., Pashinin P.P., Kovalchuk A.A., Klyamkina A.N., Nedorezova P.M., Optov V.A., Shklyaruk B.F. // *Laser Phys.* 2010. V. 20, № 6. P. 1354.
10. Prokhorov K.A., Nikolaeva G.Yu., Sagitova E.A., Mischenko A.A., Pashinin P.P., Nedorezova P.M., Klyamkina A.N., Chapurina A.V., Kovalchuk A.A., Shklyaruk B.F. // *Laser Phys.* 2012. V. 22, № 9. P. 1381.
11. Zavgorodnev Yu.V., Prokhorov K.A., Nikolaeva G.Yu., Sagitova E.A., Pashinin P.P., Kovalchuk A.A., Klyamkina A.N., Nedorezova P.M., Novokshonova L.A., Ushakova T.M., Starchak E.E., Shklyaruk B.F., Guseva M.A., Donfack P., Materny A. // *Proceedings of the 20th International Conference on Advanced Laser Technologies, September 2 - 6, 2012, Thun, Switzerland, 2012.* V. 1, <https://bop.unibe.ch/ALT-Proceedings/article/view/80>.
12. Nielsen A.S., Batchelder D.N., Pyrz R. // *Polymer.* 2002. V. 43, № 9. P. 2671.
13. Khafagy R.M. // *J. Polym. Sci.* 2006. V. 44B, № 15. P. 2173.
14. Brookes A., Dyke J.M., Hendra P.J., Meehan S. // *Spectrochim. Acta.* 1997. V. 53A, № 13. P. 2313.
15. Zhu X., Yan D., Fang Y. // *J. Phys. Chem.* 2001. V. 105B, № 50. P. 12461.
16. Zhu X., Yan D., Yao H., Zhu P. // *Macromol. Rapid Commun.* 2000. V. 21, № 7. P. 354.
17. Fraser G.V., Hendra P.J., Watson D.S., Gall M.J., Willis H.A., Cudby M.E.A. // *Spectrochim. Acta.* 1973. V. 29A, № 7. P. 1525.
18. Vasko P.D., Koenig J.L. // *Macromolecules.* 1970. V. 3, № 5. P. 597.
19. Khafagy R.M., Badr Y.A. // *J. Polym. Sci.* 2005. V. 43B, № 20. P. 2829.
20. Zhu X., Fang Y., Yan D. // *Polymer.* 2001. V. 42, № 21. P. 8595.
21. Zerbi G., Gussoni M., Ciampelli F. // *Spectrochim. Acta.* 1967. V. 23A, № 2. P. 301.
22. Snyder R.G., Schachtschneider J.H. // *Spectrochim. Acta.* 1964. V. 20, № 5. P. 853.
23. Ген Д.Е., Прохоров К.А., Николаева Г.Ю., Сагитова Е.А., Пашинин П.П., Ковальчук А.А., Клямкина А.Н., Недорезова П.М., Оптов В.А., Шклярчук Б.Ф., Антипов Е.М. // *Физико-химия полимеров: синтез, свойства и применение.* Тверь, 2011. Вып. 17. С. 22.

## АНАЛИЗ ГЕТЕРОГЕННОСТИ ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ ВОЛОКОН ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ С ВОДОЙ МЕТОДОМ МАЛОУГЛОВОЙ РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКЦИИ

*Разработана методика количественного анализа малоуглового рассеяния рентгеновских лучей целлюлозными волокнами, набухшими в воде. Это обеспечивает возможность сравнительной оценки поверхности раздела кристаллической и аморфной фаз, а также удельной поверхности кристаллитов. Показано, что удельная поверхность раздела фаз практически не изменяется при переходе от хлопка к менее кристаллическим целлюлозным волокнам. Установлено, что мерсеризация хлопковых волокон обеспечивает увеличение удельной поверхности кристаллитов в 1,4 раза, а нарушение морфологической структуры природного материала при получении регенерированных волокон приводит к формированию системы кристаллитов, удельная поверхность которых превышает показатель для хлопка в 1,75-1,82 раза.*

Для оценки реакционной способности целлюлозных волокон большое значение имеет определение их удельной внутренней поверхности (УВП) как в сухом состоянии, так и при взаимодействии с водой. Сравнительный анализ УВП хлопковых волокон по сорбции паров азота и воды показал, что величины указанного параметра, определенные в первом и втором случаях, отличаются в десятки раз [1]. По мнению Н.И. Клеменкова, отмеченное явление обусловлено значительным увеличением содержания микропор в целлюлозе в процессе сорбции паров воды. При этом за микропоры принимаются пространства между макромолекулами полимера, возникающие при поглощении воды волокнами.

В работах [2; 3] отмечено, что ниже предела совместимости сорбция воды осуществляется аморфными областями целлюлозы с образованием в них однофазной системы. Способность аморфной фазы целлюлозы образовывать молекулярную дисперсию с водой, характеризующуюся новой упаковкой молекул полимера и воды, отмечалась в работах [4; 5]. При этом вода и полимер теряют свои индивидуальные физико-химические свойства. Следовательно, величину УВП целлюлозных волокон, рассчитанную по изотермам сорбции паров воды, нельзя считать достоверной.

Для изучения внутренней поверхности гетерогенных материалов используется также метод, основанный на анализе характера малоуглового рассеяния рентгеновских лучей (МУР) [6; 7].

Исследование внутренней поверхности целлюлозных волокон методом МУР усложняется при образовании системы с водой. Анализ факторов, определяющих появление малоуглового рассеяния для набухших волокон, посвящены работы [8; 9]. Однако отсутствие процедур нормализации параметров дифракции системой полимер – растворитель не позволяет проводить количественные исследования особенностей УВП для набухших волокон. Решению отмеченных проблем посвящено настоящее исследование.

В качестве объектов исследования использовали целлюлозные волокна различной кристалличности – вискозные, сиблоновые и хлопковые как в исходном состоянии, так и после обработки раствором NaOH (мерсеризации) в условиях, обеспечивающих переход целлюлозы I (Ц I) в целлюлозу II (Ц II) [10; 11]. Образцы готовили из тканей в виде дисков, вырубленных шаблоном. Обработку волокон в воде осуществляли при 20°C в течение часа, после чего избыток влаги удаляли фильтровальной бумагой.

Анализ осуществляли с использованием дифрактометра ДРОН-3, на котором устанавливали малоугловое устройство ГМУ–1, обеспечивающее возможность исследования в больших и малых углах рассеяния. Применяли излучение  $\text{CuK}_\alpha$ , выделенное сбалансированными Ni- и Co-фильтрами, и съемку проводили по схеме «на прохождение». Образцы помещали в герметичную ячейку с окнами из ПЭТФ пленки. Интенсивность рассеяния рассчитывали с учетом фона и дифференциальной фильтрации [12].

Результаты определения степени кристалличности исследуемых волокон, полученные методом сравнения [13], приведены в табл. 1.

Таблица 1. Характеристики целлюлозных волокон

Волокна	Модификация целлюлозы	Степень кристалличности
Хлопковые (ХВ)	Ц I	0,709
ХВ, мерсеризованные	Ц II	0,528
Сиблоновые	Ц II	0,421
Вискозные	Ц II	0,397

Для примера на рис. 1 представлена кривая интенсивности рассеяния рентгеновских лучей хлопковыми волокнами, набухшими в воде.



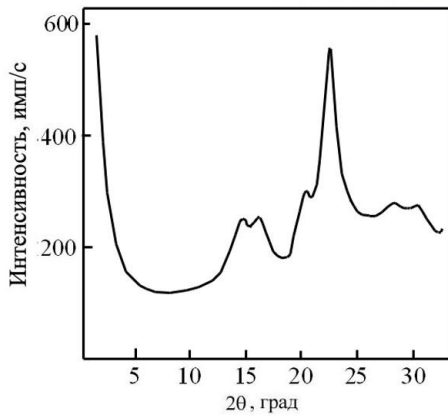


Рис. 1. Рентгенодифрактограмма хлопковых волокон, набухших в воде (после учета фона).

единицах следующим образом [14; 15]:

$$I_{обр}(\varepsilon) = \frac{(\rho_{e1} - \rho_{e2})^2 \cdot S}{q^m} + K. \quad (1)$$

Здесь  $q = 4\pi \sin \theta / \lambda$  – модуль вектора рассеяния,  $\text{нм}^{-1}$ ;  $m$  – показатель, определяемый, в частности, условиями коллимации;  $\rho_{e1}$  и  $\rho_{e2}$  – соответственно средняя электронная плотность фазы 1 и фазы 2;  $K$  – коэффициент, учитывающий рассеяние за счет флуктуаций электронной плотности в системе.

Средняя электронная плотность вещества  $\rho_e$  определяется как

$$\rho_e = \frac{\rho N_A}{M} \sum_{j=1}^k Z_j,$$

где  $Z_j$  – атомный номер  $j$ -го элемента,  $k$  – число сортов атомов,  $\rho$  и  $M$  – соответственно плотность и молярная масса,  $N_A$  – число Авогадро.

Расчет показал, что при исследованиях системы целлюлоза – вода можно приближенно пользоваться плотностью компонент системы.

При сравнительном анализе внутренней поверхности различных образцов волокон необходимо использовать удельную характеристику – площадь поверхности, приходящуюся на единицу массы полимера ( $S_{уд}$ ). Для этого проводили нормализацию интенсивности дифракции волокнами по интенсивности рассеяния внешним стандартом и по оптической плотности полимера в образцах, связанной с рассеивающей массой волокон [12, 16].

В случае системы полимер-растворитель оптическая плотность  $D_{обр}$ , определяемая экспериментально, включает оптические плотности полимера  $D_n$  и растворителя  $D_p$ , пропорциональные массе компонент в рассеивающем объеме. Уравнение для расчета  $D_n$  в системе можно выразить как

$$D_n = D_{обр} \cdot \frac{k_1}{k_1 + (1 - k_1) \cdot k_2}, \quad (2)$$

где  $k_1$  – массовая доля полимера в образце, определяемая гравиметрическим методом;  $k_2 = \mu_p / \mu_n$  – соотношение полных массовых коэффициентов ослабления рентгеновского излучения для растворителя и полимера.

Расчет, проведенный на основании химического состава и табличных данных [17], показал, что для воды и целлюлозы коэффициент  $k_2 = 1,3$ . Таким образом, уравнение нормализации интенсивности рассеяния для системы целлюлозы с водой можно записать следующим образом:

$$I_{обр}^n(q) = I_{обр}(q) \cdot \frac{(\exp D_{обр}) \cdot (1,3 - 0,3k_1)}{D_{обр} \cdot k_1} \cdot \frac{I_{см}}{I_{см,э}} \quad (3)$$

Здесь  $I_{обр}(q)$  и  $I_{обр}^n(q)$  – соответственно экспериментальная и нормализованная интенсивности рассеяния образцом;  $I_{см,э}$  – интенсивность рассеяния внешним стандартом в условиях эксперимента;  $I_{см}$  – интенсивность рассеяния внешним стандартом, выбранная за эталонную.

Такой подход обеспечивает учет поглощения излучения влагой, содержащейся в образцах, и изменения массы полимера на первичном пучке за счет набухания волокон и усадочных процессов.

На рис. 2 представлена кривая нормализованной интенсивности малоуглового рассеяния для набухших хлопковых волокон (1). Для сравнения приведены также кривые МУР для сухих волокон (2) и воды (3).

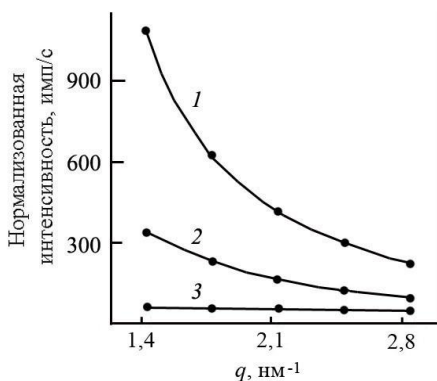


Рис. 2. Кривые нормализованной интенсивности МУР набухшими (1) и сухими (2) хлопковыми волокнами, а также водой (3).

Полученные данные показывают, что при одинаковых значениях  $q$  нормализованная интенсивность малоуглового рассеяния набухшими волокнами значительно превышает указанный параметр для сухого хлопка.

Необходимо отметить, что кривая МУР для воды (3) характеризуется низким уровнем нормализованной интенсивности и отсутствием зависимости указанного параметра от  $q$ . Следовательно, наличие свободной воды в волокнах не может служить причиной наблюдаемых различий для сухих и набухших

препаратов, а при расчетах учитывается постоянной  $K$  в уравнении (1).

Для сухих целлюлозных волокон (кривая 2), как установлено в работе [13], определяющим фактором малоуглового рассеяния является граница раздела полимерной матрицы (аморфной фазы) и микропустот.

Расчет по данным об изменении объема волокон в воде, их

плотности, определенной методом гидростатического взвешивания, и степени кристалличности [13; 18; 19] показал, что при заполнении микропустот водой и набухании аморфной фазы различие средней электронной плотности указанных компонент системы падает примерно в 7 раз. Данное обстоятельство согласно уравнению (1) приводит к уменьшению интенсивности рассеяния, обусловленного наличием микропустот, до уровня погрешности измерений и, следовательно, данный фактор не может оказывать существенное влияние на характер МУР набухшими волокнами.

Проведенный анализ свидетельствует о том, что основной причиной сильного малоуглового рассеяния волокнами, взаимодействующими с водой, может служить развитая поверхность раздела кристаллитов и аморфной фазы, различие плотности которых существенно возрастает при набухании волокон. В работе [13] показано, что удобным вариантом сравнительного анализа гетерогенности волокон является определение их относительной удельной поверхности (ОУП) по характеристикам МУР:

$$ОУП = \frac{S_{уд,x}}{S_{уд,oc}} \cdot 100 = \frac{[I_{обp}^n(q_1) - I_{обp}^n(q_2)]_x}{[I_{обp}^n(q_1) - I_{обp}^n(q_2)]_{oc}} \cdot 100, \quad [\%]. \quad (4)$$

Здесь  $S_{уд,x}$ ,  $S_{уд,oc}$  – соответственно удельная поверхность анализируемого образца и образца сравнения;  $I_{обp}^n(q_1)$ ,  $I_{обp}^n(q_2)$  – нормализованные интенсивности малоуглового рассеяния при  $q_1 = 1,423 \text{ нм}^{-1}$  и  $q_2 = 2,135 \text{ нм}^{-1}$ .

Значения нормализованной интенсивности МУР, а также результаты определения относительной удельной поверхности для различных целлюлозных материалов, набухших в воде, представлены в табл. 2. При этом в качестве образца сравнения использовали набухшие хлопковые волокна.

Таблица 2. Параметры МУР и относительная удельная поверхность (ОУП) для целлюлозных волокон, набухших в воде

Волокна	$I_{обp}^n$ , имп/с		ОУП, %
	$q = 1,423 \text{ нм}^{-1}$	$q_2 = 2,135 \text{ нм}^{-1}$	
Хлопковые (ХВ)	1083	402	100
ХВ, мерсеризованные	1186	480	104
Сиблоновые	1302	594	104
Вискозные	1284	588	102

Статистическая обработка показала, что коэффициент вариации данных по определению ОУП составляет 3,0%. Результаты исследования свидетельствуют о том, что удельная поверхность раздела кристаллитов и набухшей аморфной фазы практически не изменяется

при переходе от хлопка к мерсеризованным и регенерированным волокнам. Учитывая существенные различия степени кристалличности волокон (табл. 1), полученные данные можно объяснить только особенностями кристаллитов (количество, размеры), определяющими поверхность раздела фаз.

В связи с этим интерес представляет оценка поверхности кристаллитов в единице массы кристаллической фазы для различных материалов. Указанная задача может быть решена на основе учета степени кристалличности волокон, позволяющей рассчитать относительную удельную поверхность кристаллитов (ОУПК):

$$ОУПК = \frac{ОУП}{P}, [\%], \quad (5)$$

где ОУП – относительная удельная поверхность волокон (табл. 2),  $P$  – степень кристалличности волокон (табл. 1).

Результаты определения ОУПК для волокон приведены в табл. 3.

Таблица 3. Относительная удельная поверхность кристаллитов (ОУПК) для целлюлозных волокон

Волокна	ОУПК, %
Хлопковые (ХВ)	141
ХВ, мерсеризованные	197
Сиблоновые	247
Вискозные	257

Полученные данные показывают, что мерсеризация хлопковых волокон приводит к увеличению удельной поверхности кристаллитов в 1,4 раза. Указанное обстоятельство свидетельствует об уменьшении размеров и увеличении количества кристаллитов в единице массы кристаллической фазы полимера в результате полиморфного перехода целлюлозы. При этом важную роль должны играть промежуточное внутрикристаллитное набухание целлюлозы в растворе NaOH и формирование щелочного комплекса, протекающие без нарушения фибриллярного строения волокон.

Для сиблоновых и вискозных волокон удельная поверхность кристаллитов превышает аналогичный показатель для хлопка соответственно в 1,75 и 1,82 раза, что должно быть связано с разрушением морфологической структуры природного материала на стадиях растворения и регенерации целлюлозы.

Разработанный подход к оценке гетерогенности целлюлозных волокон, набухших в воде, может дать полезную информацию о механизме активации материалов в результате различных воздействий.

*Работа выполнена в рамках Государственного задания Министерства образования и науки РФ с использованием оборудования*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кленкова Н.И. Структура и реакционная способность целлюлозы. Л., 1976.
2. Папков С.П., Файнберг Э.З. Взаимодействие целлюлозы и целлюлозных материалов с водой. М., 1976.
3. Иоелович М.Я. // Химия древесины. 1985. № 5. С. 3–8.
4. Hermans P.H. Physics and chemistry of cellulose fibres: with particular reference to rayon. N.Y., 1949.
5. Якунин Н.А., Завадский А.Е. // Высокомолек. соед. 2004. Т. 46, № 6. С. 1023.
6. Porod G. // Kolloid-Zeitschrift. 1951. Bd.124. S. 83-114.
7. Гинье А. Рентгенография кристаллов. М., 1961.
8. Chowdhury S.K. // Text. Res. J. 1957. V. 27. P. 935–939.
9. Hermans P.H., Heikens D., Weidinger A. // J. Polym. Sci. 1959. V. 35. P.145–165.
10. Завадский А.Е. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1998. № 1. С. 110–113.
11. Завадский А.Е. // Химические волокна. 2007. № 6. С. 46–48.
12. Завадский А.Е. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2003. № 1. С. 46–49.
13. Завадский А.Е. // Физико-химия полимеров: Синтез, свойства и применение. Тверь, 2014. Вып. 20. С.50–55.
14. Baldrian J., Plestil J., Stamberd J. // Collection Chech. Chem. Commun. 1976. V. 41. P.3555–3562.
15. Бекренев А.Н., Миркин Л.И. Малоугловая рентгенография деформации и разрушения материалов. М., 1991.
16. Завадский А.Е. // Химические волокна. 2004. №6. С.28–32.
17. Таблицы полных массовых коэффициентов ослабления характеристического рентгеновского излучения / под общ. ред. Н.И. Комяка. Л., 1978.
18. Валько Э. Коллоидно-химические основы текстильной технологии. М.:Л., 1940.
19. Калиновски Е., Урбанчик Г.В. Химические волокна. М., 1966.

Д.А. Александрова<sup>1,2</sup>, Е.А. Сагитова<sup>1</sup>, К.А. Прохоров<sup>1</sup>, Р. Donfack<sup>3</sup>,  
Г.Ю. Николаева<sup>1</sup>, М.А. Гусева<sup>4</sup>, В.А. Герасин<sup>4</sup>, В.А. Оптов<sup>5</sup>, П.П. Пашинин<sup>1</sup>,  
А. Materny<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Институт общей физики РАН, г. Москва

<sup>2</sup>«МАТИ» — Российский государственный технологический университет  
им. К.Э. Циолковского, г. Москва

<sup>3</sup>Jacobs University Bremen, Bremen, Germany

<sup>4</sup>Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, г. Москва

<sup>5</sup> Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, г. Москва

## ЭВОЛЮЦИЯ СТРУКТУРЫ НАНОКОМПОЗИТА ПЭВП/ГЛИНА ПРИ НАГРЕВАНИИ, ИЗУЧЕННАЯ МЕТОДАМИ СПЕКТРОСКОПИИ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА

*В диапазоне температур 25–140°C зарегистрированы спектры комбинационного рассеяния (КР) света полиэтилена высокой плотности (ПЭВП) и нанокompозита ПЭВП/глина. Получены количественные данные об изменении в процессе нагревания степени кристалличности и общего содержания транс-конформеров в молекулах полимера. Установлено, что отношение интенсивностей линий с частотами 2884 и 2850 см<sup>-1</sup> линейно зависит от общего числа транс-конформеров, если содержание таких конформеров в образце превышает 20%.*

В настоящее время накоплен огромный объем данных по структуре и свойствам частично-кристаллических полимеров и нанокompозитов на их основе при комнатной температуре [1]. Вопросы, касающиеся изменений в структуре этих материалов при нагревании, все еще остаются малоизученными. Причиной такой ситуации является сложность этой задачи. Во-первых, кристаллическая структура полимерного композита зависит от большого числа факторов, таких, как способ изготовления образца, тип, структура и содержание наполнителя, плотность, степень разветвленности и молекулярная масса полимерной матрицы и т.д. Во-вторых, для получения информации о некристаллических областях полимеров доступно меньше методов, чем для изучения кристаллической фазы. Эти обстоятельства подразумевают достаточно длительный этап накопления экспериментальных данных, который пока еще не завершен.

Изучение структуры частично-кристаллических полимеров и нанокompозитов на их основе и её изменения в зависимости от температуры методами ИК– или КР–спектроскопии позволяет получить принципиально новую информацию о структурных перестройках, возникающих в процессе плавления как в кристаллитах, так и в некристаллических областях.

В работе спектроскопия КР была впервые применена для изучения структурных перестроек в нанокompозите ПЭВП/глина в области температур 25–140°C.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

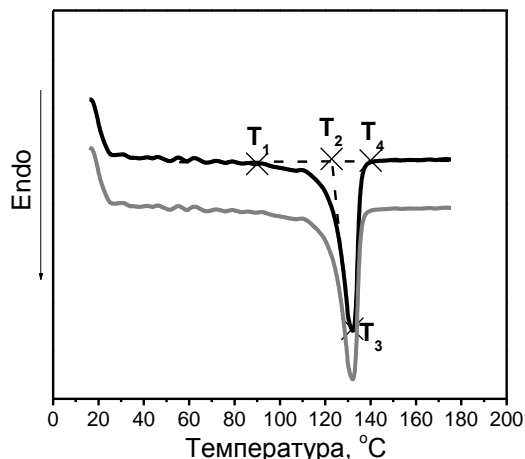


Рис. 1. Термограммы нагревания для ПЭВП (черные линии) и композита ПЭВП/глина (серые линии).

Изотропная пленка интеркалированного, по данным рентгеноструктурного анализа, нанокompозита ПЭВП/глина была приготовлена методом механического смешения в расплаве при 180°C ПЭВП (марка ПЭ 277,  $M_w = 175000$ , 0.950 г/см<sup>3</sup>) и промышленного наполнителя Cloisite 20А с последующей закалкой в воде. Cloisite 20А представляет собой Na<sup>+</sup>-монтмориллонит, модифицированный смесью четвертичных алкиламмониевых солей. Содержание Cloisite 20А в композите составляло 6.7 масс. %.

Для сравнения, в идентичных условиях, была приготовлена пленка ПЭВП. Специально подобранная толщина пленок ПЭВП и композита ПЭВП/глина (300 мкм) позволила одновременно обеспечить при регистрации спектров постоянную температуру по всей толщине образца и исключить влияние на спектр КР ориентации макромолекул в тонком приповерхностном слое.

Эксперименты методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) в области температур 10–180°C были выполнены с использованием микрокалориметра ДТАС-1300, скорость нагрева (охлаждения) составляла 8°C/мин, вес навески — 20 мг.

На рис. 1 для ПЭВП и композита показаны термограммы, зарегистрированные в режиме «нагревание». Идентичность термограмм ПЭВП и композита ПЭВП/глина указывает на то, что введение наполнителя не оказывает заметного влияния на кинетику кристаллизации и на степень кристалличности полимерной матрицы в композите по сравнению с ПЭВП. На термограммах для ПЭВП символом “x” отмечены точки, соответствующие температурам:  $T_1=90^\circ\text{C}$ ,  $T_2=123^\circ\text{C}$ ,  $T_3=132^\circ\text{C}$  и  $T_4=140^\circ\text{C}$ . Для композита значения температур  $T_1$ ,  $T_2$ ,  $T_3$  и  $T_4$  совпадают с соответствующими значениями для ПЭВП.

В зависимости от точки зрения. В научной литературе в качестве температуры начала плавления могут рассматриваться температура  $T_1$  или температура  $T_2$ . Температура  $T_1$  — это температура, при которой термограмма начинает отклоняться от базовой линии  $T_1T_4$ . Температура  $T_2$  определяется как точка пересечения базовой прямой  $T_1T_4$  и прямой,

являющейся касательной к термограмме со стороны низких температур относительно  $T_3$  и проходящей через минимум на термограмме, который соответствует температуре плавления  $T_3$ . Температура окончания плавления  $T_4$  соответствует точке, когда термограмма возвращается к базовой прямой.

Спектры КР были зарегистрированы в геометрии «рассеяния назад» со спектральным разрешением  $2 \text{ см}^{-1}$ . Мощность лазерного излучения на образце не превышала 5 мВт. Экспериментальная установка для регистрации спектров КР включала аргоновый лазер с рабочей длиной волны 488.0 нм, одинарный монохроматор (TRIAХ 550, Jobin Yvon, Франция), ПЗС-матрицу (CCD 3500, Jobin Yvon, Франция), охлаждаемую парами жидкого азота, микроскоп с объективом  $50\times$  (Ч.А. 0.5). Для проведения температурных измерений в области  $25\text{--}140^\circ\text{C}$  образец помещался в специальную алюминиевую кювету с покровным кварцевым стеклом. Кювета была совмещена с Ni-Cr-Ni термометром, предназначенным для измерения температуры от  $-50$  до  $+1000^\circ\text{C}$ . Между кюветой и термостатическим резервуаром помещался работающий в режиме нагрева элемент Пельтье, на который подавалось регулируемое постоянное напряжение. Регистрация спектра производилась после стабилизации температуры образца. Время, необходимое для стабилизации температуры, составляло 15 мин (при увеличении температуры на  $10^\circ\text{C}$ ). Время регистрации спектра составляло 1 мин.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 и 3 соответственно показана эволюция спектров КР ПЭВП и композита ПЭВП/глина в области  $1000\text{--}1550 \text{ см}^{-1}$ . Наблюдаемые с ростом температуры изменения в спектрах объясняются увеличением содержания *gou*-конформеров и разрушением орторомбической кристаллической решетки полиэтилена [2].

Самая интенсивная при комнатной температуре линия с частотой около  $1300 \text{ см}^{-1}$  является суперпозицией двух линий с частотами  $1295$  и  $1305 \text{ см}^{-1}$ , которые обусловлены крутильными колебаниям  $\text{CH}_2$  групп. Частота  $1295 \text{ см}^{-1}$  соответствует колебаниям *trans*-конформеров, локализованных в кристаллитах полиэтилена и некристаллических областях, а частота  $1305 \text{ см}^{-1}$  — колебаниям *gou*-конформеров. В спектрах КР ПЭВП и композитов ПЭВП/глина, зарегистрированных ниже температуры  $123^\circ\text{C}$ , интенсивность рассеяния на частоте  $1305 \text{ см}^{-1}$  невелика. Это колебание проявляется в спектре как низкоинтенсивное крыло линии с частотой  $1295 \text{ см}^{-1}$  (рис. 1 и 2). Это свидетельствует о том, что в исследуемых образцах при температурах ниже  $123^\circ\text{C}$  общее содержание *trans*-конформеров достаточно велико. В свою очередь,



линия с частотой  $1295\text{ см}^{-1}$  отсутствует в спектрах, зарегистрированных при температурах выше  $133^\circ\text{C}$ , ввиду того, что молекулы полиэтилена при этих температурах в основном содержат *gosh*-конформеры (рис.1 и 2).

Анализируя эволюцию спектров КР ПЭВП и композита ПЭВП/глина, мы обнаружили, что для композита ПЭВП/глина переход от состояния, в котором существует орторомбическая кристаллическая фаза (при температурах ниже  $130^\circ\text{C}$ ), к неупорядоченному состоянию, в котором макромолекулы содержат в основном *gosh*-конформеры (при температурах выше  $133^\circ\text{C}$ ), осуществляется через некоторое промежуточное состояние. В этом промежуточном состоянии наряду с *gosh*-конформерами присутствуют достаточно длинные последовательности мономерных звеньев в *транс*-конформации, не объединенные в кристаллическую решетку. Количество атомов углерода в такой последовательности не менее 18.

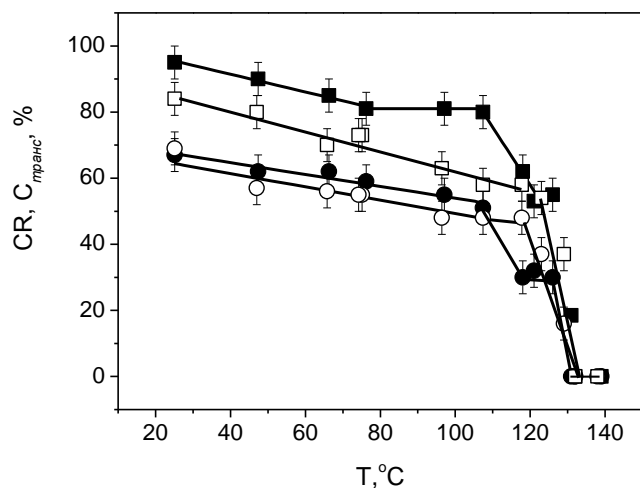


Рис. 2. Эволюция спектров КР ПЭВП в области  $1000\text{--}1550\text{ см}^{-1}$  при нагревании.

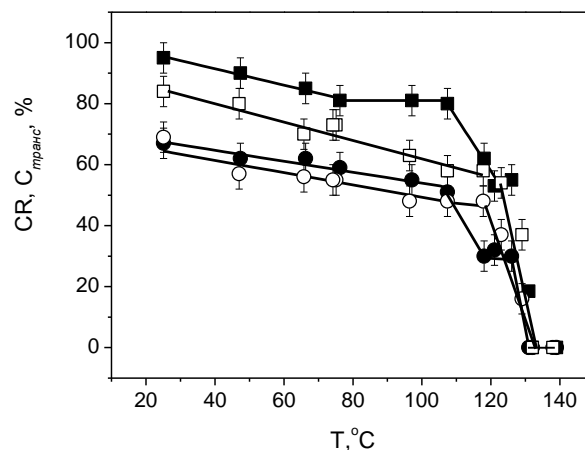


Рис. 3. Эволюция спектров КР композита ПЭВП/глина в области  $1000\text{--}1550\text{ см}^{-1}$  при нагревании.

Вывод был сделан на основании следующих фактов. Во-первых, линия с частотой  $1415\text{ см}^{-1}$  обнаруживается в спектрах КР полиэтилена (или композитов на его основе), если в этих материалах присутствуют макромолекулы, объединенные в орторомбическую кристаллическую решетку [2;3].

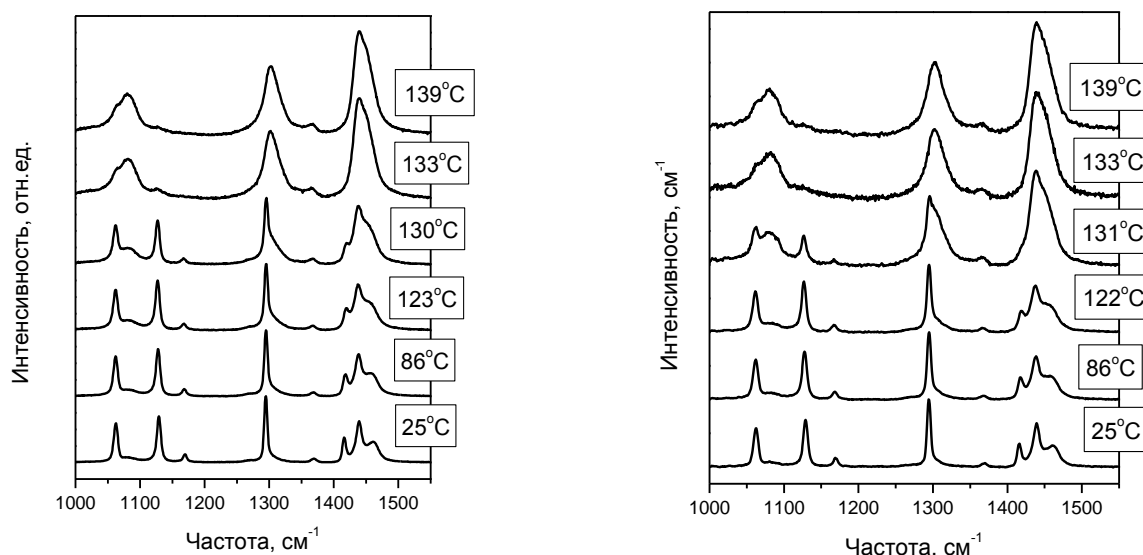


Рис. 4. Эволюция степени кристалличности (○, ●) и общего содержания *транс*-конформеров (□, ■) при нагревании для ПЭВП (○, □) и композита ПЭВП/глины (●, ■). Символы — экспериментальные данные, прямые линии подобраны в результате аппроксимации.

В зарегистрированном при температуре 131°C спектре композита ПЭВП/глина линия с частотой 1415 см<sup>-1</sup> не наблюдалась. Однако присутствовали линии КР с частотами 1295, 1128, 1064 см<sup>-1</sup>, отвечающие колебаниям *транс*-конформеров (рис. 3). Во-вторых, частота симметричного валентного колебания С-С связи зависит от длины последовательности *транс*-конформеров и значение частоты 1128 см<sup>-1</sup> соответствует последовательностям, содержащим не менее 18 атомов углерода [4].

Мы предполагаем, что в ПЭВП в диапазоне между 130 и 133°C тоже существует подобное промежуточное состояние, но из-за высокой нестабильности этого состояния мы не смогли его зарегистрировать. А именно в композите ПЭВП/глина это состояние исчезало при изменении температуры на 1°C.

На рис. 4 для ПЭВП и композита ПЭВП/глина показаны изменения при нагревании степени кристалличности  $CR$  и общего содержания *транс*-конформеров  $C_{транс}$ , значения которых были рассчитаны по формулам

$$CR = \frac{I_{1415}}{0.43(I_{1295} + I_{1305})}, \quad (1)$$

$$C_{транс} = \frac{I_{1295}}{(I_{1295} + I_{1305})}, \quad (2)$$

где  $I_{1295}$ ,  $I_{1305}$ ,  $I_{1415}$  — интегральные интенсивности соответствующих линий КР [4;5].

Сравнивая значения  $CR(T)$  и  $C_{транс}(T)$  для ПЭВП и композита ПЭВП/глина, мы установили, что наполнитель незначительно влияет на степень кристалличности полиэтилена в композите в диапазоне температуры 25–107°C. Этот вывод подтверждается данными ДСК. Однако введение наполнителя полимер повышает общее содержание *транс*-конформеров. Общее содержание *транс*-конформеров определяется как сумма степени кристалличности и содержания *транс*-конформеров, локализованных в некристаллических областях. Таким образом повышается количество *транс*-конформеров, локализованных в некристаллических областях.

Как видно из рис. 4, в зависимостях  $CR(T)$  и  $C_{транс}(T)$  можно выделить три области. Область I — область медленных изменений  $CR(T)$  и  $C_{транс}(T)$ , которая находится в диапазоне температур от 25 до 117°C для ПЭВП и от 25 до 107°C для композита ПЭВП/глина. В этой области  $CR(T)$  и  $C_{транс}(T)$  изменяются на 15–25% и за исключением  $C_{транс}(T)$  для композита ПЭВП/глина хорошо описываются линейными зависимостями. Область II — область сильных изменений  $CR(T)$  и  $C_{транс}(T)$ , которая находится в диапазоне температур от 117 до 133°C для ПЭВП и от 107 до 133°C для композита ПЭВП/глина. В этой области происходит быстрое разрушение упорядоченных структур (длинных последовательностей *транс*-конформеров в аморфных областях и кристаллитов). Мы предполагаем, что более низкая температура начала процесса активного разрушения упорядоченных структур в композите обусловлена уменьшением размеров кристаллитов. В области III при температурах выше 133°C значения  $CR(T)$  и  $C_{транс}(T)$  равны нулю, а спектр КР обоих исследуемых материалов не меняется.

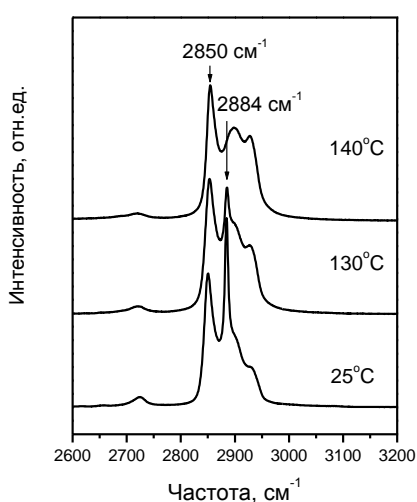


Рис. 5. Эволюция спектров КР композита ПЭВП/глина в области 2600–3200 см<sup>-1</sup> при нагревании.

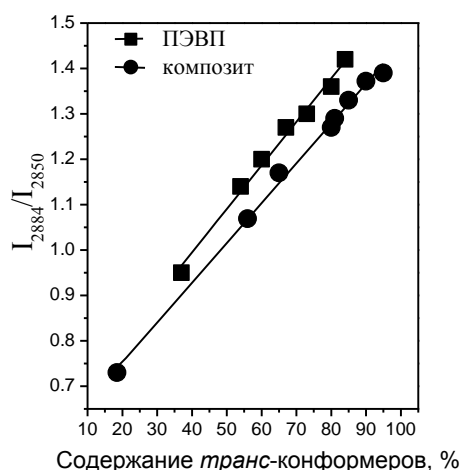


Рис. 6. Отношение  $I_{2884}/I_{2850}$  как функция общего содержания  $C_{транс}$  *транс*-конформеров для ПЭВП и композита ПЭВП/глина.

Таким образом, анализ спектров КР показал, что изменения в надмолекулярной структуре ПЭВП и композита ПЭВП/глина начинаются при температуре 47°C, что гораздо ниже температуры  $T_1 = 90^\circ\text{C}$ , при которой метод ДСК начинает диагностировать структурные изменения в этих материалах (рис. 1). Заканчиваются изменения в надмолекулярной структуре по данным КР спектроскопии при 133°C, т.е. практически сразу после прохождения точки плавления ( $T_3=132^\circ\text{C}$ ).

Основным недостатком использования для структурной диагностики полиэтилена спектрального диапазона 1000–1550  $\text{см}^{-1}$  является относительно низкая интенсивность линий КР, что может создавать препятствия при изучении промышленных изделий, содержащих сильнолюминесцирующие примеси (например, наполнители или красители). Самые интенсивные линии спектра КР полиэтилена лежат в области 2600–3200  $\text{см}^{-1}$ . Ввиду этого интересно проанализировать возможности количественной диагностики структуры полиэтилена по спектрам КР, зарегистрированным в области 2600–3200  $\text{см}^{-1}$ .

На рис. 5 показана эволюция спектров КР композита ПЭВП/глина в диапазоне 2600–3200  $\text{см}^{-1}$  при нагревании. Для ПЭВП спектры КР в этой области не показаны ввиду того, что изменения в спектрах ПЭВП и композита аналогичны. Как и в диапазоне 1000–1550  $\text{см}^{-1}$  перераспределение интенсивностей линий КР, наблюдающееся с ростом температуры в области 2600–3200  $\text{см}^{-1}$ , обусловлено разрушением кристаллитов и конформационными перестройками в макромолекулах полиэтилена [5]. Наиболее интенсивные линии с частотами 2884 и 2850  $\text{см}^{-1}$  относятся соответственно к асимметричному и симметричному валентным колебаниям  $\text{CH}_2$  групп в *транс*-конформерах (рис. 5) [5]. С уменьшением количества *транс*-конформеров отношение  $I_{2884}/I_{2850}$  пиковой интенсивности линии с частотой 2884  $\text{см}^{-1}$  к пиковой интенсивности линии с частотой 2850  $\text{см}^{-1}$  также уменьшается [5].

На рис. 6 для ПЭВП и композита ПЭВП/глина показано отношение  $I_{2884}/I_{2850}$ , вычисленное из спектров КР, как функция содержания *транс*-конформеров. Содержание *транс*-конформеров рассчитывалось по интенсивностям линий в области 1000–1550  $\text{см}^{-1}$ . Символами обозначены экспериментальные данные. Прямые линии — калибровочные зависимости между отношением  $I_{2884}/I_{2850}$  и содержанием *транс*-конформеров, подобранные методом наименьших квадратов.

Таким образом, если содержание *транс*-конформеров в цепях ПЭВП и композита превышает 20%, то для его определения может быть использовано отношение  $I_{2884}/I_{2850}$ .

В работе методами спектроскопии КР были изучены структурные изменения, возникающие в ПЭВП и композите ПЭВП/глина при нагревании. Установлено, что изменение степени кристалличности и общего содержания *транс*-конформеров начинается при более низких температурах (47°C), чем диагностирует метод ДСК. Однако уменьшение этих характеристик до достижения температур 117°C для ПЭВП и 107°C для композита незначительно. При дальнейшем росте температуры, вплоть до температуры плавления, происходит быстрое разрушение упорядоченных структур (длинных последовательностей *транс*-конформеров и кристаллитов). Обнаружено, что активный процесс разрушения *транс*-конформеров и кристаллитов полимерной матрицы в композите начинается при более низкой температуре (107°C) по сравнению с ПЭВП (117°C). При температурах выше температуры плавления молекулы полимера состоят в основном из *гаус*-конформеров, при дальнейшем повышении температуры конформационный состав не меняется.

Введение наполнителя в ПЭВП повышает общее содержание *транс*-конформеров за счет увеличения числа *транс*-конформеров, локализованных в некристаллических областях. На степень кристалличности полиэтилена наполнитель не влияет. Для композита ПЭВП/глина при температуре 131°C обнаружено состояние, в котором наряду с *гаус*-конформерами присутствуют достаточно длинные последовательности в *транс*-конформации. Количество атомов углерода в такой последовательности — не менее 18. Кристаллиты при этой температуре отсутствуют.

Анализ спектрального диапазона 2600–3200 см<sup>-1</sup> показал, что если содержание *транс*-конформеров в цепях ПЭВП и матрицы композита превышает 20%, то для его определения может быть использовано отношение пиковых интенсивностей линий с частотами 2884 и 2850 см<sup>-1</sup>.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (12-02-00238-а, 12-03-00694-а) и Гранта Президента РФ для государственной поддержки ведущих научных школ (НШ-451.2014.2).*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ning N., Fu S., Zhang W., *et al.* // Prog. Polym. Sci. 2012. V. 37, P. 1425.
2. Strobl G.R., Hagedorn W. // J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed. 1978. V. 16. P. 1181.
3. Прохоров К.А., Сагитова Е.А., Николаева Г.Ю. и др. // Физико-химия полимеров. Синтез, свойства и применение. Тверь, 2004. Вып. 10. С. 22.
4. Gorelik V.S., Zlobina L.I., Sharts O.N. // Proc. SPIE. 2000. V. 4203. P. 163.
5. Abbate S., Zerbi G., Wunder S.L. // J. Phys. Chem. 1982. V. 86. N. 16. P. 3140.

С.В. Костромин<sup>1</sup>, Т.Н. Некрасова<sup>1</sup>, С.В. Бронников<sup>1</sup>, Л. Сакареску<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт высокомолекулярных соединений РАН, г. Санкт-Петербург

<sup>2</sup>Институт макромолекулярной химии Петру Пони румынской академии, г. Яссы, Румыния

## СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ И ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ СИЛАНОВОГО СОПОЛИМЕРА, ДОПИРОВАННОГО ФУЛЛЕРЕНОМ C<sub>60</sub>

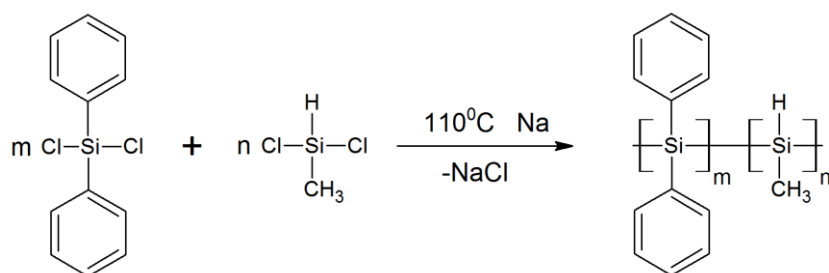
*Синтезирован сополимер дифенилдихлорсилана и метилдихлорсилана. Изучены его УФ-спектры поглощения и спектры фотолюминесценции. Показано, что при допировании полисилана фуллереном C<sub>60</sub> наблюдается батохромный сдвиг УФ полосы поглощения. Существенное падение интенсивности фотолюминесценции с увеличением концентрации фуллерена свидетельствует о наличии донорно-акцепторного взаимодействия в системе полисилан-фуллерен. Полученные результаты позволяют рассматривать допированный полисилан как перспективный материал для создания электрооптических устройств, таких, как солнечные батареи.*

В настоящее время подавляющее большинство полимерных материалов для фотоники и оптоэлектроники изготавливают на основе полимеров с системой сопряженных  $\pi$ -связей в основной цепи (полианилины, полипирролы, политиофены и др.). Такие материалы являются гибкими, прозрачными и более дешевыми в производстве в сравнении с существующими солнечными панелями на основе кремния, что делает их перспективными материалами для применения в оптоэлектронике. Однако одной из главных проблем таких материалов остается невысокая эффективность преобразования солнечной энергии в электрическую. Одним из важнейших процессов, влияющих на эффективность преобразования солнечной энергии в электрическую, является рекомбинация (перенос) заряда. Для осуществления переноса заряда фотоактивный (фоточувствительный) слой солнечной панели должен состоять из донора и акцептора электронов. Известно, что введение даже малого количества наночастиц фуллерена в сопряженные органические структуры способствует улучшению их электрооптических свойств за счет донорно-акцепторного взаимодействия с частичным переносом заряда [1]. В настоящей работе расширен класс органических материалов (полисиланов), фотоэлектронные свойства которых могут быть улучшены при допировании наночастицами фуллерена C<sub>60</sub>. Исторически первые полученные полисиланы – полидифенилсилан и полидиметилсилан – были кристаллическими и, как следствие, неплавкими и нерастворимыми, что затрудняло их исследование и не позволяло

получить пленки или покрытия [2]. Одной из возможностей получения растворимого полисилана является нарушение регулярности расположения боковых заместителей и/или увеличение их длины, что препятствует плотной упаковке макромолекул. Так были получены растворимые полисиланы с различными комбинациями боковых групп: полинафтилфенилсилан, полиметилпропилсилан, полидигексилсилан, полибифенилфенилсилан и др. [3]. Некоторые из них, например полиметилфенилсилан уже достаточно хорошо изучены, поэтому сегодня известно, что полисиланы обладают дырочной проводимостью (полупроводники *p*-типа) и могут быть использованы в качестве фоточувствительного слоя для солнечных панелей [4]. Получить растворимый полисилан можно также при использовании в качестве исходных мономеров несколько дихлорпроизводных силана с разными заместителями. В данной работе в качестве объекта исследования был выбран сополимер дифенилдихлорсилана и метилдихлорсилана (PSHDF), который является полимером с  $\sigma$ -сопряжением в основной цепи, что способствует образованию в определенных условиях комплекса с переносом заряда. Данный полимер обладает хорошей растворимостью в распространенных растворителях (бензоле, хлороформе, *o*-ксилоле, толуоле), что позволяет работать с ним в виде растворов и покрытий, например, на стеклянных подложках. Задачами работы были: синтез нового силанового сополимера, изучение его УФ-спектров и фотолюминесценции при допировании фуллереном C<sub>60</sub>.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез полисилана PSHDF проводили по реакции Вюрца в микроволновом реакторе «Discovery Labmate» (CEM, USA). Исходные мономеры – дифенилдихлорсилан и метилдихлорсилан (в соотношении 7:1) – помещали в колбу, растворяли в толуоле и добавляли металлический натрий. Закрытую колбу помещали в микроволновой реактор, полимеризацию проводили при температуре 110°C в течение 15 мин. После охлаждения продукт фильтровали под вакуумом и высаживали полученный полимер в метанол. Полимер отфильтровывали на стеклянном фильтре, промывали метанолом и сушили при 40°C под вакуумом в течение 12 ч. Реакция протекает по схеме:



Исследовали растворы чистого полисилана в *o*-ксилоле и полисилана, допированного фуллереном C<sub>60</sub>, растворенным в том же растворителе.

УФ-спектры поглощения записывали на спектрофотометре UV 2550 (Shimadzu, Japan), а спектры фотолюминесценции – на спектрофлюориметре PFI 100 (Photon Technology International, Canada).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

УФ-спектры поглощения были получены для растворов полисилана с различной концентрацией фуллерена (0–2 мас.%). На рис. 1 приведены УФ-спектры для растворов чистого полисилана (а) и полисилана, допированного фуллереном C<sub>60</sub> с концентрацией допанта 1.1 мас.% (б). Из рис. 1 видно, что при допировании максимум полосы

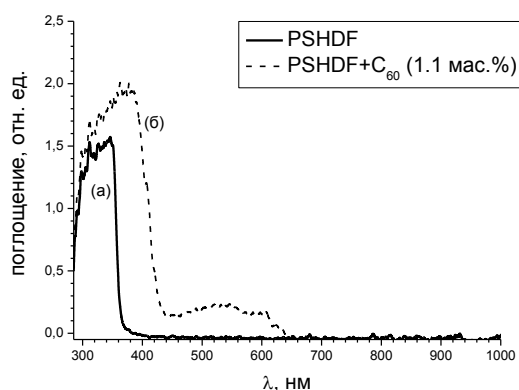


Рис. 1. УФ-спектры поглощения чистого полисилана PSHDF (а) и полисилана, допированного фуллереном C<sub>60</sub> (б).

поглощения сдвигается в сторону больших длин волн. Наблюдаемый сдвиг полосы поглощения является батохромным. Кроме того, при допировании появляется дополнительная слабая полоса поглощения в диапазоне 400–600 нм. Полученные данные могут свидетельствовать о наличии между полимером и фуллереном донорно-акцепторного взаимодействия [4].

Было изучено тушение фотолюминесценции в растворе полисилана при различных концентрациях допанта. Вначале был записан спектр возбуждения

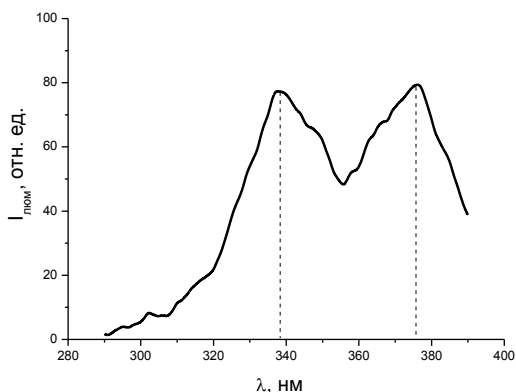


Рис. 2. Спектр возбуждения чистого полисилана PSHDF.

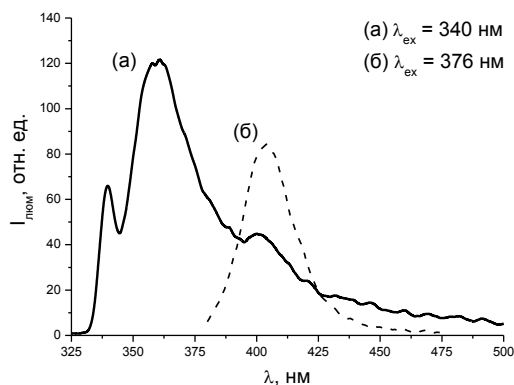


Рис. 3. Спектры фотолюминесценции чистого полисилана PSHDF при разных длинах волн возбуждающего света.



чистого полисилана (рис. 2), в котором отчетливо видны два максимума: при 340 нм и 376 нм. На рис. 3 показаны спектры фотолюминесценции чистого полисилана при длинах волн возбуждающего света 340 нм (а) и 376 нм (б).

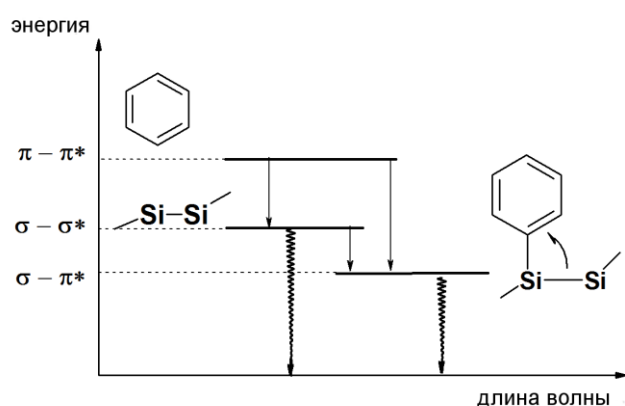


Рис. 4. Схема энергетических уровней в макромолекуле полисилана PSHDF.

Как видно из схемы (рис. 4), интенсивность излучения в большей степени зависит от  $\pi-\pi^*$  переходов в фенильных заместителях при 340 нм в сравнении с  $\sigma-\sigma^*$  возбуждением в основной цепи при 376 нм. Это является следствием наличия внутримолекулярного  $\sigma-\pi^*$  электронного перехода, который проявляется при более низких энергиях возбуждения, чем  $\sigma-\sigma^*$  и  $\pi-\pi^*$ .

При наличии безызлучательных переходов  $\pi-\pi^*$  возбуждение фенильных заместителей с максимальной энергией возбуждения при 340 нм вносит большой вклад в интенсивность фотолюминесценции.

При возбуждении светом с длиной волны  $\lambda_{\text{ex}} = 340$  нм были записаны спектры люминесценции полисилана, допированного фуллереном, при концентрациях фуллерена от 0.25 до 8.0 мас.% (рис. 5). Концентрация полисилана в *o*-ксилоле и температура растворов при этом оставались постоянными. Видно, что при увеличении концентрации допанта интенсивность люминесценции падает. При концентрации фуллерена 8 мас.% интенсивность люминесценции уменьшается на порядок по сравнению с чистым полимером.

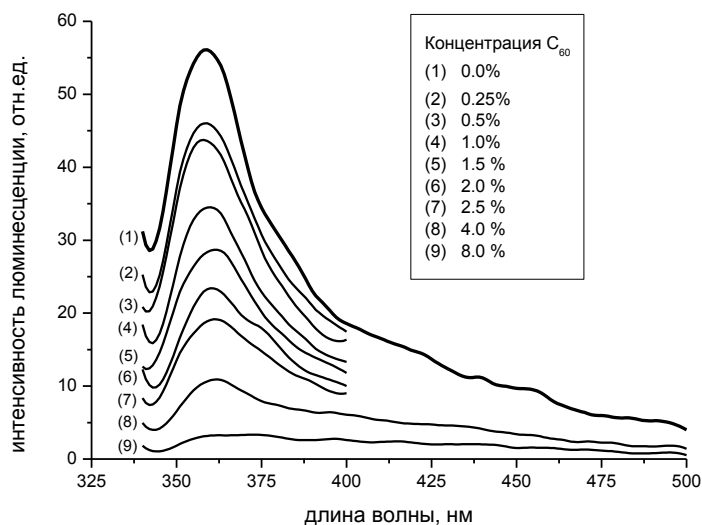


Рис. 5. Спектры фотолюминесценции растворов полисилана PSHDF с различной концентрацией фуллерена.

В системе полисилан–фуллерен первый выступает в роли донора, а последний–акцептора электронов. За счет донорно-акцепторного взаимодействия возможно образование комплекса полимер–фуллерен с частичным переносом заряда. Возможна также сорбция фуллерена макромолекулами полисилана, что и обеспечивает слабое донорно-акцепторное взаимодействие. Образующийся при этом комплекс не флуоресцирует, а вклад в интенсивность люминесценции дают только молекулы полисилана, не участвующие в комплексообразовании. Таким образом, фуллерен играет роль тушителя люминесценции. Схему образования комплекса можно представить в виде



где  $D$  – донор,  $A$  – акцептор,  $K$  – константа обратимой реакции образования комплекса. Такой механизм тушения люминесценции называется статическим. При этом время жизни возбужденных молекул не меняется, но их количество падает за счет связывания в комплексе, уменьшая квантовый выход люминесценции и тем самым её интенсивность. Зависимость квантового выхода от концентрации тушителя описывается уравнением Штерна-Фольмера [5]. Поскольку интенсивность люминесценции прямо пропорциональна квантовому выходу люминесценции, данное уравнение можно записать в виде:

$$\frac{\varphi_0}{\varphi} = \frac{I_0}{I} = 1 + k_q \tau_0 [Q], \quad (2)$$

где  $\varphi_0$  и  $I_0$  – квантовый выход и интенсивность люминесценции в отсутствии тушителя;  $\varphi$  и  $I$  – квантовый выход и интенсивность люминесценции при данной концентрации тушителя;  $k_q$  – константа тушения;  $\tau_0$  – время жизни возбужденного состояния в отсутствии тушителя;  $[Q]$  – концентрация тушителя.

При статическом механизме тушения люминесценции уравнение Штерна–Фольмера приобретает вид

$$\frac{\varphi_0}{\varphi} = \frac{I_0}{I} = 1 + K_q [Q], \quad (3)$$

где  $K_q$  – константа тушения, которая по сути является константой равновесия реакции образования нефлуоресцирующего комплекса между полисиланом и фуллереном в основном состоянии согласно уравнению (1). На рис. 6 показана зависимость относительной интенсивности  $I_0/I$  люминесценции полисилана от концентрации

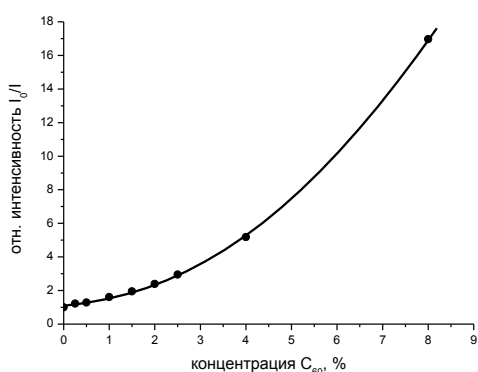


Рис. 6. Зависимость относительной интенсивности  $I_0/I$  люминесценции полисилана PSHDF от концентрации фуллерена.

фуллерена. Согласно уравнению (3) зависимость должна быть линейной. Однако, как видно из рис. 6, в нашем случае она нелинейна. Относительная

интенсивность люминесценции незначительно меняется при относительно низких концентрациях фуллерена (до 3 мас.%) и стремительно растет при больших концентрациях фуллерена (3–8 мас.%). Вероятно, при низких концентрациях допанта (до 3 мас.%) тушение люминесценции происходит главным образом по статическому механизму. Если при этом и возникает динамическое тушение (например, за счет взаимодействия молекул и безызлучательной передачи энергии от донора к акцептору), то вклад такого механизма минимален. При концентрациях фуллерена более 3 мас.%, возможно, усиливается влияние динамического тушения люминесценции и зависимость относительной интенсивности люминесценции от концентрации тушителя становится нелинейной. В любом случае отклонение вышеуказанной зависимости от линейной говорит о том, что тушение люминесценции идет одновременно по двум механизмам—статическому и динамическому.

Для того чтобы оценить вклад каждого механизма тушения люминесценции в системе полисилан-фуллерен, необходимо дополнительно измерить время жизни  $\tau_0$  возбужденного комплекса в отсутствие тушителя и при его различных концентрациях. При этом, как уже упоминалось, независимость времени затухания от концентрации тушителя будет соответствовать статическому механизму тушения, что подтвердит предположение о формировании комплекса полимер-фуллерен. Наоборот, при изменении (уменьшении) времени затухания люминесценции с увеличением концентрации тушителя можно будет говорить о наличии динамического тушения.

Полученные в работе результаты свидетельствуют о наличии донорно-акцепторного взаимодействия между полимером и фуллереном и о формировании комплекса с частичным переносом заряда. Обнаруженный эффект свидетельствует о перспективности использования комплекса полисилан-фуллерен как материала для изготовления солнечных батарей, где комплекс будет играть роль фоточувствительного слоя.

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

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Badamshina E., Gafurova M.// J. Mater. Chem. 2012. V. 22. P. 9427–9438.
2. Miller R.D., Michl J.// Chem. Rev. 1989. V. 89. P. 1359–1410.
3. Yoshino K., Yoshimoto K., Hamaguchi M., Kawai T., Zakhidov. A.A., Ueno H., Kakimoto M., Kojima H.// Jpn. J. Appl. Phys. 1995. V. 34. L141–L144.
4. Shen Y., Jiancheng Z., Feng G., Pingping H., Yiben X.// J. Phys. D: Appl. Phys. 2004. V. 37. P. 2579–2582.
5. Turro N. J. Modern molecular photochemistry. Sausalito, CA: University Science Books, 1991. 628 p.

УДК (54-126+544.252.2):537.226.2

Д.С. Ковалев, С.В. Костромин, С.В. Бронников

Институт высокомолекулярных соединений РАН, г. Санкт-Петербург

## ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО АЗОМЕТИНОВОГО ПОЛИМЕРА

*Для жидкокристаллического азометинового полимера методом диэлектрической спектроскопии исследованы диэлектрическая проницаемость и электропроводность в широком диапазоне температур и частот. Обнаружены три релаксационных перехода ( $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\gamma$ ) и определены их параметры. Аналитически описана электропроводность исследованного полимера в зависимости от частоты.*

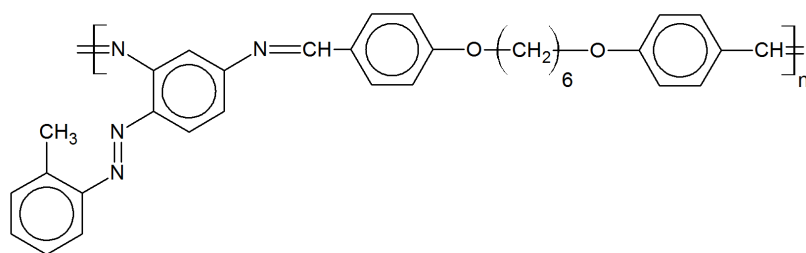
Жидкие кристаллы (ЖК) являются нелинейными оптическими материалами, привлекающими внимание исследователей. Нематические ЖК, заключенные между прозрачными электродами, являются основой технологии производства пространственных световых модуляторов, широко используемых в адаптивной оптике и в системах обработки сигналов и изображений. В последние годы широко изучаются эффекты, связанные с переориентацией оси директора ЖК – явления, имеющего перспективу использования в голографических системах хранения информации.

Диэлектрическая спектроскопия является эффективным методом изучения структуры, динамических и релаксационных процессов в полимерах. Диэлектрические характеристики являются важными техническими характеристиками материала. Расшифровка диэлектрических спектров позволяет идентифицировать релаксационные процессы и оценить подвижность кинетических единиц, содержащих полярные группы. Диэлектрическая спектроскопия успешно использовалась для исследования ЖК. В литературе имеются сведения об изучении диэлектрических свойств нематических коммерчески доступных ЖК [1;2].

Целью настоящей работы являлось изучение жидкокристаллического азометинового полимера методом диэлектрической спектроскопии.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследовали полимер, имеющий следующее химическое строение:



Исследования методом поляризационной спектроскопии позволили установить следующую последовательность переходов в исследуемом полимере:

при нагреве            Cryst-130°C-N-158°C-Flow-198 (206)°C-Iso,  
при охлаждении    Iso-238°C-N-100°C-Cryst.

Диэлектрические измерения проводили в широких диапазонах температуры (-100 – 175°C) и частоты (1 Гц – 1 МГц) с использованием диэлектрического спектрометра Novocontrol (Novocontrol Technologies, Германия). Измерения проводили в атмосфере азота при амплитуде приложенного напряжения в 1 В. Для достижения хорошего электрического контакта серебряные электроды диаметром 20 мм прикладывали к обеим поверхностям измерительной ячейки. Измерительные ячейки изготовляли из двух полированных латунных пластин. На одну из пластин диаметром 30 мм помещали навеску полимера (50 мг) и нагревали на нагревательном столике до температуры перехода полимера в изотропное состояние (~200°C). Затем аккуратно накрывали расплавленный полимер второй пластиной диаметром 20 мм, также предварительно прогретой, и прижимали для распределения полимера по всей площади ячейки. Для обеспечения равномерности слоя полимера между пластинами использовали спейсеры толщиной 80 мкм. Затем готовые ячейки с полимером медленно охлаждали до комнатной температуры.

Обработку полученных спектров проводили с использованием пакета компьютерных программ WinFIT, включающих приближение Гавриляка–Нагами [3] для дипольной релаксации и экспоненциальное приближение для электропроводности.

## РЕЗУЛЬТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Важнейшая характеристика диэлектрических свойств материала – диэлектрическая проницаемость  $\varepsilon_*$  – является комплексной величиной и выражается как

$$\varepsilon_* = \varepsilon' - i\varepsilon'', \quad (1)$$

где  $\varepsilon'$  – действительная компонента диэлектрической проницаемости, характеризующая энергию, запасаемую материалом при поляризации, а  $\varepsilon''$  – ее мнимая часть, характеризующая энергию, расходуемую на

молекулярное движение, т.е. диссипацию энергии электрического поля [4;5].

На рис. 1 приведены действительная и мнимая компоненты диэлектрической проницаемости в зависимости от температуры и частоты, позволяющие обнаружить релаксационные процессы в исследуемом полимере. Для их детального анализа температурные и частотные зависимости компонент диэлектрической константы должны быть рассмотрены по отдельности.

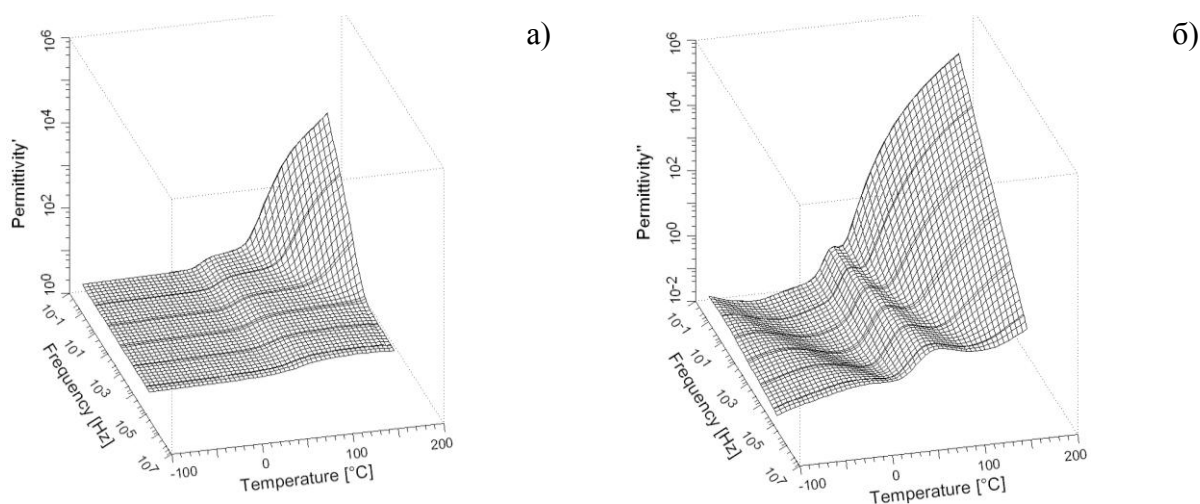


Рис. 1. Действительная (а) и мнимая (б) компоненты диэлектрической проницаемости исследованного полимера в зависимости от температуры и частоты.

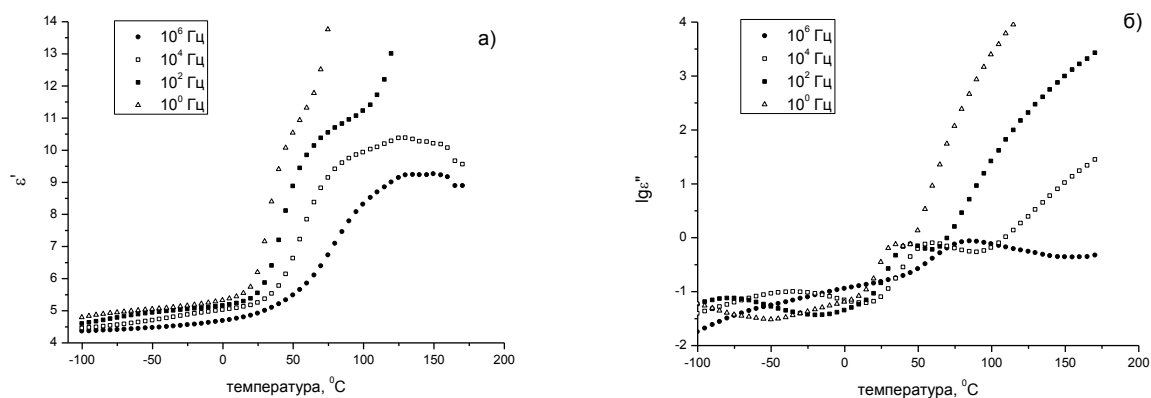


Рис. 2. Температурные зависимости действительной (а) и мнимой (б) компонент диэлектрической проницаемости исследованного полимера при фиксированных частотах.

На рис. 2а представлена температурная зависимость действительной части диэлектрической проницаемости. При низких температурах (-100 – -80°C) наблюдается слабое повышение  $\epsilon'$ , свидетельствующее о существовании  $\gamma$ -перехода. В области умеренно низких температур (-50 – 20°C) обнаруживается более интенсивный  $\beta$ -переход, а в диапазоне высоких температур (20–150°C) – явно выраженный  $\alpha$ -переход.

При дальнейшем повышении температуры  $\epsilon'$  резко возрастает, и полимер переходит в состояние расплава. Для всех наблюдаемых переходов увеличение частоты приводит к уменьшению величины  $\epsilon'$  и смещению перехода в область более высоких температур.

Такое поведение действительной части диэлектрической проницаемости с ростом температуры может быть интерпретировано следующим образом. При температуре – ниже температуры перехода – термическая энергия, поглощаемая диполями, очень мала. Поэтому лишь незначительное количество диполей может вращаться в пределах малого угла. При достижении температуры перехода определенные диполи получают достаточное количество энергии для ориентации в направлении приложенного электрического поля. Подвижность диполей, связанных с  $\gamma$ -релаксацией, считается локализованной и некооперативной. Боковые группы макромолекул, как известно, чувствительны к изменениям температуры. Поэтому второй переход ( $\beta$ -переход) ассоциируют с локальными движениями, определяемыми вращательными флуктуациями боковых групп. При дальнейшем повышении температуры сегменты цепи макромолекул получают энергию для реализации вращательного движения, что приводит к существенному увеличению поляризации полимера. Этот переход обозначают как  $\alpha$ -переход. Таким образом, повышение температуры приводит к увеличению поляризации полимера, поскольку при этом диполи получают все больше энергии от термических флуктуаций.

Изменение мнимой части диэлектрической постоянной с ростом температуры иллюстрируется на рис. 2б. В данных координатах релаксационные переходы проявляются в виде пиков. Низкотемпературный  $\gamma$ -переход проявляется в виде слабого пика. Более интенсивный  $\beta$ -переход сильно смещается при увеличении частоты, захватывая широкий интервал температур. Такую же тенденцию проявляет и  $\alpha$ -переход, однако диапазон захватываемых им температур не столь велик. Последний из рассмотренных переходов наиболее интенсивен.

Частотные зависимости действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости исследованного полимера представлены на рис. 3. На рис. 3а видно, что при низких температурах  $\epsilon'$  практически не меняется с ростом частоты, так как энергия термических флуктуаций еще мала для возбуждения диполей. Однако начиная со  $130^\circ\text{C}$   $\epsilon'$  существенно зависит от частоты в области низких частот, а при высоких частотах  $\epsilon'$  остается практически постоянной.

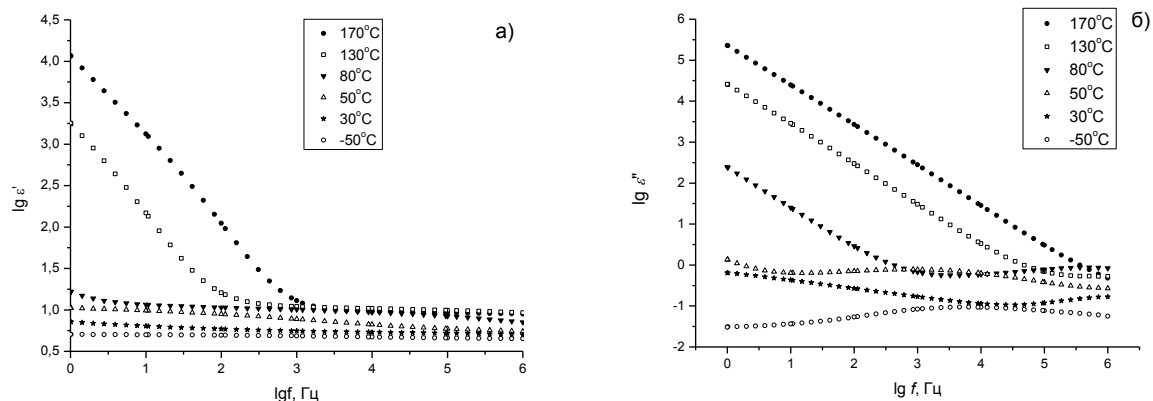


Рис. 3. Частотные зависимости действительной (а) и мнимой (б) компонент диэлектрической проницаемости исследованного полимера при фиксированных температурах.

Как видно на рис. 3б, при увеличении температуры пики зависимостей  $\varepsilon''(f)$  сдвигаются в сторону бóльших частот. При высоких температурах зависимость  $\varepsilon''(f)$ , построенная в логарифмических координатах, становится линейной.

Компоненты диэлектрической проницаемости как функции температуры и частоты могут дать информацию о природе релаксаторов, их временах релаксации и энергиях активации.

Обработку изотермических релаксационных спектров выполняли в соответствии с формализмом Гавриляка-Негами (ГН) [3]

$$\varepsilon_* = \varepsilon' - i\varepsilon'' = \varepsilon_u + \frac{\varepsilon_r - \varepsilon_u}{\left[1 + (i\omega\tau_{HN})^a\right]^b}, \quad (2)$$

где  $\varepsilon_r$  и  $\varepsilon_u$  – отрелаксированное ( $\omega \rightarrow 0$ ) и неотрелаксированное ( $\omega \rightarrow \infty$ ) значения диэлектрической проницаемости для каждого типа релаксации,  $\omega = 2\pi f$  – круговая частота,  $f$  – частота,  $\tau_{HN}$  – время релаксации. Время релаксации  $\tau_{\max}$ , соответствующее максимуму пика, можно определить из времени релаксации ( $\tau_{HN}$ ) при любой температуре

$$\tau_{\max} = \tau_{HN} \left[ \frac{\sin \frac{\pi ab}{2 + 2b}}{\sin \frac{\pi a}{2 + 2b}} \right]^{\frac{1}{a}}, \quad (3)$$

где  $a$  и  $b$  – эмпирические постоянные.

Для перекрывающихся релаксационных переходов зависимости  $\varepsilon'(f)$  были представлены в виде суммы двух функций ГН, а для учета вклада проводимости при низких частотах был введен экспоненциальный терм  $k\omega^{-1}$ , где  $k$  – постоянная Больцмана.

Для  $\beta$ - и  $\gamma$ -релаксационных переходов  $\tau_{\max}$  описываются уравнением Аррениуса



$$\tau_{\max}(T) = \tau_0 \exp\left(\frac{E_a}{kT}\right), \quad (4)$$

где  $E_a$  – энергия активации процесса,  $k$  – постоянная Больцмана,  $\tau_0$  – предэкспоненциальный фактор.  $\alpha$ -релаксационный процесс не может быть описан уравнением Аррениуса. Для него справедливо уравнение Фогеля-Фулчера–Таммана (ФФТ)

$$\tau_{\max}(T) = \tau_0 \exp\left(-\frac{E_a}{T-T_0}\right), \quad (5)$$

где  $\tau_0$  и  $T_0$  – постоянные.

Экспериментальные зависимости, построенные в координатах  $\ln \tau_{\max} - 1/T$ , позволяют определить параметры уравнений (4) и (5). Их значения приведены в таблице.

Для  $\gamma$ -процесса величина энергии активации сравнительно невелика, поэтому движения, связанные с  $\gamma$ -релаксацией, можно рассматривать как локализованные и некооперативные.

Параметры уравнений Аррениуса и ФФТ для релаксационных переходов

Переход	$E_a$ , эВ	$\tau_0$ , с	$T_0$ , К
$\alpha$	0.10	$1.8 \cdot 10^{-12}$	260
$\beta$	0.45	$2.6 \cdot 10^{-15}$	—
$\gamma$	0.32	$2.7 \cdot 10^{-15}$	—

Для локальных релаксационных процессов значение предэкспоненциального множителя характеризует размер вращающихся групп: меньшие времена релаксации характеризуют вращение меньших по размеру групп. Для  $\beta$ -релаксации меньшие значения  $\tau_0$  можно объяснить кооперативным характером молекулярного движения. Согласно литературным данным,  $\beta$ -процесс связывают с движением боковых групп. Значения  $\tau_0$  для  $\alpha$ -процесса на три порядка превышают аналогичные значения для  $\beta$ - и  $\gamma$ -процессов. Поэтому  $\alpha$ -релаксацию можно отнести к кооперативным движениям сегментов в основной цепи полимера.

Экспериментально измеряемая электропроводность  $\sigma_T$  имеет две компоненты – постоянную  $\sigma_{DC}$  и переменную  $\sigma_{AC}$  [4, 5]:

$$\sigma_T = \sigma_{DC} + \sigma_{AC}. \quad (6)$$

При анализе данных по проводимости переменную проводимость определяли как

$$\sigma_{AC} = \sigma' = \varepsilon_0 \omega \varepsilon'', \quad (7)$$

где  $\varepsilon_0$  – проницаемость воздуха, а  $\omega$  – круговая частота. На рис. 4 приведена зависимость переменной проводимости от частоты при фиксированных температурах в диапазоне от -50 до 170°C. При низких

температурах (до 50°C) в логарифмических координатах зависимости линейны.

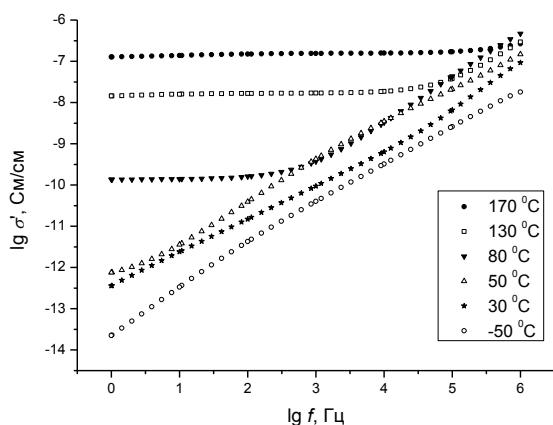


Рис. 4. Частотная зависимость проводимости исследованного полимера при фиксированных температурах.

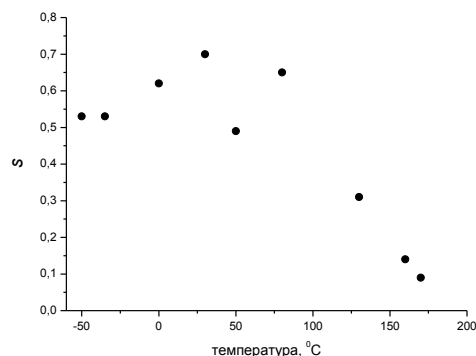


Рис. 5. Температурная зависимость параметра  $s$ .

Однако при бóльших температурах в области низких частот проводимость не зависит от частоты. В этой области проводимость постоянна: повышение вязкости полимера с ростом температуры обуславливает перенос заряда через среду.

Увеличение проводимости с ростом частоты описывается уравнением [6]

$$\sigma_{AC} = A\omega^s, \quad (8)$$

где  $A$  и  $s$  – характеристики материала.

Из частотных зависимостей проводимости были определены значения  $s$  при различных температурах. На рис. 5 приведена зависимость параметра  $s$  от температуры. Видно, что он меняется от 0.5 до 0.7 в диапазоне температур от -50 до 100°C. Согласно литературным данным [6] вариация  $s$  в пределах от 0.5 до 1 свидетельствует об электронной проводимости прыжкового типа.

*Авторы выражают благодарность д-ру В. Козану (Dr. V. Cozan) из института макромолекулярной химии им. Петру Пони, Яссы (Румыния), за предоставленный для исследования полимер.*

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 13-03-00033).*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Okutan M., Senturk E.// J. Non-Cryst. Solids. 2008. V.354. P.1526–1530.
2. Okutan M., Kysal O., San S.E., Senturk E.// J. Non-Cryst. Solids. 2009. V. 355. P. 2674–2677.
3. Navriliak S., Negami S.// Polymer. 1967. V. 8. P. 161–210.
4. Луццейкин Г.А. Методы исследования электрических свойств полимеров. М.: Химия, 1988.
5. Блайт Э.Р., Блур Д. Электрические свойства полимеров. М.: Физматлит, 2008.
6. Jonscher A.K.// Nature. 1977. V. 267. P. 673–679.

В.И. Штомпель, В.Л. Демченко, В.В. Мужев, Ю.Ю. Керча

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины, г. Киев

## СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫХ КОМПЛЕКСОВ НА ОСНОВЕ Na-СОЛИ КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ПОЛИ-4-ВИНИЛПИРИДИНХЛОРИДА

*Комплексом структурных методов исследована структура полиэлектролитных комплексов на основе сильных анионного и катионного полиэлектролитов. Методом дифракции рентгеновских лучей установлено существование слоистых наноструктур в объеме полиэлектролитных комплексов, сформированных макромолекулами противоположно заряженных полиэлектролитов. Брегговское расстояние между слоями макромолекул равно 2,0 нм.*

В последние годы одним из основных направлений химии и физики полимеров является изучение структуры и свойств полиэлектролитных комплексов. Такая заинтересованность такими полимерными системами обусловлена тем, что они имеют широкое применение при решении важных практических задач в промышленности, экологии, медицине и нанотехнологиях [1]. Формирование полиэлектролитных комплексов (ПЭК) осуществляется преимущественно путем смешения низко-концентрированных (<6%) водных растворов анионного и катионного полиэлектролитов (ПЭ), при этом с большой скоростью протекают процессы молекулярного «узнавания» и самосборки разноименных макромолекул [2]. Несмотря на большое количество публикаций, посвященных преимущественно изучению физико-химических свойств ПЭК, исследования структуры этих полимерных систем практически отсутствуют [1].

Цель данной работы – исследовать структурную организацию ПЭК в конденсированном состоянии, полученных на основе сильных анионного и катионного полиэлектролитов природного и синтетического происхождения.

Для формирования полиэлектролитных комплексов были использованы такие полиэлектролиты:

- анионный полиэлектролит – Na-соль карбоксиметилцеллюлозы (Na-КМЦ), продукт фирмы «Merck», степень замещения протонов гидроксильных групп на метилкарбоксилатные равна 85%;
- катионный полиэлектролит – гидрохлорид поли-4-винилпиридина (П4ВП-Cl), который получили протонированием пиридиновых циклов

поли-4-винилпиридина (продукт фирмы «Sigma–Aldrich», ММ=60000) соляной кислотой.

Формирование ПЭК осуществляли путем смешения 5% водных растворов Na-КМЦ и П4ВП-С1, взятых в заданном мольном соотношении, при  $T=95–97$  °С (т.е. температуре растворения в воде анионного ПЭ), при этом практически мгновенно происходило образование сгустков. При выдержке в течение двух часов при  $T=60$  °С эти сгустки образовывали осадок, который представлял собой ПЭК. Этот осадок отмывали водой до величины рН=6,5-6,8 и сушили при  $T=22\pm 2$  °С до постоянного веса. Высушенные образцы ПЭК, имевшие вид твердых бесформенных образований, исследовали в виде порошка, полученного с помощью лабораторной шаровой мельницы КМ-1.

ИК-спектральные исследования исходных полиэлектролитов и полученных на их основе ПЭК осуществляли с помощью ИК–Фурье спектрометра Tensor 37 фирмы «Bruker». Теплофизические исследования проводили методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) с помощью калориметра оригинальной конструкции [3]. Скорость нагревания калориметрического блока составляла  $2\pm 0,1$  К/мин.

Структуру исходных полиэлектролитов и сформированных на их основе ПЭК исследовали методами широко- и малоуглового рассеяния рентгеновских лучей. Широкоугловые рентгеновские исследования осуществляли с помощью дифрактометра ДРОН-4-07, рентгенооптическая схема которого выполнена на «прохождение» первичного пучка излучения через исследованный образец. Малоугловые рентгеновские исследования проводили с помощью малоугловой камеры КРМ-1, щелевая коллимация первичного пучка излучения выполнена по методу Кратки. Геометрические параметры камеры удовлетворяли условиям «бесконечной высоты коллимационной щели» [4]. Экспериментальные профили интенсивности нормировали на величину фактора ослабления первичного пучка исследуемым образцом полимера на его рассеивающий объем. Все рентгеноструктурные исследования выполняли в  $\text{CuK}_\alpha$ -излучении, монохроматизированном Ni-фильтром при  $T=22\pm 2$  °С.

При анализе ИК-спектров исходных анионного и катионного ПЭ, а также полученных на их основе ПЭК (рис. 1а) видно, что в спектре ПЭК, где мольная доля П4ВП-С1 составляет лишь 0,05 (кривая 2), появилась полоса при  $\nu=1737$   $\text{см}^{-1}$ . Это характерно для всех ПЭК на основе Na-КМЦ независимо от типа катионного ПЭ (гидрохлориды полиэтиленimina, хитозана и др.). Эта полоса есть результат ионного обмена между анионным и катионным полиэлектролитом при формировании ПЭК с выделением низкомолекулярной соли [5]. При

последовательном увеличении в ПЭК мольной доли катионного ПЭ интенсивность полосы при  $\nu=1737 \text{ см}^{-1}$  изменяется экстремально, проходя через максимум при эквимольном соотношении противоположно заряженных полиэлектролитов, что характерно для стехиометрического ПЭК.

В связи с этим важно определить зависимость структуры ПЭК от содержания в их составе анионного и катионного ПЭ. При сопоставлении широкоуголовых рентгеновских дифрактограмм исходных Na-КМЦ и П4ВП-С1 и полученных на их основе ПЭК (рис. 1б) обнаружено, что структуры исходных ПЭ и полученных на их основе ПЭК существенно отличаются.

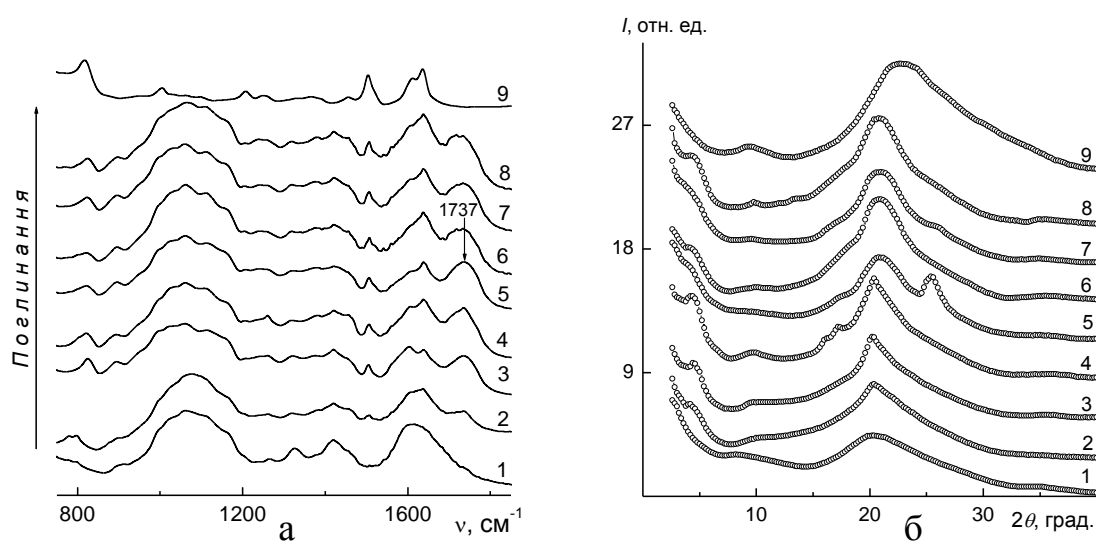


Рис. 1. ИК-Фурье спектры (а) и широкоуголовые рентгеновские дифрактограммы (б) анионного (1) и катионного ПЭ (9), а также ПЭК, в которых мольная доля П4ВП-С1 составляла 0,05 (2), 0,12 (3), 0,25 (4), 0,5 (5), 0,8 (6), 0,89 (7), 0,92 (8)

Так, в исходном состоянии анионный ПЭ характеризуется ближним порядком при трансляции в пространстве как глюкозидных циклов основных макроцепей, так и их боковых ответвлений, т.е. имеет аморфную структуру. На это указывает проявление на дифрактограмме Na-КМЦ (кривая 1) двух ассиметричных дифракционных максимумов со значительной угловой полушириной (аморфных гало), угловое положение ( $2\theta_m$ ) которых составляет  $20,0^\circ$  и  $8,7^\circ$  соответственно. Учитывая количество атомов (электронов) в глюкозидном цикле и его метилкарбоксилатном боковом ответвлении, следует, что более интенсивное аморфное гало ( $2\theta_m \approx 20,0^\circ$ ) характеризует ближнее упорядочение при трансляции в пространстве (объеме образца Na-КМЦ) фрагментов основных макроцепей. Менее интенсивное ( $2\theta_m \approx 8,7^\circ$ ) – ближний порядок при размещении в пространстве фрагментов метилкарбоксилатных боковых ответвлений. В свою очередь, катионный

ПЭ также имеет ближнее упорядочение при трансляции в пространстве как основных макромолекулярных цепей, так и протонированных пиридиновых циклов. На это указывает проявление двух дифракционных максимумов диффузного типа различной интенсивности и угловой полуширины на дифрактограмме П4ВП-С1. Проведенный анализ состава атомов в макромолекулах этого ПЭ показал, что малоинтенсивный максимум при  $2\theta_m \approx 9,4^\circ$  характеризует ближнее упорядочение основных макроцепей, а при  $2\theta_m \approx 22,7^\circ$  – их боковые ответвления (протонированные пиридиновые циклы).

Из анализа широкоуговых рентгеновских дифрактограмм образцов ПЭК (рис. 1б) следует, что независимо от мольного соотношения анионного и катионного ПЭ в составе этих полимерных систем, имеет место проявление дифракционного максимума дискретного типа значительной интенсивности в области углов рассеяния ( $2\theta$ ), близкой к первичному пучку излучения (при  $2\theta_m \approx 4,4^\circ$ ). Этот максимум указывает на существование в объеме ПЭК слоистых наноструктур, образованных электростатически и связанными противоположно заряженными макромолекулами полиэлектролитов. Исходя из углового положения этих дифракционных максимумов находим расстояние  $d$  между центрами молекулярных слоев в соответствии с уравнением Брегга

$$d = \lambda(2\sin\theta)^{-1},$$

где  $\lambda$  – длина волны излучения, она составляет 2,0 нм.

Оценка эффективного размера кристаллитов  $L$ , проведенная по методу Шеррера [6]:

$$L = 0,9\lambda(\beta\cos\theta_{max})^{-1},$$

где  $\beta$  – угловая полуширина дифракционного максимума при  $2\theta_m \approx 4,4^\circ$ , показала, что  $L \approx 4,0$  нм, то есть кристаллиты образованы тремя слоями противоположно заряженных макромолекул.

Кроме того, даже при незначительной мольной доле (0,05) катионного ПЭ в ПЭК структура этих полимерных систем является квазикристаллической и существенно отличается от структуры исходных полиэлектролитов. На это указывает проявление дифракционных максимумов в области  $2\theta_{max} \sim 17^\circ$  и  $25,5^\circ$ , на фоне мнимого аморфного гало (при  $2\theta_m \sim 20,5^\circ$ ), а также дифракционного максимума дискретного типа при  $2\theta_m = 20,4^\circ$ , когда мольная доля катионного ПЭ в составе ПЭК возрастает от 0,05 до 0,25.

При оценке эффективного размера кристаллитов  $L$  с использованием наиболее четкого дифракционного максимума при  $2\theta_m = 25,5^\circ$  на дифрактограмме стехиометрического ПЭК (рис. 1б, кривая 5) показала, что  $L \approx 4,6$  нм. На основе этого можно сделать вывод, что формирование квазикристаллической структуры в объеме всего ряда исследованных

ПЭК является следствием образования слоистых наноструктур в результате кооперативных электростатических взаимодействий между интермолекулярными ионными группами. Следует отметить, что рентгеновская дифрактограмма ПЭК, где мольная доля катионного ПЭ составляет 0,92, существенно отличается от дифрактограммы исходного П4ВП-С1 (рис. 1б, кривые 8, 9).

Обнаруженное наличие слоистых наноструктур в объеме ПЭК является основанием для изучения микрогетерогенной структуры этих полимерных систем. Профили интенсивности малоуглового рассеяния рентгеновских лучей исходных ПЭ и полученных на их основе ПЭК представлены в виде графиков зависимостей  $\tilde{I}$  от  $2\theta$  (рис. 2а) и  $s^3\tilde{I}(s)$  от  $s^3$  (графиков Руланда [7; 8]), где  $s=\lambda^{-1}(2\sin\theta)$  – величина волнового вектора в пространстве обратной решетки, а  $\tilde{I}$  – интенсивность рассеяния без внесения коллимационной поправки (при щелевой коллимации первичного пучка). При их анализе установлено, что лишь в объеме стехиометрического ПЭК (рис. 2а, кривая 4) есть контраст электронной плотности  $\Delta\rho\neq 0$ . Оценка, проведенная по методу авторов работы [8], эффективного размера микрообластей гетерогенности ( $l_p$ ), существующих в объеме этого ПЭК, показала, что  $l_p\approx 40$  нм, что значительно больше, чем размер слоистых квазикристаллических наноструктур (по данным широкоугольной рентгенографии).

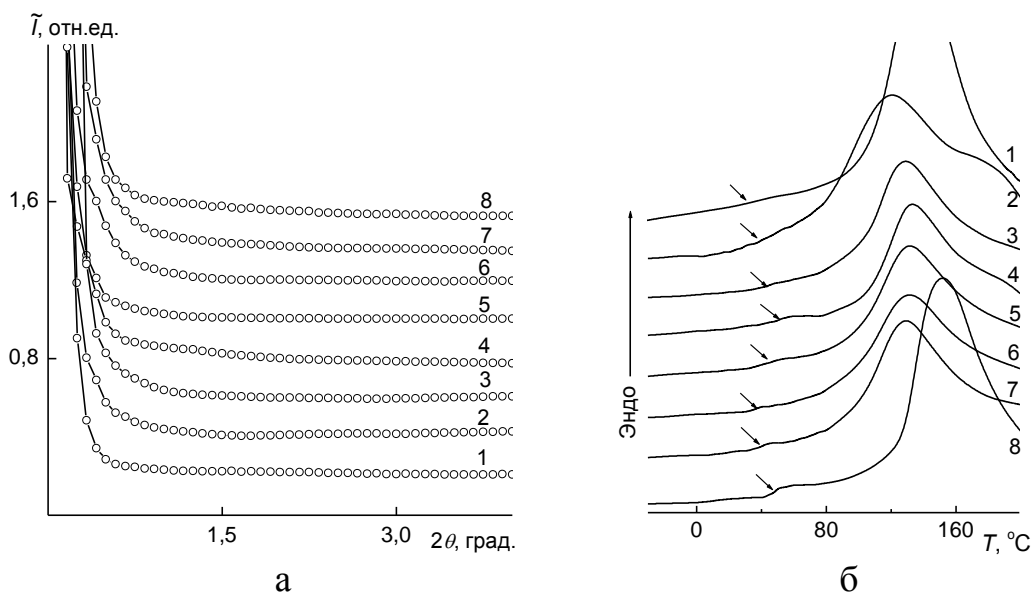


Рис. 2. Профили интенсивности малоуглового рассеяния рентгеновских лучей (а) и кривые ДСК (б) образцов Na-КМЦ (1) и П4ВП-С1 (8), а также ПЭК, в составе которых мольная доля П4ВП-С1 составляет: 0,08 (2), 0,25 (3), 0,50 (4), 0,80 (5), 0,89 (6) и 0,92 (7).

Это обусловлено тем, что структурный параметр  $l_p$  характеризует средний диаметр как квазикристаллических наноструктур, так и

аморфных микрообластей в объеме ПЭК. С рентгеноструктурными данными коррелируют и результаты теплофизических исследований ПЭК. При сопоставлении кривых ДСК (рис. 2б) исходных ПЭ и ПЭК обнаружено присутствие интенсивного эндотермического пика. Для аморфных полиэлектролитов этот пик характеризует испарение электростатически связанной воды из их объема. На кривых ДСК исследуемых ПЭК имеет место экстремальная концентрационная зависимость положения этого пика с прохождением его вершины через максимальную температуру ( $T=133^{\circ}\text{C}$ ) у стехиометрического ПЭК (кривая 4).

Аналогичную (экстремальную) концентрационную зависимость имеем также при проявлении процесса сегментальной подвижности (расстекловывания) электростатически связанных макромолекул анионного и катионного ПЭ в составе ПЭК (среднеинтервальные значения указаны стрелкой).

Таким образом, проведенными исследованиями установлено, что в объеме полиэлектролитных комплексов, полученных на основе Na-КМЦ и П4ВП-С1, ионные группы которых находятся в боковых ответвлениях, формируется слоистая квазикристаллическая наноструктура, эффективный размер которой составляет около 4 нм, а брегговское расстояние между слоями противоположно заряженных макромолекул равно 2,0 нм.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Кабанов В.А. //Успехи химии. 2005. Т.74, №1. С.5–23.
2. Изумрудов В.А. // Успехи химии. 2008. Т.77, №4. С.401.
3. Годовский Ю.К. Теплофизические методы исследования полимеров. М.: Химия, 1976.
4. Kratky O., Pilz I., Schmitz P.J. // J. Coll. Interface Sci. 1966. V.21, N1. P. 24.
5. Зезин А.Б., Рогачева В.Б. //Успехи химии и физики полимеров /под ред. А.А. Берлина, В.А. Кабанова, З.А. Роговина. М.: Химия, 1973. С.3.
6. Гинье А. Рентгенография кристаллов. Теория и практика: пер. с англ. М.:Физматгиз, 1961.
7. Ruland W. //J. Appl. Cryst. 1971. V.4, N1. P.70.
8. Perret R., Ruland W. //Kolloid Z.–Z. Polymere. 1971. B.247, N2. S.835.



С.А. Вшивков, А.Г. Галяс, Т.С. Агтия Солиман

Уральский федеральный университет, г. Екатеринбург

## ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ И РЕОЛОГИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ СИСТЕМЫ ЭТИЛЦЕЛЛЮЛОЗА – ДИМЕТИЛФОРМАМИДЕ В МАГНИТНОМ ПОЛЕ

*Исследованы фазовые переходы и реологические свойства растворов этилцеллюлозы (ЭЦ) в ДМФА в магнитном поле и в его отсутствие. Обнаружено, что с увеличением скорости сдвига вязкость уменьшается, т.е. растворы ЭЦ в ДМФА являются неньютоновскими жидкостями. Наложение магнитного поля приводит к увеличению вязкости растворов.*

На кафедре высокомолекулярных соединений Уральского федерального университета проводятся систематические исследования [1–4] фазовых переходов и реологических свойств растворов жесткоцепных полимеров, а именно эфиров целлюлозы. Жесткоцепные молекулы целлюлозы и ее производных способны образовывать в растворах жидкие кристаллы холестерического типа [5]. Дополнительная ориентация таких макромолекул, вызванная магнитным полем, приводит к расширению температурно-концентрационной области существования жидкокристаллических фаз и дополнительной самоорганизации макромолекул [3; 4; 6 – 9]. При этом сведения о влиянии магнитного поля на вязкость растворов полимеров малочисленны.

Цель настоящей работы – изучение фазовых переходов и реологических свойств системы гидроксипропилацеллюлозы – ДМФА в магнитном поле и в его отсутствие.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследовали этилцеллюлозу (ЭЦ) фирмы «ACROS» с молекулярной массой  $M_n = 2.6 \times 10^4$  и степенью замещения  $\alpha = 2.6$ . В качестве растворителя использовали N,N-диметилформамид (ДМФА), о чистоте которого судили по показателю преломления [10]. Растворы ЭЦ готовили в запаянных ампулах в течение нескольких недель при температуре 363 К. Фазовое состояние растворов изучали с помощью поляризационного микроскопа «OLYMPUS VX-51» и поляризационной фотоэлектрической установки [11]. Вязкость растворов определяли с помощью модифицированного реометра «Rheotest RN 4.1», рабочий узел которого был изготовлен из маломагнитного вещества – латуни. Для изучения влияния магнитного поля на реологические свойства растворов использовали два магнита: 1-й – создает магнитное поле с напряженностью  $3.7 \perp$  кЭ и направлением силовых линий, перпендикулярным оси вращения ротора, 2-й – создает 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 магнитном поле,

выдерживали 20 минут и определяли вязкость в магнитном поле при увеличении скорости сдвига.

Металлический ротор, вращающийся в магнитном поле, может рассматриваться как генератор тока, замкнутый на себя [12]. При работе генератора возникает тормозящий момент. В результате при измерении напряжения сдвига деформируемых растворов фиксируемое значение получается больше истинного на величину, связанную с тормозящим моментом. Для его учета 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.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

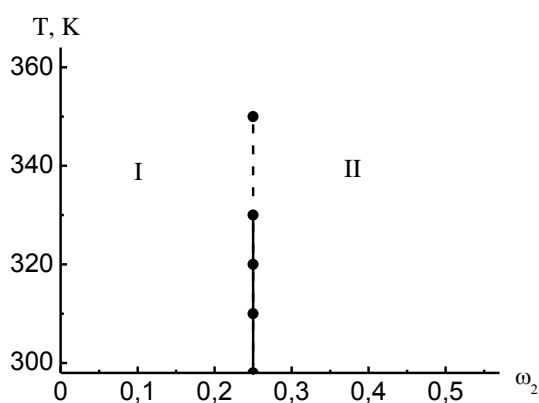


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы ЭЦ–ДМФА: I – область изотропных растворов; II–область анизотропных растворов.

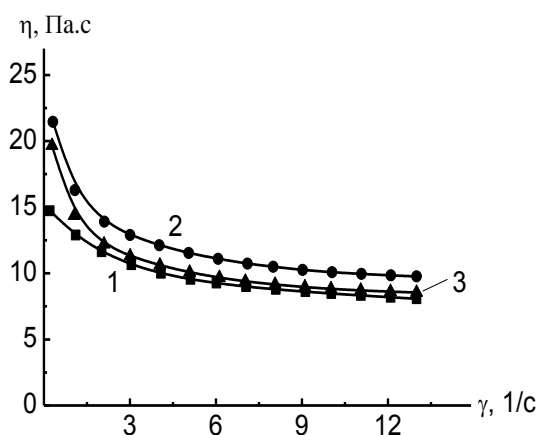


Рис. 2. Зависимости вязкости от скорости сдвига раствора ЭЦ в ДМФА ( $\omega_2=0.20$ ):  $N=0$  (1),  $N_{||}=3.6$  (2) и  $N_{\perp}=3.7$  кЭ (3).

Результаты исследования фазовых переходов системы ЭЦ–ДМФА приведены на рис. 1. Из полученных результатов следует, что при 293 К растворы ЭЦ в ДМФА с массовой долей полимера  $\omega_2 < 0.25$  изотропны, а с  $\omega_2 > 0.25$  – анизотропны. Эти результаты подтверждены исследованиями растворов с помощью поляризационного микроскопа и фотоэлектрической установки.

На рис. 2 приведены результаты исследования реологических свойств раствора ЭЦ в ДМФА. Аналогичные данные получены для растворов ЭЦ в

ДМФА в диапазоне массовых долей полимера от 0.05 до 0.30. Изученные растворы являются неньютоновскими жидкостями. Это проявляется в уменьшении вязкости при увеличении напряжения сдвига, что согласуется с литературными данными для других ЖК систем [4; 13–18] и свидетельствует о разрушении исходной структуры растворов полимеров и ориентации макромолекул по направлению течения в процессе деформирования.

При наложении магнитного поля вязкость растворов изменяется. Согласно Миллеру с сотр. [19]

макромолекулы ориентируются в магнитном поле длинными цепями параллельно силовым линиям. Такая ориентация обусловлена молекулярной диамагнитной анизотропией макромолекул. Это приводит к образованию надмолекулярных частиц, в особенности вблизи фазового ЖК перехода [3; 4; 8; 9] и к изменению вязкости.

При анализе обнаруженных закономерностей необходимо 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 следующих схем (рис. 3 а, б):

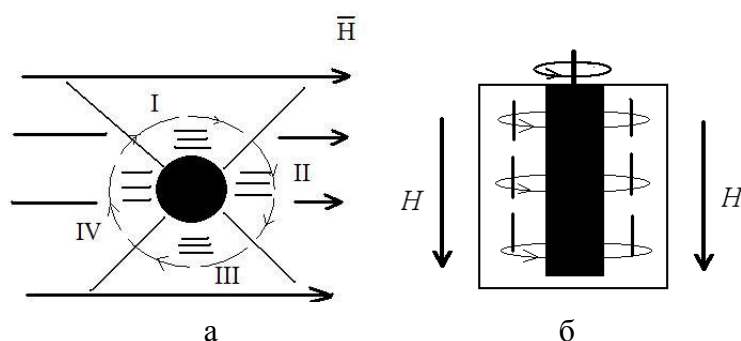


Рис. 3. Схема течения раствора в магнитном поле с силовыми линиями, направленными перпендикулярно оси вращения ротора (вид сверху) (а) и параллельно оси вращения ротора (вид сбоку) (б).

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. 3б) макромолекулы ориентируются длинными осями вдоль оси вращения ротора, т.е. перпендикулярно направлению течения, в результате чего может происходить увеличение вязкости. В данном случае вязкость растворов ЭЦ в магнитном поле возрастает.

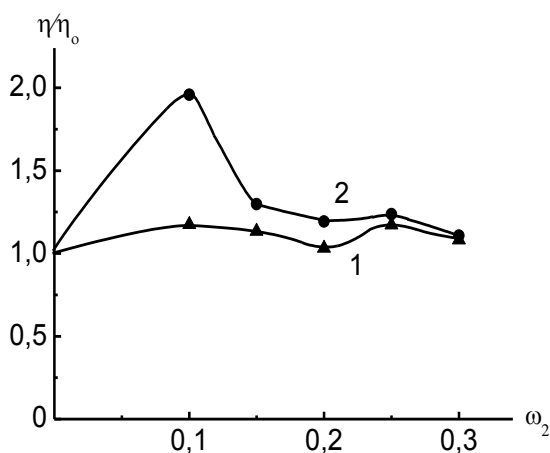


Рис. 4. Концентрационные зависимости  $\eta/\eta_0$  систем ЭЦ в ДМФА.  $H_{\perp}=3.7$  (1) и  $H_{\perp}=3.6$  (2) кЭ.  $\gamma=2.5$  с<sup>-1</sup>.  $T=293$  К.

Полученные результаты были использованы для построения концентрационной зависимости величины  $\eta/\eta_0$ , где  $\eta$  и  $\eta_0$  – значения вязкости растворов в магнитном поле и без магнитного поля соответственно. При этом были выбраны значения вязкости при малой скорости сдвига,  $\gamma=2.5$  с<sup>-1</sup>, так как в работах [1–4, 13–16] было показано, что концентрационная зависимость вязкости именно при малых значениях скорости сдвига является характерной для анизотропных систем.

Из рис. 4 следует, что 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, препятствующей 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. С-Пб.: Лань, 2013.
4. Vshivkov S.A., Rusinova E.V., Galyas A.G. // European Polymer Journal. 2014. V. 59. P. 326.
5. Куличихин В.Г., Голова Л.К. // Химия древесины. 1985. № 3. С. 9.
6. Вшивков С.А., Русинова Е.В. // Высокомолек. соед. А. 2008. Т. 50, № 7. С. 1141.
7. Вшивков С.А., Галяс А.Г., Куценко Л.И., Тюкова И.С., Терзиян Т.В., Шепетун 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: АМБ, 2011.
10. Вайсбергер М., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э. Органические растворители. М.: Иностран. лит., 1958.
11. 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.
12. Китаев Е.В., Гревцев Н.Ф. Курс общей электротехники. М.: Советская наука, 1945.
13. Yang J.T. // J. Amer. Chem. Soc. 1958. V. 80, N. 8. P. 1783.
14. Yang J.T. // J. Amer. Chem. Soc. 1959. V. 81, N. 15. P. 3902.
15. Hermans J., Jr. // J. Coll. Sci. 1962. V. 17, N. 5. P. 638.
16. Куличихин В.Г., Платонов В.А., Коган Е.Г. и др. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20, № 10. С. 2224.
17. Малкин А.Я., Исаев А.И. Реология: концепции, методы, приложения. С-Пб.: Профессия, 2007.
18. Parkov S.P., Kulichihin V.G., Kalnykova V.D., Malkin A.Ya. // J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed. 1974. V. 12, P. 1753.
19. Miller W.G., Wu C.C., Wee E.L., Santee G.L., Rai J.H., Goebel K.D. // Pure Appl. Chem. 1974. V. 38, N 1. P. 37.

УДК 541.64: 547.78+541(49+64)

Т. Н. Некрасова, А. Б. Разина, Т. Д. Ананьева, Р. Т. Иманбаев,  
Р. Ю. Смыслов, А. В. Теньковцев

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт  
высокомолекулярных соединений Российской академии наук», 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)- $\omega$ -пиперазина. Методом поляризованной люминесценции определены наносекундные времена релаксации, характеризующие подвижность макромолекул, в растворителях различной природы. Показано, что в водных растворах образуются 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 [1; 2], одновременно они обладают НКТР в водных растворах (около 40°C). Исследования в этой области создают основы для получения нового поколения полимерных материалов для различных областей применения, таких, как медицина, биотехнология и т.д. Амфифильные звездообразные полимеры способны образовывать в растворе надмолекулярные структуры различной морфологии – 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. Включение в амфифильные сополимеры рН или термочувствительные блоки расширяет возможности их применения [4; 5].

Структурообразование в растворах амфифильных сополимеров активно исследуется. Гораздо меньше внимания уделяется изучению релаксационных свойств надмолекулярных структур. В настоящей работе методом поляризованной люминесценции (ПЛ) изучены структурно-динамические характеристики макромолекул звездообразного полимера с окта-бутилкаликс-ареновым ядром [8] и лучами поли (N-изобутироилэтиленимин)- $\omega$ -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)- $\omega$ -пиперазина (схема 1, реакция I) описан в работах [2; 6].

Синтез люминесцентно меченого полимера **1\*** (рис. 1). 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. ДМАА удаляли в вакууме при той же

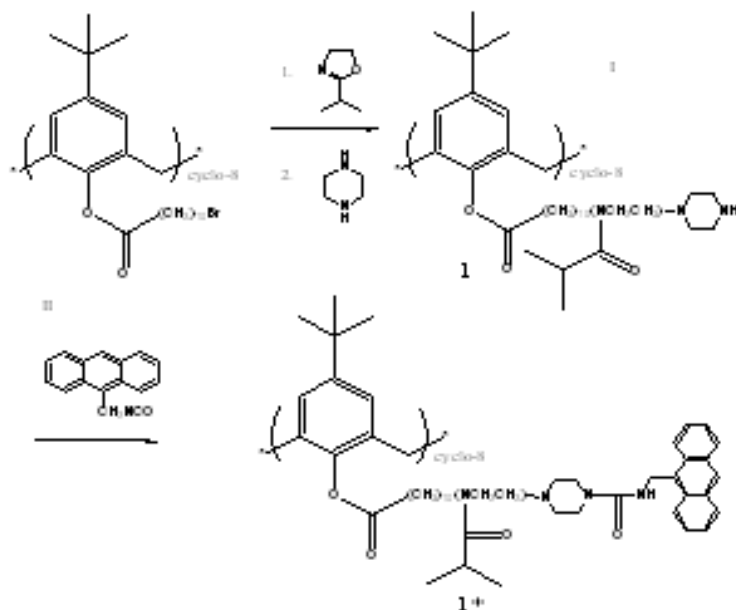


Рис. 1

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 % об. воды.

Диализат меняли несколько раз до исчезновения поглощения в области 350–400 нм,

характерной для 9-алкилантраценов. Полимер выделяли 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  $\epsilon_{372\text{нм}} = 8300$  л/моль см [8]. Оно составило одну ЛМ на ~6 молекул полимера, т.е. одну ЛМ на 48 лучей.

*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

$$\tau_{\text{ВМП}} = (1/P'_0 + 1/3) \cdot 3\tau_{\phi/l} / (1/P - 1/P'_0), \quad (1)$$

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,  $\eta$  – вязкость растворителя). Величину  $T/\eta$  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, 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].

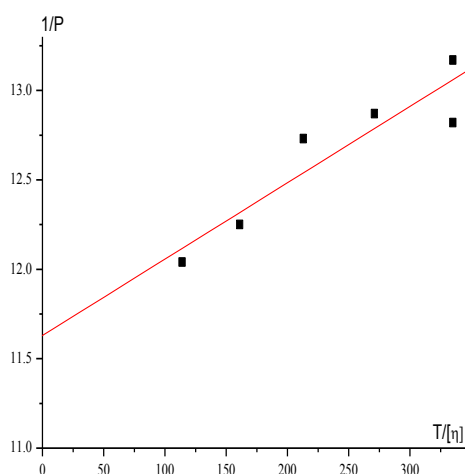


Рис. 1 Зависимость  $1/P$  водного раствора сополимера

На рис. 1 приведена зависимость обратной величины поляризации люминесценции  $1/P$  раствора люминесцентно меченого звездообразного полимера с центральным трет-бутилкаликс[8]ареновым звеном и лучами поли(N-изобутироилэтиленимин)- $\omega$ -пиперазина при изменении вязкости растворителя добавлением сахарозы.

Времена релаксации характеризующие подвижность **1\*** в воде, и параметры, используемые для их определения, приведены в таблице 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

$$\tau_{\text{цел}} = 1.2[\eta]\eta M/RT, \quad (2)$$

где  $[\eta]$  – характеристическая вязкость раствора макромолекул исследуемого сополимера ( $[\eta] = 4 \text{ см}^3/\text{г}$ ),  $M$  – молекулярная масса,  $R$  – газовая постоянная.

Таблица. 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  $\tau_{\text{цел}} = 37 \text{ нс}$ . Полученные из зависимости  $1/P(T/\eta)$  (рис. 1) значения времен релаксации  $\tau_{\text{набл}} = 190 \text{ нс}$  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 и 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  $\tau_{\text{набл}} = 2 \text{ нс}$  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)- $\omega$ -пиперазина в растворе. Установлено, что в водных растворах они образуют мицеллы, состоящие из 5 молекул, корона которых образована лучами поли(N-изобутироилэтиленимин)- $\omega$ -пиперазина. В метаноле полимер представляет собой индивидуальные макромолекулы и наблюдаемые времена релаксации отражают подвижность конца цепи, содержащего люминесцирующую метку.



*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 14-13-00231).*

## 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. С. 471.
3. Mai Y., Eisenberg A. // *Chem. Soc. Rev.* 2012.V. 41. P. 5969.
4. Moughton A.O., Hillmyer M.A., Lodge T. // *Macromolecules*. 2012. V. 45. P. 2.
5. Pergushov D.V., Babin I.A., Plamper F.A., Zezin A.B., Muller A.H.E. // *Langmuir*. 2008. V.24. P. 6414.
6. Witte H., Seeliger W. // *Lieb. Ann.* 1974. P. 996.
7. Краковяк М.Г., Луцик 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. 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. 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. P. 533.
13. Filippov A.P., Amirova A.I., Dudkina M.M., Tenkovtsev A.V. // *Int. J. Polym. Anal. Charact.* 2013. V. 18. P. 567.
14. Паутов В.Д. // *Дис. д-ра физ-мат. наук*. СПб., 1992.

УДК 541.64:543.544

Л.С. Литвинова, И.П. Лезин, А.В. Кашина, Т.К. Мелешко,  
Л.В. Виноградова, А.В. Якиманский

Институт высокомолекулярных соединений РАН, г. Санкт-Петербург

## ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СТРУКТУРНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ПОЛИИМИДНЫХ ЩЕТОК С ПОЛИМЕТАКРИЛАТНЫМИ БОКОВЫМИ ЦЕПЯМИ

*Адсорбционная хроматография в критических условиях использована для анализа полиметилметакрилатных (ПММА) и политретбутилметакрилатных (ПТБМА) боковых цепей, выделенных из молекулярных полиимидных щеток (ПИ-прив-ПММА и ПИ-прив-ПТБМА). Методом тонкослойной хроматографии (ТСХ) показано, что ПММА и ПТБМА отщепленные боковые цепи содержат набор концевых функциональных групп.*

Критический режим хроматографии макромолекул, лежащий на границе между эксклюзионным и адсорбционным режимами (АХКУ), – особый режим разделения, основанный на свойствах системы вблизи критической точки адсорбции [1,2]. Разделение в этом режиме характеризуется исчезновением деления макромолекул по размерам и позволяет исследовать разные типы их структурной и топологической неоднородности, а также определять распределение по типам функциональных групп. Мы использовали АХКУ для анализа боковых цепей ПММА и ПТБМА, выделенных в результате щелочного гидролиза [3, 4] из полиимидных щеток. Полиимидные щетки представляют собой привитые сополимеры, состоящие из основной полиимидной цепи и ковалентно присоединенных к ней боковых цепей ПММА и ПТБМА. Выделение боковых цепей, не сопровождающееся нежелательным частичным гидролизом сложноэфирных групп внутри цепи, должно приводить к получению линейных ПММА и ПТБМА, содержащих одну концевую –СООН группу и, возможно, одну –ОН группу на противоположном конце цепи [5].

Таким образом, задача настоящей работы состояла в том, чтобы в выделенных боковых цепях выявить неоднородность по числу и типу функциональных групп.

В работе использовали образцы узкодисперсных гомополимеров ПТБМА и ПММА и образцы выделенных боковых цепей ПТБМА и ПММА, характеристики которых приведены в табл. 1. В качестве гомополимеров ПММА использовали стандарты фирмы «Macherey Nagel». Гомополимеры ПТБМА были синтезированы. ММР полимеров

Таблица 1. Молекулярно-массовые характеристики полимеров

Образец №	$M_w \times 10^{-3}$	$M_n \times 10^{-3}$	$M_p \times 10^{-3}$	$M_w / M_n$	Образец №	$M_w \times 10^{-3}$	$M_n \times 10^{-3}$	$M_p \times 10^{-3}$	$M_w / M_n$
<b>Гомополимеры ПТБМА</b>					<b>ПТБМА боковые цепи</b>				
1	7.8	7.2	7.7	1,09	10	5.0	2.2	9.6	2.20
2	25.9	25.0	26.1	1.04	11	8.5	4.5	14.5	1.90
3	37.3	35.8	38.5	1.04	12	17.5	13.0	22.0	1.34
4	107.1	103.3	106.8	1.04	13	24.0	21.0	27.1	1.14
					14	65.4	52.7	79.9	1.24
<b>Гомополимеры ПММА</b>					<b>ПММА боковые цепи</b>				
5	27.0	25.7		1.11	15	7.4	5.0	9.0	1.50
6	60.0	58.0		1.07	16	17.4	12.9	15.8	1.35
7	107.0	102.1		1.1	17	19.4	16.9	19.7	1.15
8	265.0	247.7		1.15	18	28.2	24.2	30.9	1.16
9	400.0	375.4		1.14					

$M_w$ ,  $M_n$  и  $M_p$  – средневесовая, среднечисленная и пиковая молекулярные массы соответственно, а  $M_w/M_n$  – индекс полидисперсности.

получали методом ГПХ на хроматографе «Prominence» (Shimadzu) с рефрактометрическим детектором при 40 °С.

Фуллерен  $C_{60}$  («Фуллереновые технологии», Санкт-Петербург) и мезо-тетрафенилпорфирин (ТФП, «Aldrich», США), использовались без дополнительной очистки. Растворители – циклогексан «для спектроскопии» («Merck», Дармштадт, Германия), толуол (ч.д.а.) («Реактив», Санкт-Петербург), ледяную уксусную кислоту (хч) («Реактив») – очищали перегонкой. ТГФ («Реактив») перегоняли над КОН перед экспериментом. Бензол (хч) («Вектон», Санкт-Петербург) очищали по известной методике [6]. Для приготовления смешанных подвижных фаз компоненты взвешивали с точностью не менее 0.1%.

Тонкослойную хроматографию проводили на отечественных пластинах «Сорбфил» («Сорбполимер», Краснодар, Россия) ПТСХ–АФ–В, 10×10 см, со слоем силикагеля КСКГ (диаметр пор 100 Å) на алюминиевой подложке, как описано в работах [7;8]. Хроматографические зоны полимеров обнаруживали карбонизацией в парах йода [7,8]. Величину удерживания  $R_{st}$  определяли как отношение расстояния, пройденного хроматографической зоной полимера к расстоянию, пройденному стандартным низкомолекулярным веществом (маркером фронта в ТСХ) – ТФП или фуллереном  $C_{60}$  [9]. Ошибка определения  $R_{st}$  (относительное стандартное отклонение) не превышала 5% при числе повторов  $n=3$ . Навески образцов и стандартов ( $5 \pm 0.1$  мг) растворяли в толуоле (1 мл). Индексы полярности для смесей растворителей рассчитывали по аддитивному закону  $P' = \sum P_i \varphi_i$ , где  $P_i$  –

индекс полярности Снайдера для чистых компонентов,  $\varphi_i$  – их объемные доли в смеси [10].

Выделенные боковые цепи представляют собой асимметричные бифункциональные макромолекулы, причем концевые группы более полярны, чем серединные звенья. Для решения задач такого типа традиционно используется АХКУ [1;2]. В критических условиях удерживание линейных макромолекул не зависит от молекулярных масс (ММ). Это создает возможность для разделения полидисперсных образцов по числу и типу функциональных групп. В качестве подвижных фаз в АХКУ в основном используют смешанные растворители.

Проблемам анализа линейных полимеров с функциональными группами (как на концах, так и внутри цепи) в условиях жидкостной колоночной хроматографии (КХ) посвящено множество теоретических и экспериментальных работ [2;11–14]. ТСХ также использовали для анализа функционализированных полимеров [13;14]. Ранее [8;15;16] в условиях ТСХ было изучено хроматографическое поведение ПММА в ряде бинарных растворителей и найдены составы, обеспечивающие критические условия для этого полимера. Однако оказалось, что в этих смесях растворителей полимеры с карбоксильными группами остаются на старте при любом соотношении компонентов. В таком случае в КХ предлагается использовать адсорбенты с меньшей удельной поверхностью или адсорбенты другой химической природы [11;12]. В ТСХ благодаря отсутствию ограничений в выборе подвижной фазы более приемлемым вариантом является модификация смешанного растворителя. Нами были предложены бинарные и тройные смеси растворителей, содержащие уксусную кислоту, обеспечивающие критические условия для гомополимеров ПММА и ПТБМА. Составы подвижных фаз и режимы хроматографии гомополимеров, которые этим составам соответствуют, сведены в табл. 2. Боковые ПММА и ПТБМА цепи хроматографировали в тех же смесях, что и гомополимеры.

**ТСХ ПММА.** В настоящей работе использовали пластины со слоем силикагеля КСКГ с размером пор 100 Å и полимеры с  $M_w$  от  $5 \times 10^3$  до  $400 \times 10^3$ , т.е. размер пор близок или меньше размера макромолекул. Ранее [8] было показано, что в ТСХ для разделения гомополимеров ПММА по ММ с переходом от адсорбционного режима к эксклюзионному можно использовать бинарную смесь ТГФ–циклогексан (ЦГ). ПММА с полярными концевыми группами анализировали в тройной смеси растворителей ТНФ–ЦГ– $CH_3COOH$ . Для перехода от адсорбции к эксклюзии гомополимеров ПММА увеличивали содержание ТГФ в смеси, сохраняя постоянной концентрацию уксусной кислоты. Как видно из зависимостей  $lgM_w$ –

$R_{st} \times 100$  (рис. 1а), в составе ТНФ–ЦГ–СН<sub>3</sub>СООН (67.87/27.91/4.22) для гомополимеров реализуются условия, близкие к критическим.

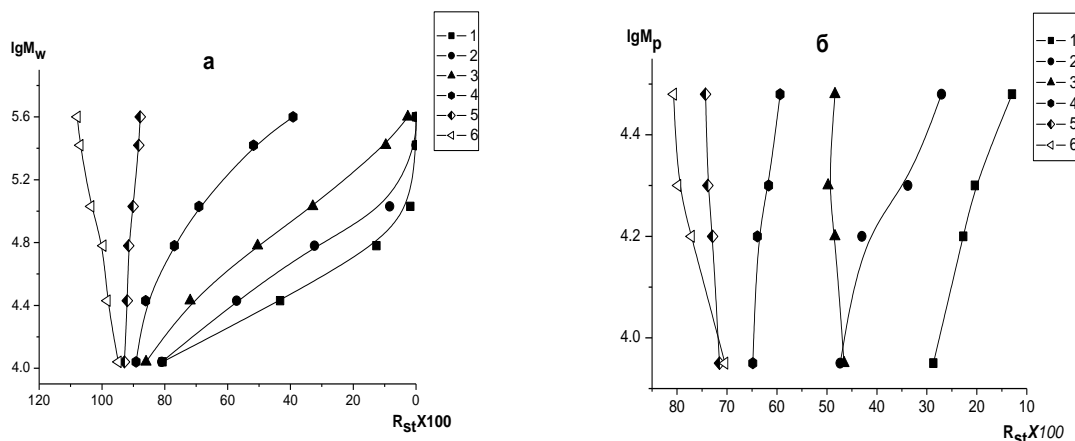


Рис.1. Зависимости в координатах (а)  $lgM_w - R_{st} \times 100$  для гомополимеров ПММА и (б)  $lgM_p - R_{st} \times 100$  для боковых ПММА цепей, полученные при 20°C в смесях ТНФ–ЦГ–СН<sub>3</sub>СООН следующих составов: (объемн. %)/ 59.59/36.20/4.21(1); 61.80/34.14/ 4.07(2); 63.70/32.13/4.08(3); 65.92/29.92/4.15(4); 67.87/27.91/4.22(5); 69.92/25.87/4.21(6). Здесь и далее направление оси абсцисс соответствует увеличению  $V_{уд}$  в колоночной хроматографии.

При изучении хроматографического поведения выделенных

Таблица 2. Условия хроматографии ПММА и ПТБМА и параметры Снайдера,  $P'$  для подвижных фаз

ПТБМА		ПММА		ПТБМА		ПТБМА	
Подвижная фаза							
ТНФ–ЦГ– СН <sub>3</sub> СООН		ТНФ–ЦГ– СН <sub>3</sub> СООН		С <sub>6</sub> Н <sub>6</sub> –СН <sub>3</sub> СООН– Н <sub>2</sub> О		С <sub>6</sub> Н <sub>6</sub> – СН <sub>3</sub> СООН	
Состав	$P'$	Состав	$P'$	Состав	$P'$	Состав	$P'$
19.80/75.60/4 <b>.60</b>	1.2 2	59.59/36.20/4 <b>.21</b>	2.7 1	91.0/8.64/0.3 6	3.0 1		
21.81/73.55/4 <b>.6</b>	1.3	61.80 /34.14/ <b>4.07</b>	2.7 8	89.00/10.56/0 .44	3.0 8	89.68/10. <b>32</b>	3.0 4
23.38/71.95/4 <b>.67</b>	1.3 6	63.70/32.13/4 <b>.08</b>	2.8 6	88.00/11.52/0 .48	3.1 2	87.57/12. <b>43</b>	3.1 1
24.43/70.88/4 <b>.69</b>	1.4	65.92/29.92/4 <b>.15</b>	2.9 5	87.00/12.48/0 .52	3.1 5	85.00/15. <b>00</b>	3.2
<b>25.90/69.36/4</b> <b>.75*)</b>	<b>1.4</b> <b>6</b>	<b>67.87/27.91/4</b> <b>.22*)</b>	<b>3.0</b> <b>2</b>	<b>86.50/12.96/0</b> <b>.54*)</b>	<b>3.1</b> <b>7</b>	<b>83.00/17.</b> <b>00*)</b>	<b>3.2</b> <b>6</b>
37.44/57.91/4 <b>.64</b>	1.8 9	69.92/25.87/4 <b>.21</b>	3.1 0	83.00/16.32/0 .68	3.2 9	80.99/19. <b>01</b>	3.3 3

\*) Критические условия; эксклюзионные условия отмечены косым шрифтом.

боковых цепей (рис. 1б) в тех же подвижных фазах был обнаружен эффект, описанный в работах [11;12], а именно: в составах, обеспечивающих адсорбционные условия, поведение боковых цепей соответствует поведению гомополимеров, т.е.  $R_{st}$  уменьшается с ростом молекулярной массы образца. При увеличении доли ТГФ и переходе к эксклюзионным составам образцы всё так же хроматографируются в адсорбционной области, однако элюируются в порядке, который соответствует эксклюзионному (самым первым движется образец с наибольшей молекулярной массой). Это связано с тем, что основная цепь макромолекулы не сорбируется, а исключается из пор и хроматографируется в режиме эксклюзии. Концевые функциональные группы продолжают адсорбироваться, но этого адсорбционного взаимодействия недостаточно, чтобы заставить исключаящуюся основную цепь макромолекулы войти в пору. В критических условиях на хроматограммах ПММА с концевыми полярными группами были обнаружены

дополнительные зоны, что позволяет сделать вывод, что образцы имеют набор концевых групп. Исходя из химизма процесса можно предположить, что такими группами, кроме  $-\text{COOH}$ , являются  $-\text{Br}$ ,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{CH}=\text{CH}_2$  и др.

**ТСХ ПТБМА.** Другим типом образцов, которые изучались с помощью АХКУ, являются ПТБМА с концевыми полярными группами. В качестве стандартов использовались узкодисперсные гомополимеры ПТБМА. Их хроматографическое поведение изучалось в трех различных подвижных фазах/:  $\text{THF}-\text{ЦГ}-\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6-\text{CH}_3\text{COOH}$  и  $\text{C}_6\text{H}_6-\text{CH}_3\text{COOH}-\text{H}_2\text{O}$ . Зависимости в координатах  $\lg M_p - R_{st} \times 100$  для гомополимеров ПТБМА, полученные при  $20^\circ\text{C}$  в смесях  $\text{C}_6\text{H}_6 - \text{CH}_3\text{COOH}$

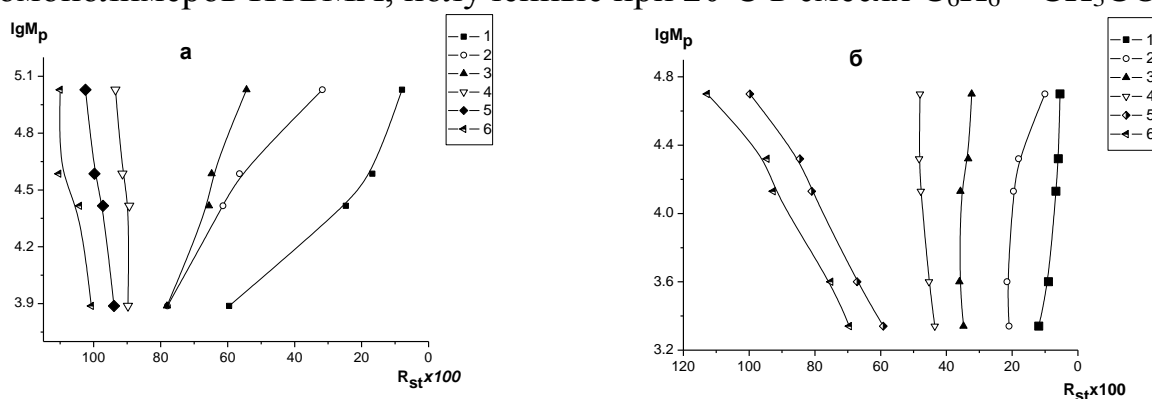


Рис.2. Зависимости в координатах  $\lg M_p - R_{st} \times 100$  для (а) гомополимеров ПТБМА и (б) боковых ПТБМА цепей, полученные при  $20^\circ\text{C}$  в смесях **Бензол –  $\text{CH}_3\text{COOH}$**  следующих составов (объемн. %): 89.68:10.32(1); 87.57:12.43(2); 85.00:15.00(3); 83.00:17.00(4); 80.99:19.01(5); 79.07/20.93 (6)

для эксклюзионного и адсорбционного режимов, а также для критических условий, представлены на рис. 2а. В адсорбционной области  $R_{st}$  уменьшается с ростом ММ полимера, а в эксклюзионной области  $R_{st}$  растет с ростом ММ.

Такие же зависимости и в тех же составах подвижной фазы для боковых цепей ПТБМА представлены на рис. 2б. Для ПТБМА с концевыми полярными группами (рис. 2б) наблюдается такой же эффект, что и для ПММА [11;12]: если основная цепь макромолекулы хроматографируется в эксклюзионном режиме, порядок выхода образцов с концевыми функциональными группами соответствует эксклюзионному режиму, при этом значения  $R_{st}$  отвечают адсорбционному режиму.

И еще одна особенность хроматографического поведения макромолекул с двумя концевыми функциональными группами: для большинства составов, обеспечивающих адсорбционный режим для бесфункциональных цепей, зависимость удерживания от ММ макромолекул с концевыми полярными группами очень слабая или вовсе отсутствует (рис. 2б). В эксклюзионной области составов зависимость от ММ выражена более ярко, при этом порядок выхода образцов соответствует эксклюзионному режиму: чем выше молекулярная масса, тем выше значение  $R_{st}$ . Аналогично боковым цепям ПММА образцы боковых цепей ПТБМА (в условиях, близким к критическим по основной цепи) разделяются на несколько компонентов. Этот эффект продемонстрирован на рис.3, т.е. боковые цепи ПТБМА также полидисперсны по типу функциональных групп.

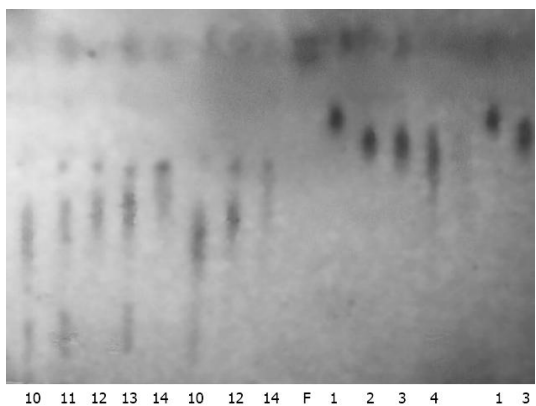


Рис.3. ТСХ-хроматограмма ПТБМА гомополимеров (1–4) и боковых цепей ПТБМА (10–14), полученная при 20°C в смеси  $C_6H_6-CH_3COOH-H_2O$  с составом (объемн. %) 86.50:12.96:0.54. Нумерация треков совпадает с нумерацией образцов в табл.1. F – фуллерен  $C_{60}$ .

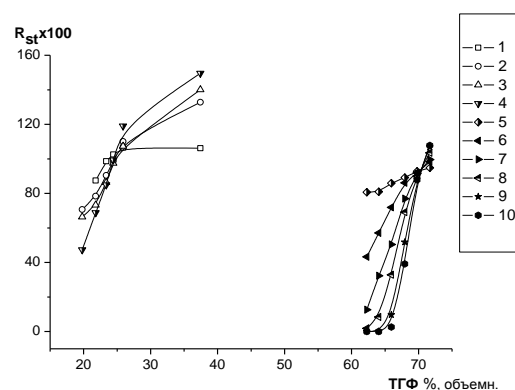


Рис.4. Зависимость  $R_{st} \times 100$  от концентрации ТГФ в смеси ТНФ–ЦГ– $CH_3COOH$  для гомополимеров ПТБМА с  $M_w \cdot 10^{-3}$ : 7.78(1), 25.9(2), 37.3(3), 107.14(4) и гомополимеров ПММА с  $M_w \cdot 10^{-3}$ : 11 (5), 27(6), 60(7), 107(8), 265(9), 400(10) (насыщенная камера, температура 20°C).

Значения  $P'$  для смеси ТНФ–ЦГ– $CH_3COOH$  значительно ниже, чем для двух других смесей (табл.2). В соответствии с выводами работы [7;8;17] можно предположить, что это связано с изменением термодинамического качества растворителя.

Для более точного определения критического состава обычно используют зависимости параметров удерживания  $R_{st}$  от объемной доли  $\phi$ , одного из компонентов подвижной фазы (ТГФ). По точке пересечения

зависимостей находят состав, который соответствует критическим условиям [18]. Такие зависимости для ПММА и ПТБМА в смеси ТНФ–ЦГ–СН<sub>3</sub>СООН представлены на рис. 4. Как следует из рисунка, при близкой концентрации уксусной кислоты содержание ТГФ в смеси, требуемое для разделения ПТБМА, намного меньше, чем для ПММА. Значения *P'* для ПММА выше, чем для ПТБМА (табл. 2). То есть, ПММА на силикагеле адсорбируются значительно сильнее, чем ПТБМА.

Составлены подвижные фазы, в которых реализуются адсорбционный и эксклюзионный режимы, а также критические условия адсорбционной хроматографии для гомополимеров ПММА и ПТБМА. Получены зависимости, связывающие характеристики удерживания со значениями молекулярных масс (калибровочные зависимости) как для гомополимеров, так и для полимеров с концевыми функциональными группами, выделенных в результате щелочного гидролиза полиимидных щеток. Показано, что ПММА и ПТБМА с концевыми полярными группами содержат набор концевых функциональных групп.

*Работа поддержана Российским научным фондом (проект 14-13-00200).*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Belenkii B.G., Gankina E.S., Tennikov M.B., Vilenchik L.Z. Dokl. // Acad. Nauk USSR (in Russian) 1976. V. 231. P.147.
2. Энтелис С. Г., Евреинов В. В., Кузаев А. И. Реакционноспособные олигомеры. М.: Химия. 1985.
3. Xu Y., Becker H., Yuan J., Burkhardt M., Zhang Y., Walther A., Bolisetty S., Ballauff M., Müller A.H.E. // Macromol. Chem. Phys. 2007. V. 208. P. 1666.
4. Braunecker W.A., Matyjaszewski K. // Progr. Polym. Sci. 2007. V.32. P. 93.
5. Якиманский А.В., Мелешко Т.К., Ильгач Д.М., Богорад Н.Н., Власова Е.Н., Ананьева Т.Д. // Известия Академии наук. Сер. химическая. 2012. № 5. С. 994.
6. Гордон А., Форд Р. Спутник химика М.:Мир. 1976
7. Litvinova L. S., Bel'nikovich N. G. // J. Chromatogr. A. 2003. V. 1005. P. 165.
8. Литвинова Л.С., Бельникевич Н.Г. Высокомолек. соед. А. 2010. Т. 52, № 12. С 1.
9. Литвинова Л. С. // Журн. прикл. химии. 2008. Т. 81, № 9. С. 1463.
10. Snyder L.R. // J. Chromatogr. Sci. 1978. V. 16. P. 223.
11. Gorbunov A, Trathnigg B. J. // J. Chromatogr. A 2002. V. 955. P. 9.
12. Gorbunov A.A., Vakhrushev A.V. // Polymer 2004. V. 45. P. 7303.
13. Литвинова Л. С., Кевер Е. Е., Меленевская Е. Ю., Згонник В. Н. // Журн. физ. химии. 1995. Т69, №9. С. 1657.
14. Jyengar D. R., McCarthy T.J. // Macromol. 1990. V. 23. P. 4344.
15. Litvinova L. S. // J. Planar Chromatogr. 2012. V. 25, № 2. P. 112.
16. Litvinova L. S., Bel'nikovich N. G. // Journal of Planar Chromatography. 2013. V. 26., № 2. P. 147.
17. Литвинова Л. С., Бельникевич Н. Г. // Журн. прикл. химии. 2006. Т. 79. № 8. С. 1305.
18. Cools P., Herk. A., German. A.L., Staal W. // J. Liq. Chromatogr. 1994. V. 17, № 14–15. P. 3132.



УДК 541(515+64)

М. А. Симонова, Е. Б. Тарабукина, А. П. Филиппов

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук  
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

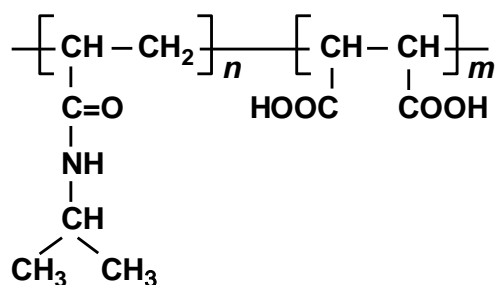
## СВОЙСТВА СОПОЛИМЕРОВ ПОЛИ-(ИЗОПРОПИЛ)АКРИЛАМИДА С МАЛЕИНОВОЙ КИСЛОТОЙ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

*Методами статического и динамического рассеяния света исследовано поведение в разбавленных водных растворах сополимера поли-(изопропил)акриламида с малеиновой кислотой в широком интервале температур при разных значениях рН. Установлено, что макромолекулы сополимера проявляют термо- и рН-чувствительность. С повышением температуры в растворах сополимера наблюдается структурно-фазовый переход, причем температура начала перехода, а также его ширина существенно зависят от рН среды.*

Термочувствительные полимеры привлекают большое внимание исследователей ввиду возможности изменения их свойств в растворах путем небольших вариаций внешних условий. Для разработки медицинских приложений особенно перспективны полимеры с двойной, термо- и рН-чувствительностью. Их макромолекулы меняют свои характеристики, например конформацию, при изменении рН и температуры [1–3]. Среди термочувствительных биосовместимых полимеров хорошо изучен линейный поли-(изопропил)акриламид (ПНИПААМ). В его растворах зафиксирован фазовый переход клубок-глобула, который происходит при нижней критической температуре растворения около 32°C. Выше этой температуры вследствие превалирования гидрофобных взаимодействий макромолекулы теряют растворимость и компактизируются [4;5]. рН-чувствительные макромолекулы изменяют размеры из-за электростатических взаимодействий между ионными группами. рН-чувствительными полимерами являются слабые поликислоты, такие, как полиакриловая и полиметакриловая, малеиновая и др. Комбинацией термо- и рН-чувствительных мономеров в одной цепи можно широко варьировать свойства полимерного материала. Соответственно, полимеры с двойной чувствительностью могут быть получены сополимеризацией соответствующих мономеров. Отметим, что синтез новых мономеров, чувствительных как к изменению температуры, так и к изменению рН, гораздо более трудная задача.

В настоящей работе методом статического и динамического рассеяния света изучаются свойства водных растворов сополимера

ПНИПААМ-МК поли-(изопропил)акриламида с малеиновой кислотой (МК):



Основная задача исследований – установить влияние температуры и pH на процессы самоорганизации и агрегации, происходящие в водных растворах сополимера.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез статистического сополимера ПНИПААМ-МК описан в работе [6]. Сополимер был получен методом свободной радикальной полимеризации в водном растворе. Структура и состав ПНИПААМ-МК были подтверждены методом ЯМР-спектроскопии. Количество малеиновой кислоты в сополимере не превышало шести процентов. Молекулярная масса ПНИПААМ-МК по данным седиментационно-диффузионного анализа составила 28000 г/моль.

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  $\sim 10$  мВ). Калибровку проводили по толуолу, для которого Релеевское отношение равно  $10.8 \times 10^{-6} \text{ см}^{-1}$ . Корреляционную функцию интенсивности рассеянного света получали с помощью коррелятора Photocor-FC с числом каналов 288. Автокорреляционную функцию флуктуации интенсивности рассеяния анализировали методом кумулянтов и регуляризации. Измерения проводили при угле рассеяния  $90^\circ$ . В равновесных условиях, когда характеристики раствора не изменялись во времени, для контроля анализировали угловую зависимость светорассеяния в интервале углов рассеяния от  $45$  до  $135^\circ$ . Температуру  $T$  варьировали от  $21$  до  $55^\circ\text{C}$  с точностью  $0.1^\circ\text{C}$ .

Для приготовления растворов использовали деионизованную воду (плотность  $\rho_0 = 0.997 \text{ г/см}^3$ , динамическая вязкость  $\eta_0 = 0.893 \text{ сПз}$ , показатель преломления  $n_0 = 1.33$  при  $25^\circ\text{C}$ ). Значения pH, равные 2.8, 4.2 и 8.7, получали добавлением раствора 1 н соляной кислоты или 1 н раствора гидроксида натрия в исходный раствор. Исследуемые растворы и растворитель фильтровали через мембранные фильтры («Millipore», США–Франция) с диаметром пор  $0.20 \text{ мкм}$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При комнатной температуре методом динамического светорассеяния в изученных растворах при всех рН зафиксированы три моды: быстрая, характеризуемая величиной гидродинамического радиуса  $R_h^{(б)}$ , средняя с размерами  $R_h^{(cp)}$  и медленная с радиусом  $R_h^{(м)}$  (рис. 1). Значение  $R_h^{(б)}$  совпадает с гидродинамическим радиусом  $R_h$  макромолекул ПНИПААМ-МК. Это позволяет утверждать, что быстрая мода описывает диффузию изолированных молекул полимера. Учитывая литературные данные [7–8], можно полагать, что средняя мода соответствует мицеллоподобным структурам, а медленная – большим агрегатам.

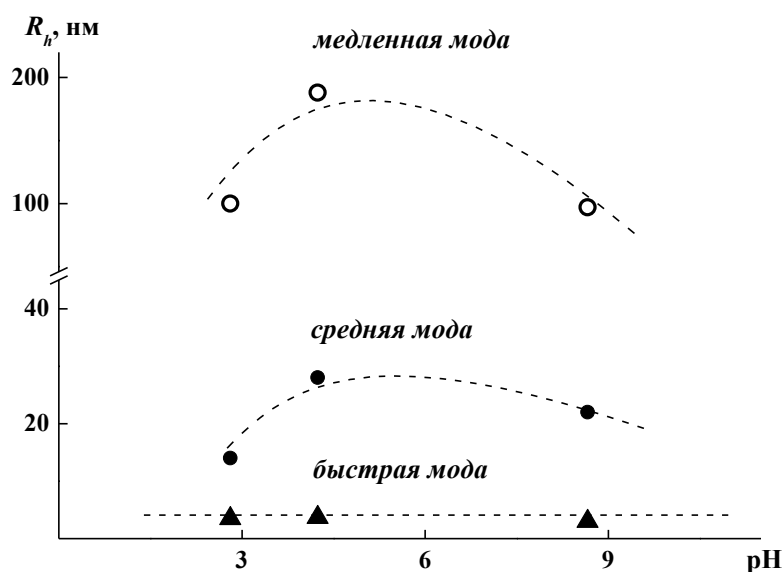


Рис. 1. Значения гидродинамических радиусов  $R_h$  рассеивающих свет частиц в растворах ПНИПААМ-МК при различных рН при комнатной температуре.

Радиус  $R_h^{(б)}$  не зависит от рН, в то время как размеры средней  $R_h^{(cp)}$  и медленной  $R_h^{(м)}$  мод при низких температурах существенно зависят от рН (рис. 1). Следовательно, при варьировании значения рН изменяются размеры мицеллоподобных структур и больших агрегатов.

На рис. 2 приведены зависимости интенсивности рассеянного света  $I$  от температуры  $T$ , полученные при рН растворов 2.8, 4.2 и 8.7. На рис. 3 в качестве примера представлены температурные зависимости гидродинамических радиусов рассеивающих частиц при рН = 8.7 (при других рН данные зависимости имеют качественно подобный характер). На приведенных графиках можно выделить три области температур с характерным поведением сополимера ПНИПААМ-МК.

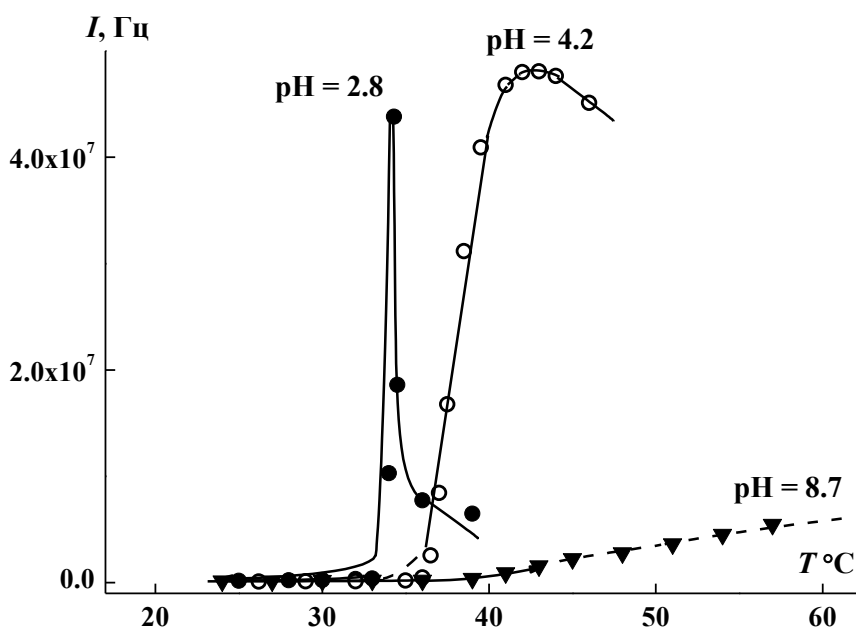


Рис. 2. Интенсивность рассеянного света растворов ПНИПААМ-МК в зависимости от температуры при различных значениях рН

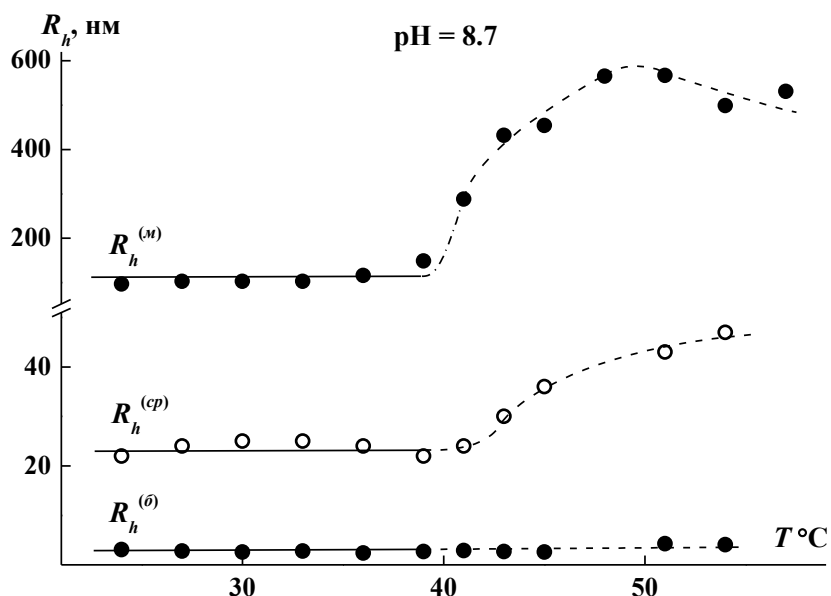


Рис. 3. Значения гидродинамических радиусов  $R_h$  рассеивающих объектов в растворах сополимера ПНИПААМ-МК в зависимости от температуры при рН = 8.7.

В низкотемпературной области до температуры  $T_1$  интенсивность рассеянного света  $I$  очень слабо зависит от температуры, медленно увеличиваясь с ростом  $T$  (рис. 2). При этом гидродинамические радиусы рассеивающих частиц при данном рН не изменяются (рис. 3). Следовательно, слабый рост интенсивности рассеяния может быть обусловлен перераспределением количества рассеивающих частиц малых, больших и средних размеров, а именно увеличением доли мецеллоподобных структур и агрегатов в исследованных растворах. На это указывает изменение интенсивности соответствующих пиков на кривой зависимости  $I$  от  $R_h$ .

Вторая температурная область от  $T_1$  до  $T_2$  характеризуется очень быстрым увеличением интенсивности рассеянного света (рис. 2). Гидродинамические радиусы, соответствующие быстрой моде, в пределах экспериментальной погрешности не изменяются и в этом интервале температур (рис. 3). Напротив, размеры мицеллоподобных структур и агрегатов возрастают с температурой. Это и объясняет резкий рост интенсивности светорассеяния. Область быстрого увеличения  $I$  можно рассматривать как интервал структурно-фазового перехода, происходящего в водных растворах ПНИПААМ-МК.

Третий температурный интервал ( $T > T_2$ ) – эта область, в которой фазовое расслоение раствора завершено. При этих температурах наблюдаются спад интенсивности рассеянного света и уменьшение гидродинамических размеров средней  $R_h^{(cp)}$  и медленной  $R_h^{(m)}$  мод. Уменьшение  $R_h^{(cp)}$  и  $R_h^{(m)}$  отражает компактизацию макромолекул ПНИПААМ-МК в результате потери растворимости. Тот факт, что изменение размеров  $R_h^{(б)}$  быстрой моды не зафиксировано, связан, по-видимому, с небольшими размерами макромолекул сополимера, и уменьшение  $R_h^{(б)}$  лежит в пределах точности экспериментального метода: при  $R_h \leq 3$  нм погрешность определения гидродинамического размера частиц может достигать 30%.

Рис. 2 и 3 наглядно демонстрируют, что положение и ширина пиков интенсивности светорассеяния  $I$  и радиусов  $R_h^{(cp)}$  и  $R_h^{(m)}$  на их температурных зависимостях (т.е. положение и ширина области структурно-фазового перехода) изменяется с рН. В таблице 1 приведены значения температур, при которых наблюдается начало роста интенсивности рассеянного света ( $T_1$ ) и ее спада ( $T_2$ ), а также ширина интервала фазового расслоения  $\Delta T = T_2 - T_1$ . Как следует из табл., с увеличением рН растет как температура начала фазового перехода  $T_1$ , так и температура конца фазового перехода  $T_2$ . При этом при повышении рН меняется и ширина фазового перехода  $\Delta T$ . При значении рН = 8.7 переход становится настолько широким, что экспериментально не удалось зафиксировать его верхнюю границу.

Таким образом, сополимер ПНИПААМ-МК проявляет термо- и рН-чувствительность. При комнатных температурах в водных растворах ПНИПААМ-МК зафиксировано существование трех наборов частиц: изолированных молекул сополимера, мицеллоподобных структур и больших агрегатов. На термочувствительность сополимера ПНИПААМ-МК указывает очень резкое изменение характеристик его растворов с увеличением

Температуры начала  $T_1$  и конца  $T_2$  фазового перехода для растворов ПНИПААМ-МК в зависимости от рН.

рН	$T_1$ °C	$T_2$ °C	$\Delta T$ °C
2.8	34	34.7	0.7
4.2	36.5	43	6.5
8.7	40	-	-

температуры. рН-чувствительность проявляется в том, что с увеличением рН изменяются температура начала фазового расслоения и ширина интервала фазового расслоения. Это связано с тем, что количество заряженных групп в полимере увеличивается и его растворимость улучшается.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 14-13-00231).*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gil E.S., Hudson S. M. // Prog. Polym. Sci. 2004. V. 29. P. 1173.
2. Kumar A., Srivastava A., Galaev I. Y., Mattiasson B. // Prog. Polym. Sci. 2007. V. 32. P. 1205.
3. Dimitrova I., Trzebicka B., Muller A. H. E., Dworak A., Tsvetanov C.B. // Prog. Polym. Sci. 2007. V. 32. P. 1275.
4. Heskins M., Guillet J. E. // J. Macromol. Sci. Part A: Chem. 1968. V. 2. P. 1441.
5. Li J., Wang B., Wang Y. // Int. J. Pharmacol. 2006. V. 2. P. 513.
6. Filippov A. P., Tarabukina E. B., Simonova M. A., Kirila T. U., Fundueanu G., Harabagiu V., Constantin M., Popescu I. // J. Macromol. Sci. Part B: Phys. (in press)
7. Filippov A. P., Belyaeva E. V., Zakharova N. V., Sasina A. S., Ilgach D. M., Meleshko T. K., Yakimansky A. V. // Colloid Polym. Sci. 2015. DOI: 10.1007/s00396-014-3441-3.
8. Steinschulte A.A., Schulte B., Rütten S., Eckert T., Okuda J., Möller M., Schneider S., Borisov O.V., Plamper F.A. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2014. V. 16. P. 4917.

А.П. Филиппов, А.И. Амирова, Т.Ю. Кирилэ, О.В. Голуб, А.Б. Разина,  
А.В. Теньковцев

ФГБУ Институт высокомолекулярных соединений РАН, г. Санкт-Петербург

## ВЛИЯНИЕ ДЛИНЫ ЛУЧЕЙ НА ТЕРМОЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ ЗВЕЗДООБРАЗНОГО ПОЛИОКСАЗОЛИНА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

*Методами статического и динамического рассеяния света исследовано поведение водных растворов образца звездообразного четырехлучевого поли(2-изопропил-2-оксазолин) с каликс[4]ареном в качестве ядра. Определены температурные зависимости интенсивности рассеянного света и гидродинамических радиусов  $R_h$  рассеивающих объектов. При сопоставлении характеристик исследованного полимера с данными для восьмилучевого поли(2-изопропил-2-оксазолина) показано, что изменение числа близких по длине лучей не преводит к качественному изменению свойств водных растворов поли(2-изопропил-2-оксазолинов). Установлено, что с уменьшением числа лучей вдвое увеличиваются гидродинамические размеры формирующихся в растворах агрегатов, а температура фазового расслоения снижается на  $1^\circ\text{C}$ , однако ширина фазового перехода при этом не изменяется.*

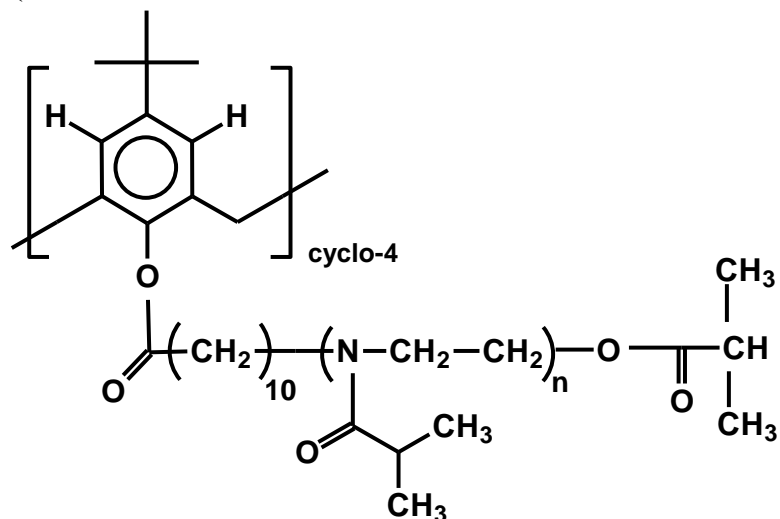
Поли(2-оксазолины) привлекают внимание благодаря перспективам применения в качестве биоматериалов и термочувствительных материалов. Один из представителей этого класса поли(2-изопропил-2-оксазолин) является структурным аналогом поли-N-изопропилакриламида и полиптетиды. Он биосовместим и нетоксичен, его третичная амидная группа стабильна в биологических средах. Уникальное свойство поли(2-изопропил-2-оксазолина) – нижняя критическая температура растворения (НКТР), близкая к температуре человеческого тела (от  $30^\circ\text{C}$  до  $40^\circ\text{C}$ ). Использование мономеров 2-оксазолинов дает возможность функционализации полимеров боковыми и концевыми группами и получать термочувствительные блок-, градиентные и статические сополимеры.

Полимеры сложной архитектуры – дендримеры и сверхразветвленные полимеры, молекулярные щетки, полимерные звезды – активно синтезируются и исследуются в последние годы вследствие широких возможностей регулирования их свойств. Варьирование параметров топологии может значительно изменить характеристики полимера, в частности, в случае термочувствительных полимеров его НКТР и температурный диапазон фазовых переходов. Например, температура помутнения  $T_{cp}$  звездообразного поли(2-этил-2-оксазолина) со сверхразветвленным полиглицерином в качестве ядра на  $7 - 10^\circ\text{C}$  ниже, чем  $T_{cp}$  линейного аналога близкой молекулярной массы (ММ) [1].

В работе [2] описан синтез образцов звездообразного восьмилучевого поли(2-изопропил-2-оксазолина) на основе окта-трет-бутилкаликс[8]арена (ПИПОЗ<sub>8</sub>) с ММ от 12600 до 42000 г/моль. Показано, что водные растворы ПИПОЗ<sub>8</sub> при повышении температуры претерпевают фазовый переход, сопровождаемый потерей растворимости полимера. Температура  $T_{cp}$  лежит в интервале 38 – 45°C. Уменьшение ММ приводит к сдвигу точки помутнения в область более высокой температуры, в то время как интервал температуры, при котором наблюдается фазовый переход, увеличивается от 0.5 до 10°C.

Процессы самоорганизации в водных растворах образца ПИПОЗ<sub>8</sub> с ММ = 20000 г/моль исследованы в работах [3 – 5]. Обнаружено снижение НКТР на 10°C по сравнению с НКТР линейного поли(2-изопропил-оксазолина) той же ММ. При комнатной температуре в растворах ПИПОЗ<sub>8</sub> существуют два типа частиц. Частицы с гидродинамическим радиусом  $R_h^{(s)} = 4.9$  нм – это одиночные макромолекулы или небольшие агрегаты, состоящие из 2 – 3 макромолекул. Их  $R_h^{(f)}$  не зависит от температуры  $T$  и концентрации  $c$  раствора. Гидродинамический радиус  $R_h^{(s)}$  больших агрегатов изменяется при вариации  $T$  и  $c$ , достигая 800 нм при  $c = 0.002$  г/см<sup>3</sup>. При приближении к точке помутнения маленькие частицы исчезают и появляются новые мицеллоподобные агрегаты с радиусом  $R_h^{(m)}$  от 9 до 40 нм в зависимости от концентрации. Отличительная особенность звездообразного ПИПОЗ<sub>8</sub> – очень большая (до 40000 сек) длительность процессов установления равновесного состояния системы после изменения температуры. Это на 1 – 2 порядка больше длительности данных процессов для линейных аналогов.

Цель данной работы – установление влияния числа лучей на поведение термочувствительных полимеров. Для этого изучен четырехлучевой поли(2-изопропил-2-оксазолин) с каликс[4]ареном в качестве ядра (ПИПОЗ<sub>4</sub>):





## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез ПИПОЗ<sub>4</sub> описан в работе [6]. Исследован образец с  $M_n = 13000$  г/моль. Степень полимеризации его лучей  $N_a = 25$  близка к  $N_a = 19$  для ПИПОЗ<sub>8</sub>. Изучался раствор ПИПОЗ<sub>4</sub> в бидисциплированной воде с концентрацией  $c = 0.0166$  г/см<sup>3</sup>. Раствор фильтровали через мембранные фильтры («Millipore», США-Франция) с диаметром пор 0.45 мкм. Методами светорассеяния определены температурные зависимости интенсивности  $I$  рассеянного света, гидродинамических радиусов  $R_h$  рассеивающих объектов и соотношения числа разных типов частиц, присутствующих в растворе ПИПОЗ<sub>4</sub>. Температура регулировалась с точностью 0.1°C. Полученные для ПИПОЗ<sub>4</sub> результаты сопоставляются с характеристиками восьмилучевого ПИПОЗ<sub>8</sub>.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Поведение водных растворов ПИПОЗ<sub>4</sub> качественно подобно тому, что наблюдалось для восьмилучевого ПИПОЗ<sub>8</sub>. Это иллюстрирует рис. 1, на котором приведены температурные зависимости интенсивности  $I$  рассеянного света и гидродинамических радиусов  $R_h$  рассеивающих объектов для сравниваемых полимеров. В обоих случаях при комнатной температуре методом динамического рассеяния света зафиксированы две моды: (1) маленькие агрегаты с гидродинамическим радиусом  $R_h^{(f)}$ , близким к гидродинамическому радиусу изолированных макромолекул, определенному в органическом растворителе, где ассоциативные процессы отсутствуют; (2) большие агрегаты, размер которых  $R_h^{(m)}$  на порядок больше, чем  $R_h^{(f)}$ .

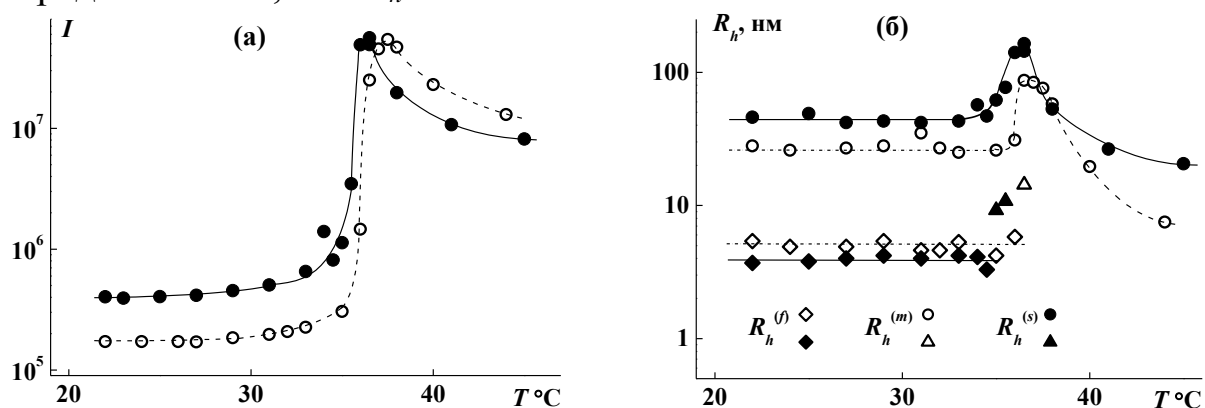


Рис. 1. Температурные зависимости интенсивности  $I$  рассеянного света (а) и гидродинамических радиусов  $R_h$  рассеивающих объектов (б) для ПИПОЗ<sub>4</sub> (закрашенные символы) и ПИПОЗ<sub>8</sub> (незакрашенные символы)

При низких температурах интенсивность рассеянного света раствора ПИПОЗ<sub>4</sub> заметно превосходит соответствующую характеристику для ПИПОЗ<sub>8</sub> (рис. 1 а). Данное различие обусловлено возрастанием в два раза размеров больших агрегатов при переходе от

растворов ПИПОЗ<sub>4</sub> к растворам ПИПОЗ<sub>8</sub> (табл. 1). При этом и для обоих сравниваемых полимеров в растворах превалируют небольшие частицы. На это указывает невысокое значение отношения площадей под соответствующими медленной и быстрой моде пиками на зависимости интенсивности рассеянного света от размеров рассеивающих объектов. Для ПИПОЗ<sub>4</sub> это отношение близко к 8.0. Используя приближение сферических частиц, можно показать, что весовая доля больших агрегатов в растворах ПИПОЗ<sub>4</sub> не превышает 1%. Для ПИПОЗ<sub>8</sub> рассматриваемое отношение площадей еще ниже, оно близко к единице. Соответственно весовая доля больших агрегатов в растворах ПИПОЗ<sub>8</sub> заметно меньше 0.1%.

Таблица 1. Характеристики водных растворов ПИПОЗ<sub>4</sub> и ПИПОЗ<sub>8</sub>

полимер	$R_h^{(s)}$ , * нм	$R_{h-max}^{(s)}$ , нм	$R_h^{(m)}$ , ** нм	$R_h^{(f)}$ , *** нм	$T_1$ , °С	$T_2$ , °С
ПИПОЗ <sub>4</sub>	60	160	13	4.0	35.5	36.5
ПИПОЗ <sub>8</sub>	28	84	14	4.9	36.0	37.5

\* средние значения  $R_h^{(s)}$  при  $T \leq T_1$ ;

\*\* средние значения  $R_h^{(m)}$  в области существования средней моды;

\*\*\* средние значения  $R_h^{(f)}$  в области существования быстрой моды.

В области низких температур (для ПИПОЗ<sub>4</sub> при  $T \leq 34.5^\circ\text{C}$ ) при повышении температуры интенсивность рассеянного света  $I$  увеличивается очень слабо (рис. 1 а). При этом радиусы  $R_h^{(s)}$  и  $R_h^{(f)}$  частиц, присутствующих в растворах ПИПОЗ<sub>4</sub> и ПИПОЗ<sub>8</sub>, не изменяются (рис. 1 б). Возрастание  $I$  обусловлено изменением доли больших агрегатов в растворе: при  $T = 34.5^\circ\text{C}$  она примерно в два раза выше, чем при  $T = 22^\circ\text{C}$ .

При дальнейшем нагревании выше температуры  $T_1 = 35^\circ\text{C}$  наблюдается резкое изменение характеристик раствора ПИПОЗ<sub>4</sub>. Интенсивность светорассеяния увеличивается почти на порядок при повышении  $T$  всего на  $0.5^\circ\text{C}$ . Максимальное значение  $I$  достигается при температуре  $T_2 = 36.5^\circ\text{C}$ .

Резкий рост интенсивности рассеянного света обусловлен рядом факторов. Во-первых, с ростом температуры быстро увеличивается доля больших агрегатов, и при  $T = 35^\circ\text{C}$  частицы, ответственные за быструю моду, исчезают. Во-вторых, в очень узком температурном интервале (около  $0.5^\circ\text{C}$ ) появляются и исчезают частицы нового типа. Их гидродинамический радиус  $R_h^{(m)}$  не зависит от  $T$ . Среднее значение  $R_h^{(m)} = 13$  нм (табл. 1) больше  $R_h^{(f)}$  и меньше  $R_h^{(s)}$ , поэтому мы называем

частицы этого типа «средней» модой. Существование трех типов частиц неоднократно наблюдалось для растворов термочувствительных полимеров разной архитектуры [7 – 8]. Однако обычно третий тип частиц стабилен, и они существуют в широком интервале  $T$  от комнатной температуры до температуры фазового перехода. В случае ПИПОЗ<sub>4</sub>, так же как и в растворах ПИПОЗ<sub>8</sub>, средняя мода нестабильна, он существует только области фазового расслоения в интервале от  $T \geq T_1$  до  $T \leq T_2$ . Третья причина быстрого роста интенсивности рассеяния – возрастание гидродинамических размеров  $R_h^{(s)}$  медленной моды. Значение  $R_h^{(s)}$  увеличивается с температурой более чем в два раза и достигает максимального значения  $R_{h-max}^{(s)}$  при температуре  $T_2$  (табл. 1).

Температурный интервал от  $T_1$  до  $T_2$  можно рассматривать как область фазового расслоения растворов ПИПОЗ<sub>4</sub>. Наблюдаемые в этом интервале эффекты обусловлены изменением растворимости цепей поли(2-изопропил-2-оксазолина), что приводит к агрегатообразованию или самоорганизации макромолекул. Как известно, механизм агрегатообразования и самоорганизации заключается в уменьшении степени гидратации амидных групп поли(2-изопропил-2-оксазолина) и образовании внутримолекулярных водородных связей между амидными фрагментами [9]. В результате растворимость поли(2-изопропил-2-оксазолина) снижается с ростом температуры и в растворе образуются и растут агрегаты. При высоких температурах в результате дегидратации амидных групп полимер полностью теряет растворимость и молекулы могут коллапсировать, что может привести к уменьшению размеров агрегатов. Вероятно, описанные процессы находят свое отражение в зафиксированном выше температуры  $T_2$  уменьшении гидродинамических размеров рассеивающих частиц.

Таким образом, как указывалось выше, поведение водных растворов звездообразных поли(2-изопропил-2-оксазолинов), различающихся числом близких по длине лучей, качественно подобно. Однако наблюдаются заметные количественные различия. Гидродинамические радиусы  $R_h^{(s)}$  больших агрегатов, формирующихся в растворах сравниваемых полимеров, заметно больше для четырехлучевой звезды. При этом данное различие наблюдается во всем исследованном температурном интервале от комнатной температуры до области фазового расслоения. Увеличение размеров агрегатов при переходе от ПИПОЗ<sub>8</sub> к ПИПОЗ<sub>4</sub> можно объяснить увеличением гидрофобности макромолекул четырехлучевого полимера. В пользу этого заключения свидетельствует также снижение температур  $T_1$  и  $T_2$  для ПИПОЗ<sub>4</sub> по сравнению с восьмилучевым поли(2-изопропил-2-оксазолином). Это изменение невелико, оно не превышает 1°C. При этом

ширина фазового перехода, т.е. разность  $T_2 - T_1$ , не изменяется с уменьшением числа лучей и составляет для сравниваемых полимеров  $1.5^\circ\text{C}$ .

В заключение отметим одну общую особенность для звездообразных ПИПОЗ<sub>4</sub> и ПИПОЗ<sub>8</sub>, существенно отличающую их от линейных термочувствительных полимеров. Для исследованных полимерных звезд характерны очень большие времена  $t_{eq}$  установления равновесного состояния системы после изменения температуры. При температурах ниже  $T_1$  время  $t_{eq}$  составляет от 3000 до 5000 с, а в области фазового перехода ( $T_1 < T < T_2$ ) для достижения равновесных значений интенсивности рассеянного света и гидродинамических радиусов агрегатов требуется более 30 000 с. Это на 1 – 2 порядка больше типичных значений  $t_{eq}$  для линейных термочувствительных полимеров [10;11]. Одна из причин такого поведения ПИПОЗ<sub>4</sub> и ПИПОЗ<sub>8</sub> – звездообразная архитектура их макромолекул, при которой гидрофобное ядро окружено плотной оболочкой гидрофильных звеньев поли(2-изопропил-2-оксазолиновых) лучей. Это затрудняет контакты между гидрофобными группами разных макромолекул и существенно замедляет рост агрегатов. Кроме того, следует учитывать, что исследования ПИПОЗ<sub>4</sub> проводились при относительно высокой концентрации  $c = 0.0166 \text{ г/см}^3$  (обычно исследуются растворы термочувствительных полимеров при  $c < 0.05 \text{ г/см}^3$ ) и снижение концентрации может сопровождаться уменьшением  $t_{eq}$ . Такое поведение зафиксировано для ПИПОЗ<sub>8</sub>, для которого, однако, даже при самой низкой концентрации время установления равновесного состояния системы превышало 5000 с [4].

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 14-13-00231).*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kowalczyk A., Kronek j, Bosowska K // Polym. Int. 2011.V. 60. P.1001.
2. Теньковцев А.В., Трофимов А.Е., Щербинская Л.И. // Высокомолек. соед. Б. 2012. Т. 54. С. 471.
3. Filippov A.P., Amirova A.I., Dudkina M.M., Tenkovtsev A.V. // Int. J. Polym. Anal. Charact. 2013. V. 18. P. 567.
4. Amirova A.I., Dudkina M.M., Tenkovtsev A.V., Filippov A.P. // Colloid Polym. Sci. (DOI: 10.1007/s00396-014-3402-x, in press).
5. Filippov A.P., Amirova A.I., Nikolaeva M.N., Dudkina M.M., Tenkovtsev A.V. // Int. J. Polym. Anal. Charact. 2014. V. 19. P. 721.
6. Amirova A.I., Golub O.V., Kirila T.U., Razina A.B., Tenkovtsev A.V., Filippov A.P. // Polymers (in press).
7. Domnina N.S., Sergeeva O.Y., Koroleva A.N., Rakitina O.V., Dobrun L.A., Filippov S.K., Mikhailova M.E., Lezov A.V. // Polym. Sci. A. 2010. V. 52. P. 900.
8. Steinschulte A.A., Schulte B., Rütten S., Eckert T., Okuda J., Möller M., Schneider S., Borisov O.V., Plamper F.A. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2014. V. 16. P. 4917.
9. Obeid R., Tanaka F., Winnik F.M. // Macromolecules.2009. V. 42. P. 5818.
10. Takahashi R., Sato T., Terao K., Qiu X.P., Winnik F.M. // Macromolecules. 2012. V. 45. P. 6111.
11. Han X., Zhang X., Zhu H., Yin Q., Liu H.L., Hu Y. // Langmuir. 2013. V. 29. P. 1024.

УДК 544.35+ 547.458+ 661.728

А.А.Муравьев<sup>1</sup>, А.М.Бочек<sup>2</sup>, Н.П.Новоселов<sup>1</sup>, Е.Н. Попова<sup>2</sup>, Т.Н. Спирина<sup>2</sup>, Ю.Н. Сазанов<sup>2</sup>, В.К.Лаврентьев<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна,  
г. Санкт-Петербург

<sup>2</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт  
высокомолекулярных соединений Российской академии наук», г. Санкт-Петербург

## СВОЙСТВА РАСТВОРОВ СМЕСЕЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ С ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛОМ В ИОННОЙ ЖИДКОСТИ И ПОЛУЧЕННЫХ КОМПОЗИТНЫХ ПЛЕНОК

*Исследованы реологические свойства концентрированных растворов смесей целлюлозы с полиакрилонитрилом в смешанном растворителе 1-бутил-3-метилимидазолий хлориде (БМИХл) с диметилформамидом (БМИХл-ДМФА). Методами рентгеновской дифракции и термогравиметрического анализа изучены структурная организация и термостабильность полученных композиционных плёнок.*

В настоящее время интенсивно изучаются свойства растворов целлюлозы и других природных и синтетических полимеров в ионных жидкостях разного строения [1]. Одно из основных направлений переработки полиакрилонитрильных (ПАН) волокон – получение углеродных волокон (УВ). Композиционные материалы на основе УВ применяют в тех случаях, когда необходимо одновременно учитывать такие показатели, как прочность, жёсткость, малый вес. УВ обладают высокой термостабильностью, химической инертностью, электропроводностью, теплопроводностью и низким коэффициентом линейного теплового расширения [2, 3].

В последнее десятилетие интенсивно изучаются ионные жидкости (ИЖ), в которых растворяются полисахариды и синтетические полимеры [4 – 8], что, в свою очередь, позволяет получать композиционные полимерные материалы через смешение полимеров в общем растворителе. Использование этого нового класса растворителей позволит расширить возможности переработки древесной целлюлозы и ПАН в волокна и пленки. Известно, что целлюлоза хорошо растворяется в 1-бутил-3-метилимидазолий хлориде (БМИХл) с добавкой апротонных разбавителей с целью уменьшения себестоимости процесса [9], а ПАН – в апротонном ДМФА. Представляет научный и практический интерес получить композиционные материалы на основе этих полимеров через растворы в общем растворителе.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования служили древесная целлюлоза со степенью полимеризации (СП) 900 и полиакрилонитрил с СП 2550, полученный методом радикальной полимеризации сополимера с метилметакрилатом (данные ИК-спектроскопии), производства Саратовского НПО «Нитрон». В работе использовалась ионная жидкость (Sigma-Aldrich) 1-бутил-3-метилимидазолий хлорид (БМИХл) ( $T_{пл} = 73^{\circ}\text{C}$ ) [10]. Растворение целлюлозы проводили с предварительным замачиванием в воде согласно методике, описанной в [11]. Контроль за полнотой растворения осуществляли визуально и по изменению оптической плотности растворов с помощью фотоколориметра КФК – 2 в термостатируемой ячейке (при длине волны  $\lambda = 590$  нм). Осаждение целлюлозы из растворов в ИЖ проводили путем добавления дистиллированной воды.

Растворение (ПАН) проводили в диметилформамиде (ДМФА) при температуре  $40^{\circ}\text{C}$  и механическом перемешивании. Полное растворение ПАН происходило в течение 4–5 часов.

Реологические исследования проводились с помощью ротационного реовискозиметра «Реотест - 2.1» с рабочим узлом цилиндр-цилиндр в диапазоне напряжений сдвига от 3 до 600 Па. Измерения проводили в интервале температур от 60 до  $90^{\circ}\text{C}$ . Термостатирования растворов при каждой температуре занимало 20 мин.

Структурную организацию и термостабильность регенерированных из растворов композиционных материалов исследовали методами рентгеновской дифракции и термогравиметрического анализа. Рентгеновские дифрактограммы снимали на установке «Дрон-2.0». Использовалось излучение  $\text{CuK}_{\alpha}$ , монохроматизация осуществлялась Ni-фильтром. Термогравиметрический анализ проводили на установке NETZSCH TG 209 F1 (Термомикровесы). Испытания проводили в диапазоне температур от 30 до  $800^{\circ}\text{C}$  при скорости нагрева  $10^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ . в инертной среде (аргон).

В работе [12] показано, что ПАН можно растворить в БМИХл в течение 5 ч при температуре  $90^{\circ}\text{C}$ . Такая высокая температура может приводить к деструкции ПАН. Поэтому с целью уменьшения расхода ИЖ в настоящей работе растворы смесей целлюлозы с ПАН получали путем смешения раствора целлюлозы в БМИХл с раствором ПАН в ДМФА.

На рис. 1 представлены кривые течения растворов целлюлозы в БМИХл и ПАН в ДМФА и смесей целлюлоза–ПАН в бинарной системе

растворителей БМИХл–ДМФА при разных температурах и разном составе компонентов полимеров.

Раствор ПАН имеет существенно меньшую вязкость в сравнении с раствором целлюлозы в БМИХл. Все кривые течения представляют собой неполные кривые течения неньютоновских жидкостей.

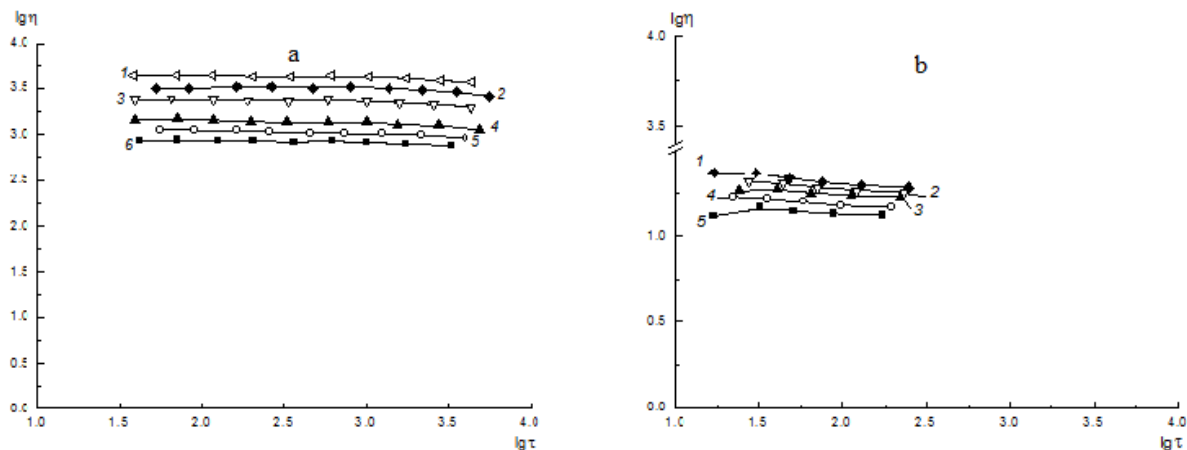


Рис. 1: а) кривые течения 3% раствора целлюлозы в БМИХл при при 60 (1), 65 (2), 70 (3), 80 (4), 85 (5) и 90°C (6); б) кривые течения 3% раствора ПАН в ДМФА при при 60 (1), 65 (2), 70 (3), 80 (4) и 90°C (5);  $\eta$ –вязкость, мПа·с;  $\tau$  – напряжение сдвига, Па $\times 10^{-1}$ .

На основании температурных зависимостей вязкости растворов были рассчитаны значения теплоты активации вязкого течения  $E_a$ . На рис. 2 представлены зависимости вязкости растворов смесей целлюлоза – ПАН и  $E_a$  (кривые 1 и 2) от состава. Значения аддитивных величин вязкости рассчитаны по формуле

$$\lg \eta_{расч.} = \sum W_i \lg \eta_i$$

где  $W_i$  – массовая доля компонента в растворе,  $\lg \eta_i$  – логарифм вязкости раствора каждого из полимеров. По аналогичной формуле были рассчитаны и значения аддитивных величин  $E_a$  (рис. 2, кривая 2).

Видно, что во всем изученном интервале составов наблюдается отрицательное отклонение вязкости и  $E_a$  от аддитивных величин, что указывает на формирование новой менее прочной структуры растворов смесей по мере увеличения доли ПАН в сравнении со структурой раствора целлюлозы в БМИХл. В связи с тем, что по мере увеличения в смесях доли ПАН изменяется и состав смешанного растворителя (возрастает доля ДМФА), было также изучено изменение вязкости раствора целлюлозы в БМИХл с разным содержанием ДМФА (рис. 2, кривая 3).

Видно, что с ростом доли ДМФА в бинарной системе растворителей, наблюдается резкое снижение вязкости раствора целлюлозы. Для объяснения наблюдаемого снижения вязкости необходимо учитывать

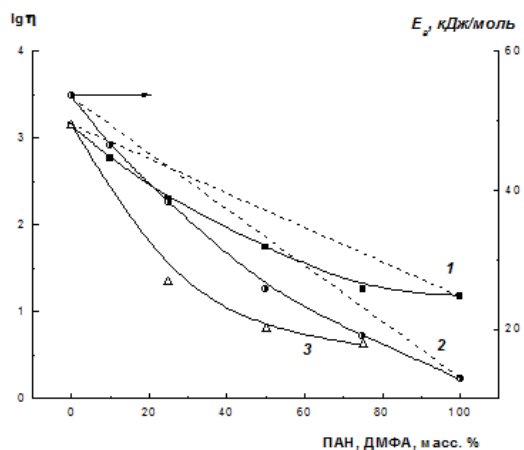


Рис. 2. Зависимости вязкости 3% растворов смесей целлюлоза – ПАН в БМИХл – ДМФА при 80°C (1), теплоты активации вязкого течения  $E_a$  (2) от содержания ПАН (масс. %) и вязкости 3% растворов целлюлозы от содержания в смешанном растворителе ДМФА (3).

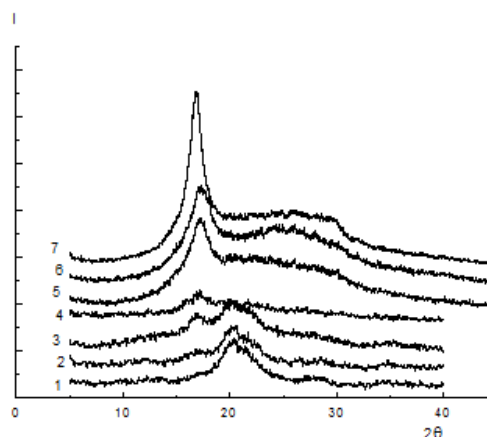


Рис. 3. Рентгенодифрактограммы пленок гидратцеллюлозы (1), смесей гидратцеллюлозы с ПАН (2–5) и пленки ПАН (6), полученных из растворов в БМИХл–ДМФА и исходного порошка ПАН (7). Содержание ПАН: 10 (2), 25 (3), 50 (4) и 75 (5) масс. %.

резкое изменение вязкости самого смешанного растворителя. БМИХл представляет собой расплав ( $T_{пл} = 73^\circ\text{C}$ ) и имеет высокую вязкость, тогда как вязкость ДМФА при этой же температуре в несколько раз ниже.

На эксплуатационные свойства композитных материалов оказывают влияние многие факторы, такие, как совместимость полимеров, их структурная организация, термостабильность и т.п. Поэтому представляет научный и практический интерес исследовать структурную организацию и термостабильность полученных композитов. На рис. 3 представлены рентгенодифрактограммы пленок гидратцеллюлозы, ПАН и композитов на их основе, полученных при смешении растворов целлюлозы в БМИХл и ПАН в ДМФА.

Рентгенодифрактограмма пленки целлюлозы (рис. 3, кривая 1), характерна для гидратцеллюлозы (ЦГ). На рентгенодифрактограммах порошка и пленки ПАН, сформованной из раствора в ДМФА (рис. 3, кривые 6 и 7) наблюдается один рефлекс при угле  $2\theta$   $17^\circ$ , что хорошо согласуется с литературными данными [13]. Наличие только одно рефлекса со слабой интенсивностью указывает на аморфную структуру ПАН, осажденного из раствора в ДМФА. При введении ПАН в матрицу целлюлозы наблюдается тенденция снижения интенсивности рефлексов целлюлозы, указывающая на то, что введение ПАН в раствор целлюлозы приводит к замедлению процесса кристаллизации целлюлозы при формировании композитной пленки. При содержании ПАН больше 50%, практически отсутствуют рефлексы целлюлозы. Можно полагать, что в области составов, в которых содержание ПАН больше 50% может наблюдаться частичная совместимость целлюлозы с ПАН.



На рис. 4 представлены кривые ТГА и ДТГ смесей целлюлозы с ПАН. Видно, что коксовый остаток у пленки ПАН составляет 52%, тогда как у гидратцеллюлозной пленки – 25% (рис. 4а). Также наблюдается немонотонное увеличение коксового остатка в композитных пленках по мере увеличения доли ПАН. При содержании ПАН в пленках до 25% наблюдается возрастание коксового остатка. При содержании ПАН 50% и 75% наблюдается снижение коксового остатка.

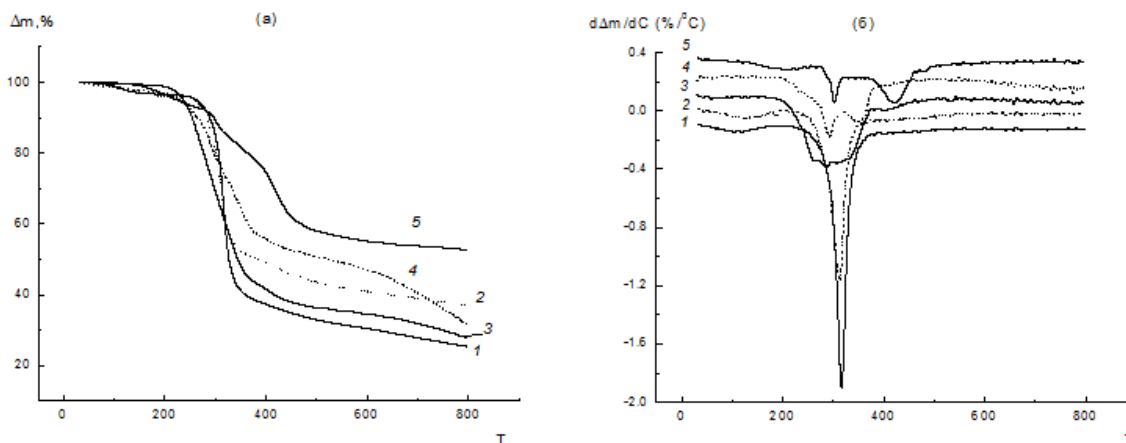


Рис. 4. Кривые ТГА (а) и их производные (б) пленок целлюлозы (1), смесей целлюлозы с ПАН (2–4) и ПАН (5). Содержание ПАН (мас %): 2 – 25%, 3 – 50%, 4 – 75%.  $T$ , °С.  $\Delta m$  – потеря массы пленок (масс.%),  $T$  – °С.

Такие изменения в величине коксового остатка позволяют считать, что в композитных пленках в результате комплексных термохимических реакций (продукты реакций циклизации ПАН, а затем термодеструкции целлюлозы и ПАН) происходит химическое взаимодействие образующихся промежуточных продуктов деструкции полимеров, приводящее к образованию возможно сшитых структур, которые отличаются по своим свойствам от структуры исходных полимеров. Подобная закономерность наблюдалась для композитных пленок хитина с ПАН, полученных из растворов в ДМФА [14].

На дифференциальных кривых ТГА (рис. 4б) для ПАН наблюдаются два минимума температур в области 300–310°C и 400–425°C. Первая температура снижения массы относится к температуре циклизации ПАН, а более высокая температура соответствует температуре максимальной термодеструкции ПАН [15]. Видно, что по мере введения ПАН в целлюлозную матрицу происходит снижение интенсивности минимума температуры максимальной термодеструкции целлюлозы. С другой стороны, введение целлюлозы в матрицу ПАН сразу сопровождается снижением температуры термодеструкции ПАН. При содержании в композите 50% ПАН наблюдается сближение температур циклизации и термодеструкции ПАН. Наблюдаемое резкое снижение температуры термодеструкции ПАН указывает на то, что композит с 50% ПАН ведет себя как единое целое, т.е. полимеры в пленке совместимы. Эти данные

подтверждают полученные ранее результаты рентгеноструктурного анализа, из которых видно, что полимеры в композитах с содержанием до 50% целлюлозы совместимы.

Таким образом, изучены реологические свойства растворов смесей целлюлозы с ПАН в смешанном растворителе БМИХл-ДМФА. Введение в раствор целлюлозы в БМИХл ПАН приводит к разрушению сетки межмолекулярных зацеплений и формированию новой смешанной системы водородных связей и сетки межмолекулярных зацеплений с меньшей прочностью, вследствие чего вязкость и прочность структуры ( $E_a$ ) растворов смесей снижаются. Получены композитные пленки целлюлозы с ПАН из растворов в смешанной системе растворителей в БМИХл-ДМФА и изучена их структурная организация. Полимеры частично совместимы в области составов, содержащих до 50% целлюлозы. На рентгенограммах пленок в области этих составов наблюдается только рефлекс ПАН при угле  $2\theta$   $17^\circ$  и не наблюдаются характерные рефлексы гидратцеллюлозы. Методом ТГА изучена термостойкость композитных пленок. В смесях целлюлозы с ПАН наблюдается снижение температуры термодеструкции ПАН и ее сближение с температурой циклизации ПАН

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Liebert., T. Cellulose Solvents – Remarkable History, Bright Future. // Cellulose Solvents: For Analysis, Shaping and Chemical Modification. ed. by T.Liebert, T.Heinze, K.Edgar. ACS. 2010. P. 3.
2. Chand S. Review Carbon fibers for composites // Journal of Materials Science. 2000.V.35. P. 130.
3. Перепелкин К.Е. // Химия и технология химических волокон. 2002. №4. С. 32–40.
4. Swatloski R.P., Spear S.K., Holbrey J.D. *et al.* // J. American Chemical Society. 2002. V. 124, № 18. P. 4974.
5. Liebert T. // Macromol. Symp. 2008. V. 262, № 1. P. 28.
6. Zhu S., Wu Y., Chen Q. *et al.* // Green Chemistry. 2006. V. 8, № 4. P. 325.
7. Wu Y., Sasaki T., Irie S., Sakurai K. // Polymer. 2008. V. 49, № 9. P. 2321.
8. Kadokawa J. Preparation of Polysaccharide p based Materials Compatibilized with Ionic Liquids // Ionic Liquids: Application and Perspectives. ed. by A.Kokorin. Publ. by InTech. 2011. 674 p. / P. 95.
9. Бочек А.М., Муравьев А.А., Новоселов Н.П. и др. // ЖПХ. 2012. Т. 85, № 11. С. 1809.
10. Wendler F., Todi L.-N., Meister F. // Thermochemica Acta. 2012. V. 528, № 1. P. 76.
11. Бочек А.М., Муравьев А.А., Новоселов Н.П., Забивалова Н.М., Петрова В.А., Юдин В.Е., Попова Е.Н., Лаврентьев В.К. // ЖПХ. 2013. Т. 86, № 12. С. 1966.
12. Weiwei Liu, Lingyan Cheng, Hongyan Zhang, *et al.*// International Journal of Molecular Science. 2007. V.8, P. 180.
13. Bashir, Z. // J. of Material Science Letters. 1993. V.12, P. 1526.
14. Сазанов Ю.Н., Новоселова А.В., Нудьга Л.А., и др. // Журнал прикладной химии. 2005. Т.78, №8. С. 1344.
15. Korobeinyk A.V., Whitby R.L.D., Mikhalovsky S.V. // European Polymer Journal. 2012. V.48, P. 97.

Е.В. Довбий<sup>1</sup>, Н.Н. Баева<sup>2</sup>, С.И. Бандурян<sup>1</sup>, Т.К. Мусина<sup>1</sup>.

<sup>1</sup>ООО «Лирсот», г. Мытищи, Россия;

<sup>2</sup>ФГОБУ ВО «Московский университет технологий и управления им. К.Г. Разумовского (Первый казачий университет)», г. Москва.

## ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ МЕТА-ПАРААРАМИДНОГО ВОЛОКНА АРЛАНА<sup>®</sup> В ПРОЦЕССЕ СВЕТОСТАРЕНИЯ

*Исследованы свойства тканей из волокна Арлана<sup>®</sup> в процессе светостарения. Получены данные о физико-химических свойствах (содержание парамагнитных центров – ПМЦ, удельная вязкость) и физико-механических показателях (разрывная прочность, разрывное удлинение) в условиях инсоляции.*

*Показано, что волокно Арлана<sup>®</sup> может быть использовано для изготовления текстильных материалов специального назначения и их эксплуатации в полевых условиях.*

Доля текстильных волокон со специальными свойствами, в частности, с термо- и огнестойкими, в общем объеме текстиля постоянно возрастает. Потребителям предлагается определенный набор термо- и огнестойких волокон, среди которых не всегда имеется возможность достаточно правильно выбрать необходимое для его последующей эксплуатации. Полимерной основой арамидных волокон являются волокнообразующие ароматические полиамиды (aramиды), макромолекулы которых построены, как правило, чередованием фенильных колец и амидных групп. Благодаря ароматическому характеру исходных полимеров эти волокна отличаются от обычных синтетических волокон, получаемых переработкой алифатических полимеров (полиамиды, полиакрилонитрил, полиолефины) или ароматико-алифатического полиэтилентерефталата, высокими показателями термостойкости и огнезащищенности.

Почти сразу со времени их возникновения в 60-х годах прошлого столетия арамидные волокна развивались в двух направлениях – как метаарамидные широкого текстильного и отчасти технического назначения и в виде параарамидных высокопрочных и высокомодульных нитей для создания на их основе весьма эффективных органопластиков в авиации, космической, ракетной и атомной технике, а также изделий мягкой броневой защиты (бронезилеты, каски) и др. Важнейшие области применения метаарамидных волокон относятся к обеспечению безопасности деятельности человека, а именно:

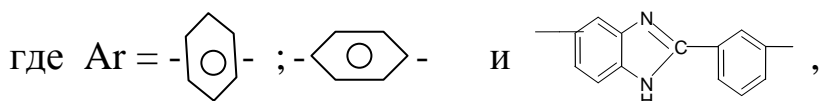
- негорючая полетная одежда летчиков и космонавтов;
- обмундирование армии и внутренних войск;
- защитная одежда спасателей, пожарных, энергетиков, сварщиков, металлургов, нефтяников и др.;
- оплетка нагревостойких проводов в двигателях взрывозащищенного исполнения;

- огнезащищенные мебельные и декоративные ткани для салонов авиалайнеров, в морском и наземном транспорте, напольные покрытия;
- фильтровальные ткани для фильтрации горячих газов и очистки их от токсичной пыли и др.

Для большинства из перечисленных областей использования метаарамидные волокна являются наиболее эффективными текстильными материалами, поскольку они обеспечивают постоянный уровень огнезащиты, не зависящий от сроков эксплуатации, количества стирок и химчисток (в отличие от текстиля, обработанного антипиренами).

Метаарамидные волокна производятся на основе полиметафениленизофталамид (ПМФИА): - исходный арамид для выработки волокон номекс. В СССР на базе ПМФИА вырабатывали волокна фенилон (г. Кустанай, Казахстан). В 90-х годах производство фенилона прекратилось, но в настоящее время его пытаются реанимировать.

В России пока отсутствует производство метаарамидных волокон, но на основе политерефталамида и гетероциклического диаминна:



разработано новое мета-параарамидное волокно Арлана<sup>®</sup> с зарегистрированным товарным знаком, по своим гигиеническим, механическим и технологическим свойствам превосходящее соответствующие метаарамидные волокна [1]. Это волокно имеет существенное преимущество перед зарубежными аналогами по степени огнезащищенности (кислородный индекс 34–35% против 28–30%). Данное волокно имеет хорошие текстильные свойства: прочность – 28–30 сН/текс, удлинение – 11–12%, гигроскопичность – 10–12%. Оно перерабатывается в пряжу, которая используется для получения тканей и трикотажа с защитными свойствами. Отличительные высокие характеристики этого волокна дополняются хорошей экономичностью его производства. Данное волокно является одним из перспективных в группе термо-огнестойких волокон [2].

Фиксация изменения свойств под воздействием солнечного облучения волокон и тканей Арлана имеет практическое значение. В полужесткоцепных полимерах главный эффект солнечного облучения – образование и накопление свободных радикалов с последующим присоединением к неспаренному спину молекул кислорода и окислением. Видимый и особенно УФ-свет эффективно инициируют окисление [3]. Интенсивность света при прохождении через полимер уменьшается, в связи с этим процессы окисления происходят в основном на поверхности волокна. Чем больше свободных радикалов образуется в волокнах и тканях, тем больше ухудшений в качестве – уменьшается прочность, выцветают окраски.

Авторы с помощью метода электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) изучили влияние облучения солнечного света на содержание радикалов и свойства ткани из волокна Арлана® с поверхностной плотностью 215 г/м<sup>2</sup> полотняного переплетения. Облучение проводили дневным рассеянным светом через оконное стекло и в натуральных условиях в период наибольшей солнечной активности (апрель–июнь). Географические координаты: Северная широта – 54° 19', Восточная долгота – 38° 12', Высота над уровнем моря – 221 м.

Спектры ЭПР образцов ткани регистрировали при комнатной температуре на спектрометре электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) «Рубин» (частота модуляции 100 кГц). Количество радикалов рассчитывали по спектру ЭПР в единицах – спин/грамм. Физико-механические показатели ткани – прочность и удлинение – оценивали на разрывной машине «Инстрон 4302» в стандартных условиях. Удельную вязкость, характеризующую степень деструкции полимера в волокне, определяли по стандартной методике. Данные измерений представлены в табл. 1. Из таблицы следует, что в процессе облучения через оконное стекло происходит накопление ПМЦ в волокне. Наблюдается незначительное снижение удельной вязкости волокна Арлана®, сопровождающееся небольшим уменьшением прочности ткани. Разрывное удлинение практически не изменяется.

Данные табл. 1 свидетельствуют об относительно высокой устойчивости нового мета-параарамидного волокна Арлана® к действию рассеянного дневного света, проходящего через оконное стекло.

В табл. 2 представлены результаты испытания образцов ткани из волокна Арлана®, инсолированных в течение различного времени в натуральных условиях.

Таблица 1. Результаты испытания облученных через оконное стекло образцов ткани из волокна Арлана®

Показатель	Ткань Арлана®			
	Длительность облучения (дни)			
	0	21	60	135
Содержание ПМЦ, [R]·10 <sup>-16</sup> сп/г	2,8	4,3	5,0	7,8
Удельная вязкость	1,5	1,52	1,45	1,46
Разрывная нагрузка, Кгс	49,0	45,9	47,7	46,1
Разрывное удлинение, %	11,7	11,3	12,9	11,7

Таблица 2. Результаты испытания образцов ткани из волокна Арлана<sup>®</sup>, инсолированных в течение различного времени в натуральных условиях

Показатель	Ткань Арлана <sup>®</sup>				
	Продолжительность инсоляции (дни)				
	0	45 Апрель- май	135 Апрель- август	170 Апрель- сентябрь	360 Сентябрь - - сентябрь
Содержание ПМЦ, [R] 10 <sup>-16</sup> сп/г	2,1	7,4	9,6	10,2	11,8
Удельная вязкость	1,66	1,24	1,02	1,13	1,13
Разрывная нагрузка, Кгс	95,9	67,4	64,8	34,7	30,6
Разрывное удлинение, %	13,8	12,5	9,3	10,1	8,7

Из данных табл. 2 можно видеть, что наибольшее накопление парамагнитных центров в образцах ткани из волокна Арлана<sup>®</sup> наблюдается в период наибольшей солнечной активности – с апреля по июнь. При последующей инсоляции наблюдается незначительное изменение содержания ПМЦ в образцах. Этот процесс сопровождается изменением физико-механических свойств образцов ткани и снижением удельной вязкости полимера. При этом прочность инсолированных образцов сохраняется на достаточно высоком уровне (60–70%) в течение первых 4–5 месяцев. Для сравнения следует заметить, что волокна СВМ за такой же период теряют примерно 50% прочности.

Разработан ряд способов крашения текстильных изделий из волокна Арлана<sup>®</sup> [4]. В данной работе исследованы образцы ткани, окрашенной периодическим способом в лабораторных условиях дисперсными и катионными красителями. Выбранные марки красителей показали хорошие результаты устойчивости окраски к стирке, трению и свету и были рекомендованы для крашения волокна Арлана<sup>®</sup> [5]. Установлено (таблицы 3 и 4), что определенные марки красителей сохраняют первоначальную окраску в процессе инсоляции и защищают волокно от фотодеструкции.

Таблица 3. Результаты определения содержания ПМЦ в неинсолированных окрашенных образцах ткани из волокна Арлана<sup>®</sup>

Неокрашенная ткань	Содержание ПМЦ, [R] 10 <sup>-16</sup> сп/г		
	Окрашена Дисперсный синий К	Окрашена Дисперсный черный К	Окрашена Катионный синий К
3,5	2,8	2,5	3,2

Таблица 4. Результаты определения содержания ПМЦ в инсолированных окрашенных образцах ткани из волокна Арлана® после их облучения через оконное стекло и без стекла в течение 12 дней в первой декаде июня 2010г.

Марка красителя	Условия инсоляции. Содержание ПМЦ, [R] 10 <sup>-16</sup> сп/г		
	Необлученные	Облученные через оконное стекло	Облученные без стекла
Неокрашенная ткань	1,5	5,9	10,0
Катионный красный 3%	< 1,0	2,6	2,6
Катионный синий 3%	< 1,0	2,2	2,0
Дисперсный серый 3%	2,5	3,8	5,2
Дисперсный синий К 3%	2,3	5,2	6,0

Таким образом, совокупность полученных результатов по светостарению открывает перспективы применения данного волокна Арлана® для изготовления текстильных материалов специального назначения и возможности их использования в полевых условиях.

Авторы выражают благодарность проф. М.М. Иовлевой за полезные замечания при обсуждении работы.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Волохина А.А., Кия-Оглу В.Н., Лукашева Н.В., Сокира А.Н., Педченко Н.В., Полеева И.А. // Высокомолек. соед., сер. А и Б, 2010. Т. 52, № 11. С.2044–2048.
2. Волохина А.А., Баева Н.Н., Кия-Оглу В.Н., Лукашева Н.В., Сокира А.Н., Полеева И.А., Педченко Н.В. // Волокна и нити специального назначения: получение, структура, свойства и применение: сб. науч. тр., Вып. 2, 2010. С. 135–149.
3. Грасси Н., Скотт Дж. Деструкция и стабилизация полимеров. / пер. с англ. – М.: Мир, 1988.
4. Манюков Е.А., Садова С.Ф., Баева Н.Н., Платонов В.А. // Химические волокна. 2005. № 1. С.50–53.
5. Баева Н.Н. Особенности крашения мета-параарамидных волокон: сб. материалов Междунар. научно-техн. конф. Международная академия информатизации, ГОУ ВПО "РосЗИТЛП", М., 2010 г. с. 9-10.

УДК 677.017.63

М.М. Иовлева, Т.К. Мусина, В.Н. Смирнова, Н.Г. Шишкина,  
С.И. Бандурян, В.Н. Кия-Оглу, А.Н. Сокира

ООО «ЛИРСОТ» г. Мытищи

## ВЛИЯНИЕ ФАКТОРА ВРЕМЕНИ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА РАСТВОРОВ И ВОЛОКОН ПАРААРАМИДОВ

*Изучено влияние длительного хранения при комнатной температуре растворов двух типичных представителей параароматических волокнообразующих полимеров – полиамидобензимидазола (ПАБИ) и сополимера амидобензимидазола с *n*-фенилентерефталамидом (СПАБИ) на ряд физико-химических свойств (вискозиметрические, вязкостные и др.), влияющих на их пригодность для переработки в волокна/нити. Показано, что изученные растворы характеризуются стабильными вискозиметрическими, вязкостными и другими свойствами, сохраняя долговременную способность к переработке в волокна/нити.*

Непреходяще актуальным направлением в полимерной науке является изучение влияния времени хранения любого полимера и изделий из него на его структуру и свойства. При этом, как правило, влияние фактора времени рассматривают в сочетании с различными факторами воздействий – температурными, химическими средами, ионизирующими излучениями и др. При таких сочетаниях фактор времени исчисляется обычно часами, несколькими сутками и лишь иногда десятками суток [1]. Длительные исследования влияния одного фактора времени представляются на первый взгляд малоинтересными. Тем не менее в некоторых случаях практики, связанной с переработкой полимеров и эксплуатацией изделий, такие исследования могут быть весьма полезными.

Авторами выполнены долговременные исследования растворов полиамидобензимидазола (ПАБИ), сополимера СПАБИ и соответственно волокон СВМ и Армос, получаемых из растворов. Долговременность некоторых наших исследований исчислялась годами и даже несколькими десятилетиями. В частности, за раствором ПАБИ удалось наблюдать в течение почти четырёх десятков лет (с 1975 по 2013). Такой срок наблюдения за полимерным объектом можно считать весьма необычным во всей истории полимерной науки.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Раствор ПАБИ был приготовлен в 1975 г. в ДМАА + 3% LiCl в соответствии с регламентом для формования нити в производственных условиях во ВНИИВПРОЕКТ’е. Часть раствора была отобрана для



лабораторного исследования в стеклянную, плотно закрывающуюся ёмкость. В качестве основных показателей лабораторного исследования были выбраны: концентрация полимера в растворе (С), характеристическая вязкость  $[\eta]$ , динамическая вязкость  $\eta$ , кислотность

Таблица 1. Показатели раствора ПАБИ в различные годы наблюдения

	1975	1981	1988	2002	2011	2013 май	2013 сентябрь
С%	3,8	3,8	--	3,9	3,9	3,9	3,9
$[\eta]$ , дл/г	7,5	8,1	8,3	8,2	8,2	8,2	8,2
$\eta$ , пз	--	--	--	560	580	553	552
рН	--	--	--	--	5,6	5,6	5,6

рН. Для определения этих параметров использовали традиционные методики: вискозиметрию (вискозиметр Уббелюде), вязкость по Гепплеру, рН-метрию. Определение показателей производилось через различные промежутки времени. Полученные данные приведены в таблице 1.

Из данных табл.1 можно заключить, что основные исследованные показатели раствора ПАБИ практически не изменились по истечении 38 лет. В последние несколько лет заметили потемнение раствора и некоторое изменение запаха. Судя по характеру запаха, похожего на запах уксусной кислоты и диметиламина, можно думать, что причина этих явлений связана с растворителем – ДМАА.

Принимая, во внимание все полученные результаты долговременного наблюдения за раствором ПАБИ, особый интерес вызвал вопрос о возможности сформировать волокна/нити из этого раствора. Для переработки раствора в нити было применено сухо-мокрое формование на лабораторном стенде с гидроприводом через фильеры на 60 отверстий диаметром 0,1 мм со скоростью 15 м/мин. Пластификационная вытяжка варьировалась в широком диапазоне от 150% до близкой к максимально возможной 175 – 185%. Нить промывали в намотках на перфорированных бобинах, подкручивали до 90 кр/м, сушили и термообработывали. Ни одна из стадий переработки раствора в нить не вызывала никаких затруднений. Свойства лабораторных образцов нитей приведены в табл. 2.

Таблица 2. Физико-механические свойства образцов нити из раствора ПАБИ (2013 г.) \*

Т, текс	Прочность макс. СН/текс	Удлинение, %	Пластификационная вытяжка, %
17,0	159	2,16	150
17,5	174	2,30	175
17,0	212	2,71	185

\*Переработка раствора в нить выполнена в лаборатории Арамидных волокон.

Из табл. 2 видно, что максимальная прочность на разрыв нитей, сформованных в лабораторных условиях, находится на уровне 200 сН/Т при удлинении 2,7% . Такой уровень разрывной прочности 200–250 сН/Т и удлинения 2–4% нитей, полученных из растворов ПАБИ мокрым способом, указывался в публикациях 70-х годов прошлого века [2], т.е. именно в тот период, когда было начато нами наблюдение за описанным выше раствором ПАБИ. В настоящей работе выполнено формование исследуемого раствора не только сухо-мокрым, но и мокрым способом. Физико-механические показатели полученных нитей оказались практически на уровне, указанном в табл. 2. Учитывая данные табл. 1 и 2 и упомянутые сведения из публикаций полувековой давности, можно достаточно аргументированно считать, что растворы ПАБИ долговременно сохраняются как по вязкостным и вискозиметрическим свойствам, так и по способности к переработке в волокна/нити с удовлетворительными физико-химическими показателями.

Исторически ПАБИ является предшественником волокнообразующего сополимера СПАБИ, содержащего, кроме звеньев амидобензимидазола, звенья п-фенилентерефталамида. Растворы СПАБИ были избраны также в качестве предмета исследования влияния времени хранения на их свойства. Эти исследования проводились в менее продолжительное время по сравнению с растворами ПАБИ. Тем не менее и эта продолжительность составляет около трёх лет. Для наблюдения был использован так же, как и в случае с раствором ПАБИ, производственный (штатный) раствор, отобранный в цехе в плотно закрывающуюся стеклянную ёмкость. Результаты наблюдения приведены в табл. 3.

Таблица 3. Показатели раствора СПАБИ в период наблюдения

Месяц/ год	11/ 2011	12/ 2011	03/ 2014	Примечание
С, %	~ 5	~ 5	~ 5	--
[ $\eta$ ], дл/г	7,9	7,9	8,0	--
$\eta$ , пз	683	705	689	--
$K_x$ *	0,5	0,6	0,5	--
<sup>**</sup> г, мкм	< 0,02	< 0,02	< 0,02	гомогенный

\* -- константа Хаггинса, \*\* -- средний радиус условных частиц спектра мутности раствора; при  $g < 0,02$  раствор оценивают как гомогенный.

Из данных табл. 3 следует, что вискозиметрические, вязкостные свойства и гомогенность штатного производственного раствора СПАБИ остаются практически без изменений в течение трёхлетнего периода.

Таким образом, из всего изложенного можно заключить: формовочные растворы ПАБИ сохраняют долговременную (до 4-х десятилетий) стабильность вискозиметрических и вязкостных свойств, а также способность к переработке в волокна с удовлетворительными физико-механическими показателями. Трёхлетнее наблюдение за стабильностью во времени формовочных растворов СПАБИ показывает, что они сохраняют такие параметры, как концентрация, характеристическая и динамическая вязкости, константа Хаггинса, структурная гомогенность, измеряемая спектротурбидиметрически.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Басок М.О., Перепёлкин К.Е. и др. // Известия вузов. Технология лёгкой промышленности. 2012, № 4 (Т.14). С. 31–33.
2. Кудрявцев Г.И., Токарев А.В. и др. // Хим. волокна. 1974. № 6. С. 70–71.

М.М. Иовлева, Т.К. Мусина, Л.Я. Коновалова, С.И. Бандурян, Л.И Дрозд  
ООО «ЛИРСОТ», г. Мытищи

## ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ВОЛОКОН АРМОС В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ ФАКТОРОВ: ВРЕМЯ, ВЛАЖНОСТЬ

*Изучена долговременность физико-механических свойств (прочность, статический модуль, удлинение) волокон/нитей\* «Армос» сухо-мокрого формования. Долговременность исчисляется периодом наблюдения и измерений до полугода. Объектами изучения служили образцы нитей, сформованных в производственных штатных режимах. Показано, что каждый из изученных физико-механических показателей изменяется характерным образом. Статический модуль и удлинение претерпевают особенно значимые и своеобразные изменения. Для объяснения полученных результатов привлечены представления о релаксационных процессах и переходах в полимерных системах и изделиях, а также данные о структурных особенностях параарамидных волокон. Релаксационные изменения свойств волокон Армос довольно чувствительны к воздействию влаги.*

Полимерные волокна и изделия из них предназначаются нередко для эксплуатации на очень длительное время. В связи с этим вопросы прогноза свойств волокон в зависимости от времени и различных факторов воздействия имеют всегда важное значение. При этом каждый вид волокна требует отдельного прогнозического рассмотрения с учетом индивидуальных особенностей волокна с точки зрения его химической природы, структуры и областей эксплуатации.

В течение нескольких десятилетий в практике эксплуатации изделий из полимерных волокон применяют изделия из высокопрочных высокомодульных термостойких параарамидных волокон в космической, авиационной, военной технике. Изучению волокон этого класса уделяется большое внимание в мировой и отечественной науке в самых различных аспектах, включая аспект долговременности структурных, физико-механических и физико-химических свойств. Результаты исследований о долговременности структуры и свойств волокон таких ароматических полиамидов как ПФТА, полиамидобензимидазол (ПАБИ), их сополимеров (СПАБИ) нередко оказываются неожиданными и трудно объяснимыми [1;2], побуждая тем самым исследователей к дальнейшим изысканиям.

Настоящая работа содержит результаты изучения физико-механических свойств волокон «Армос» в зависимости от факторов эксплуатации, прежде всего времени хранения после изготовления.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Волокна/нити получали по способу сухо-мокрого формования из растворов сополимера СПАБИ в производственных штатных режимах. Физико-механические показатели (прочность, статический модуль, удлинение) измеряли на приборе «Инстрон 5966» при зажимной длине 500 мм. Измерения производились на образцах штатного изготовления и параллельно после дополнительной сушки. Нити сушили в сушильном шкафу при 110 °С три часа. В этих температурно-временных условиях обеспечивается высушивание до постоянного веса.

Таблица Изменение во времени физико-механических показателей готовой нити Армос: А – без сушки, Б – после сушки. В скобках дано значение коэффициента вариации, через дробь – процент изменения показателя во времени по отношению к исходному значению.

Исходный статический модуль 16 780 кгс/мм<sup>2</sup>, удельная разрывная прочность 250 сН/текс, линейная плотность 59,3 текс, относительное удлинение 2,4 %.

Показатель	Время от момента получения образца, сутки					
		2	10	30	60	90
Текс	А	59,3/ 0	58,9/-0,7	58,5/-1,3	59,0/-0,5	58,9/-0,7
	Б	57,9/ 0	57,9/ 0	57,9/ 0	57,2/-1,2	57,6/-0,5
Удельная разрывная прочность, сН/текс	А	249,3 (4,01)/-0,3	244,1 (3,24)/-2,4	248,7 (1,16)/-0,5	250,0 (2,36)/ 0	242,0 (1,40)/-3,2
	Б	252,0 (3,20)/ 0	252,9 (1,56)/+0,4	250,9 (2,06)/-0,4	254,3 (1,43)/+0,9	252,0 (2,19)/ 0
Статический модуль, кгс/мм <sup>2</sup>	А	15 941 (6,83)/-5,0	16 602 (0,54)/-1,1	16 786 (0,45)/ 0	16 708 (0,95)/-0,4	16 796 (0,50)/+0,1
	Б	17 400 (4,50)/ 0	17 436 (0,80)/+0,2	17 151 (0,26)/-1,4	17 540 (0,97)/+0,8	17 448 (0,49)/+0,3
Относительное удлинение, %	А	2,5 (9,26)/+4,2	2,4 (2,75)/ 0	2,5 (1,19)/+4,2	2,5 (2,85)/+4,2	2,5 (2,71)/+4,2
	Б	2,3 (2,83)/ 0	2,3 (1,60) 0	2,4 (7,72)/+4,3	2,4 (1,25)/+4,3	2,3 (2,36)/ 0

Результаты измерений физико-механических показателей образцов нитей в зависимости от времени и условий хранения одной из четырёх партий приведены в таблице.

При анализе таблицы и рис. 1 и 2 видно, что заметным образом и достаточно своеобразно изменяются во времени статический модуль и удлинение. Изменение модуля может составлять 4–6% со знаком минус от исходного значения в зависимости от времени, прошедшего с момента изготовления волокна. Как видно из рис. 1, по истечении двух-трех суток после изготовления волокна наблюдается возрастание

значения модуля после снижения. К десятым-пятнадцатым суткам у некоторых образцов значение модуля может даже приближаться к исходному, сохраняя всё-таки знак минус. При дальнейшем наблюдении вплоть до тридцатых суток (а у одного из исследованных образцов даже до двухсот суток) значения модуля не претерпевают заметных изменений.

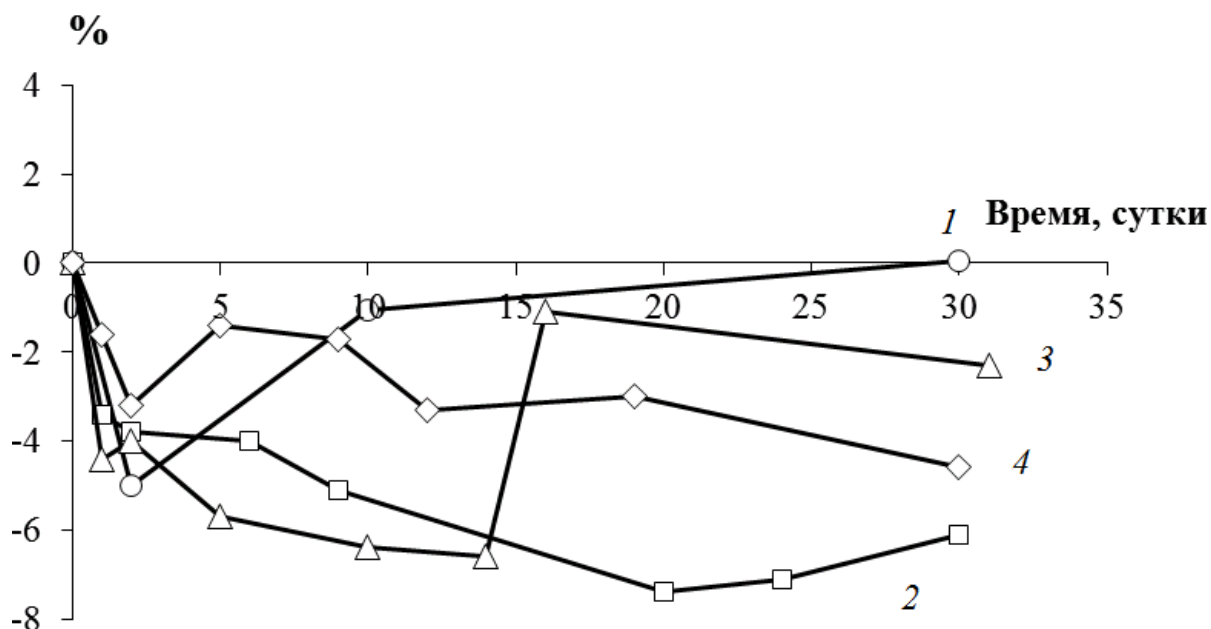


Рис. 1. Изменение статического модуля волокна (нити) Армос во времени ( в % по отношению к исходному значению)  
1,2,3,4 - обозначение производственных штатных партий

Похожие изменения во времени наблюдаются в удлинении исследованных образцов, но в области положительных значений (рис.2).

К изложенному о влиянии времени на свойства волокон Армос, сформованных сухо-мокрым способом, полезно добавить сведения, полученные и частично опубликованные нами ранее о влажно-временных зависимостях физико-механических показателей аналогичных сополимерных волокон, сформованных (текс 100) мокрым способом [3]. В работе [3] показано, что даже не долговременное, а всего лишь двухнедельное водное (жидкая вода) воздействие вызывает большие

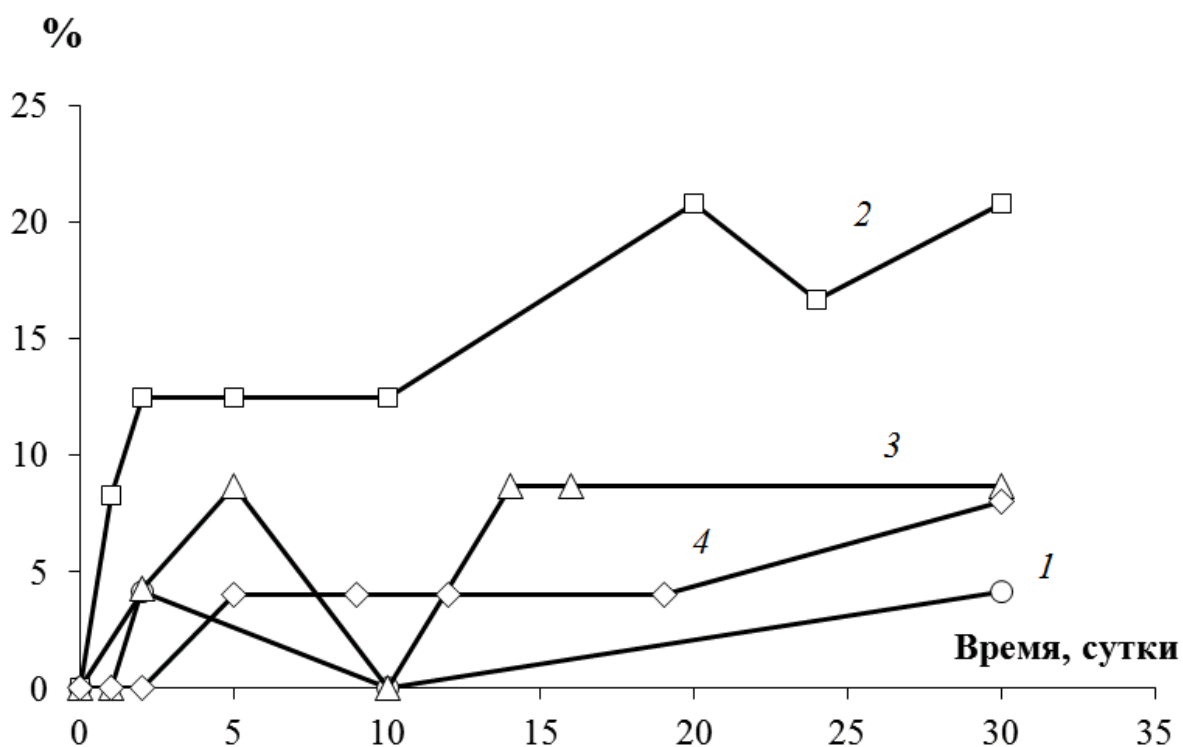


Рис. 2. Изменение удлинения волокна (нити) Армос во времени (в % по отношению к исходному значению). 1,2,3,4 - производственные штатные партии.

отрицательные изменения в физико-механических и структурных свойствах. Особенно существенные изменения наблюдались в значениях статического модуля. Они могли достигать 20–30%. Изменения без водного воздействия составляли при наблюдении в течение двух лет 4–13%.

Анализируя данные табл., следует обратить внимание на коэффициенты вариации и изменения их значений во времени. Изменения происходят в течение месяца и даже дольше.

Изменения коэффициента вариации любого показателя во времени указывают, как известно, на то, что имеет место релаксационное выравнивание рассматриваемого свойства и соответствующей составляющей структуры. Структура волокон параароматических полиамидов во многом ещё недостаточно изучена. Тем не менее предположительно, принимая во внимание накопленные данные, можно предполагать [3], что структурными составляющими волокон Армос являются образования, формирующие сетчатый континуум. Узлами в таком континууме служат образования типа локальных субмикрорекристаллитов из звеньев хорошо кристаллизующегося ПФТА. Узлы связываются образованиями из звеньев ПАБИ, склонного преимущественно к жидкокристаллическому упорядочению. Именно такое двуединство фрагментов сетчатой структуры должно обуславливать своеобразное поведение волокон при ориентационных

процессах в условиях вытягивания и последующей релаксации с перераспределением напряжений, их выравниванием и структурными изменениями.

Достижение даже псевдоравновесных, не говоря уже о равновесных, состояний в таких структурах, очевидно, будет весьма долговременным. Такие долговременные преобразования, по-видимому, отображаются в приведенных выше результатах изучения физико-механических показателей, в частности статического модуля и удлинения.

В таблице во всех графах приведены данные о влиянии временного фактора на показатели образцов после их высушивания. Наблюдающиеся заметные изменения значений статического модуля при удалении влаги образца при нагревании до 110 °С связаны, как можно предполагать, продолжая придерживаться вышеизложенных представлений о

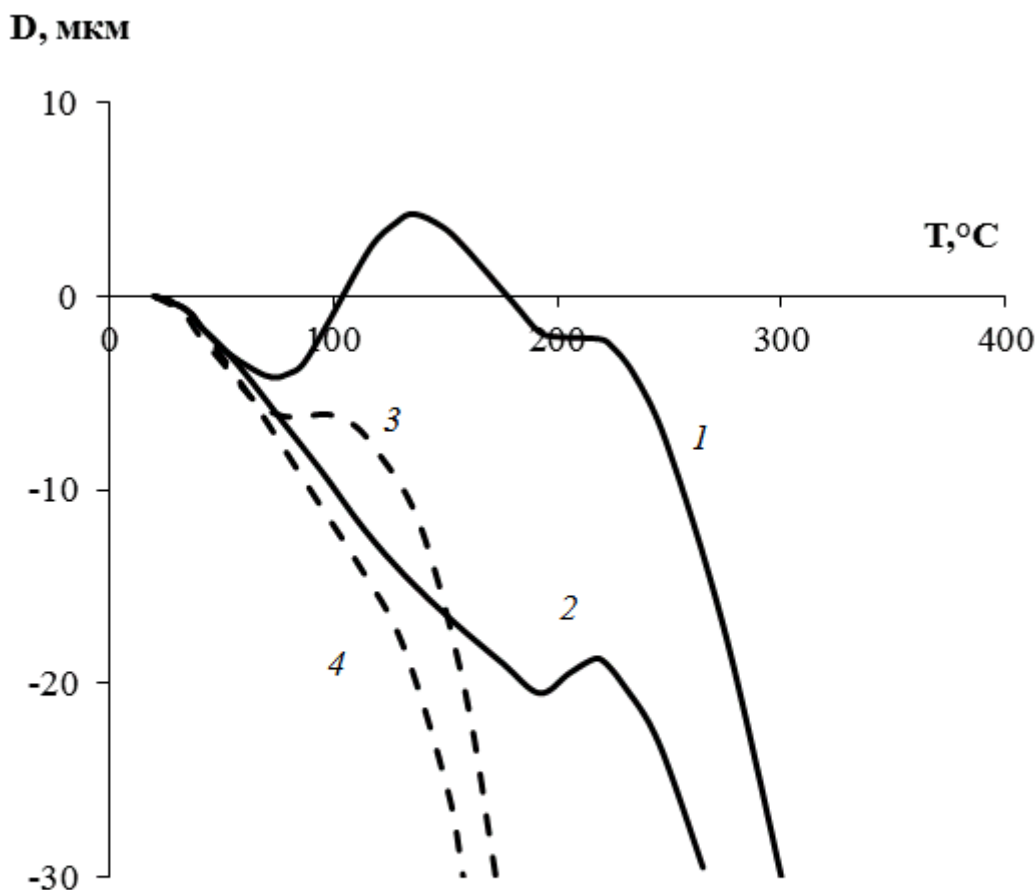


Рис. 3. Термомеханические кривые термообработанных (сплошные линии) и термовытянутых (пунктир) волокон (нитей) Армос: 1, 3 - без сушки; 2, 4 - после сушки.

«двуединой» сетчатой структуре волокон Армос, с локальными процессами ЖК упорядочения и кристаллизации.



Эти локальные процессы могут, очевидно, происходить при достижении температуры расстекловывания  $\beta$ -уровня ( $T_\beta$ ). В этой связи уместно привести результаты наблюдений за термомеханическими свойствами тех же образцов, что использованы и при исследовании комплекса физико-механических показателей, по истечении четырех месяцев с момента изготовления волокна (рис. 3). На рис. 3 приведены участки термомеханических кривых двух пар образцов нитей: термообработанных (Т/О) и термовытянутых (Т/В). Каждая пара кривых получена до – и после высушивания образца. На кривой 1 присутствуют две температуры расстекловывания:  $T_\beta$  и  $T_\alpha$ . На кривой 2  $T_\beta$  не проявляется, как этого и следовало ожидать согласно теории релаксационных переходов. В то же время почти не изменяется основная температура расстекловывания –  $T_\alpha$ . Кривые 3 и 4 менее наглядно описывают процесс расстекловывания. Тем не менее, и они, как и кривые 1 и 2, по характеру согласуются с общепринятыми представлениями о том, что полимеры, богатые функциональными группами, характеризуются не одной температурой стеклования, а несколькими, и их проявление определяется временными и влажностно-температурными условиями [4].

Таким образом, физико-механические показатели (прочность, статический модуль, удлинение) волокон/нитей Армос сухо-мокрого формования при долговременном наблюдении и изучении достаточно чувствительны к присутствующей в них влаге. Каждый физико-механический показатель имеет свой характер изменения под влиянием времени и влаги. Для понимания специфики характера изменений изученных показателей привлечены представления об особенностях структуры и релаксации полимерных волокон класса параарамидов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Баженов С.Л., Рогозинский А.К. // Высокомолек. соед. А-Б. 2000, Т. 42, №12. С. 2153. 2177.
2. Иовлева М.М., Мусина Т.К., Смирнова В.Н. и др. // Физико-химия полимеров: синтез, свойства и применение. Тверь, 2015.
3. Иовлева М.М., Коновалова Л.Я., Дрозд Л.И. и др. // Хим. волокна. 2001. №1. С. 22.
4. Берштейн В.А., Егоров В.М. // Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров. Л: Химия, 1990.

## II. Биополимеры, гидрогели

УДК 577.1:543.422.27

М.М. Овчинников<sup>1</sup>, С.Д. Хижняк<sup>2</sup>, Л.Р. Арутюнян<sup>3</sup>, Т.В. Перезовова,  
А.Н. Адамян, Р.С. Арутюнян<sup>3</sup>, П.М. Пахомов<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Тверская государственная медицинская академия

<sup>2</sup>Тверской государственной университет

<sup>3</sup>Ереванский государственный университет

### ГЕЛЕОБРАЗОВАНИЕ В НИЗКОКОНЦЕНТРИРОВАННЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРАХ, СОДЕРЖАЩИХ L-ЦИСТЕИН И НИТРИТ СЕРЕБРА

*Исследован процесс структурирования супрамолекулярной системы на основе низкоконцентрированных водных растворов L-цистеина и нитрита серебра с применением метода Фурье-ИК спектроскопии. Рассмотрен механизм гелеобразования.*

Авторы уже в течение ряда лет изучают процессы гелеобразования в сильно разбавленных водных растворах, содержащих нитрат серебра и аминокислоту L-цистеин [1] либо производное цистеина – N-ацетил-L-цистеин [2]. Было показано, что в ходе эволюции водной системы, полученной сливанием исходных реагентов, последовательно реализуется ряд структурных уровней взаимодействующих компонентов, первым из которых является образование молекул меркаптида серебра. Это самая быстрая стадия, за которой следует стадия формирования кластеров, цепочек кластеров и фрагментов пространственной сетки из цепочек кластеров. Раствор, в котором в водной среде распределены фрагменты пространственной сетки, называется цистеин-серебряный раствор (ЦСР). ЦСР при концентрации (по серебру 3,75 мМ и L-цистеину – 3 мМ) также способен при длительном стоянии образовывать слабый гель. Увеличение концентрации исходных компонентов приводит к формированию более прочных гелей. Интересно отметить, что взаимодействие N-ацетил-L-цистеина с нитратом серебра не приводит к образованию структуры, подобной ЦСР, и при эволюции этой системы сразу образуется гель. В настоящей работе изучается более сложный процесс гелеобразования при взаимодействии L-цистеина с нитритом серебра при комнатной температуре. Сложность этой системы заключается в том, что нитрит-анион в противоположность нитрат-аниону не является химически нейтральным по отношению к L-цистеину, а способен взаимодействовать с аминогруппой цистеина в кислой среде. Цель работы – изучение условий и механизма гелеобразования в системе на

основе низкоконцентрированных водных растворов L-цистеина и нитрита серебра.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе были использованы реактивы: серебро азотистокиислое, серебро азотнокиислое 99% («Lancaster»), L-цистеин 99% («Across»), калий азотистокиислый, калий азотнокиислый, натрий азотистокиислый. Все растворы готовились на бидистиллированной воде.

Растворимость нитрита серебра в воде при 25°C в 550 раз меньше, чем нитрата серебра, и составляет 0,0266 М. Для приготовления рабочих растворов использовался исходный раствор с концентрацией 0,01 М.

Приготовление исходного раствора нитрита серебра с концентрацией 0,01 М: к навеске нитрита серебра приливается рассчитанное количество воды, навеску растворяют при постоянном помешивании и нагревании при 60°C. Раствор хранят в защищенном от света месте.

Приготовление ЦСР с концентрацией по серебру 3,75 мМ и L-цистеину 3 мМ: 127,5 мг нитрата серебра растворяют в 40 мл воды, 72,6 мг L-цистеина растворяют также в 40 мл воды; растворы сливают, быстро доводят общий объем до 100 мл, смесь энергично перемешивают и ставят на ночь в термостат, предварительно нагретый до 40°C (затем выключенный), до образования прозрачного, чуть желтоватого раствора.

Методика изучения структурирования в растворах, содержащих L-цистеин и нитрит серебра: в пробирке на 4 мл к водному раствору нитрита серебра добавляли рассчитанное количество воды, чтобы общий объем системы (после добавления раствора цистеина) составлял 2 мл, затем приливали раствор L-цистеина, смесь быстро перемешивали встряхиванием, ставили в темное место, и через 18 ч фиксировали наблюдаемый эффект. В опытах использовали только свежеприготовленные растворы L-цистеина.

Эксперименты по модификации ЦСР нитритом натрия проводились следующим образом: к 1 мл ЦСР, приготовленному по вышеуказанной методике, приливали раствор нитрита калия концентрацией 0,03 М определенного объема, затем добавляли воду до объема системы 2 мл, смесь встряхивали и ставили в темное место. Эффекты изменения в системе в виде гелеобразования, либо образования осадка фиксировали в течение нескольких дней.

Методика приготовления образцов для ИК спектроскопических исследований: в стеклянном стаканчике на 50 мл приготавливали 20 мл геля, содержащего приблизительно 20 – 25 мг сухого вещества. Стаканчик с гелем помещали в морозильную камеру холодильника и водную систему замораживали. Затем, образовавшуюся ледяную массу

размораживали при температуре 40°C. Надосадочную жидкость осторожно сливали, а осадок промывали дважды водой и один раз спиртом, применяя для отделения осадка от жидкости центрифугирование. Осадок, не изымая из пробирки, высушивали в термостате при 40°C до постоянного веса.

ИК спектры образцов, приготовленных в виде таблеток с бромидом калия, навеска которого составляла ~ 700 мг, а исследуемого вещества ~ 22-24 мг, записаны на Фурье-ИК спектрометре «Vertex 70» фирмы «Bruker», спектральное разрешение составляло 4 см<sup>-1</sup>, количество сканов – 32.

Прочность гелей оценивалась по характеру деформации столбика геля в пробирке при ее переворачивании на 180°. Определенному типу деформации присваивался соответствующий балл [1].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Сливание водных растворов L-цистеина и нитрита серебра приводит к образованию мутноватой смеси, как и в случае с нитратом серебра. Со временем смесь, в зависимости от концентраций компонентов превращается, либо в прозрачный (или немного мутноватый) гель желтоватого цвета, либо в системе образуется осадок оранжевого цвета. Данные этих экспериментов приведены на рис. 1.

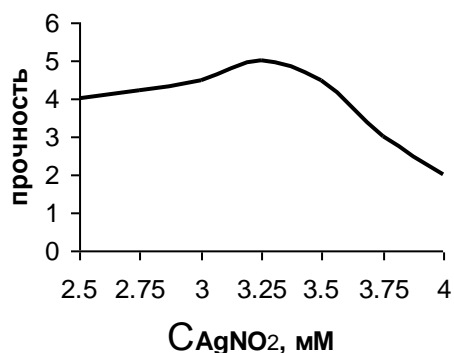


Рис. 1. Зависимость прочности гидрогелей (в баллах), формируемых в системе AgNO<sub>2</sub>-L-цистеин, C<sub>цист</sub> = 3 мМ

Установлено, что в исследованной области концентраций компонентов наибольшая прочность гелей достигается при их молярном соотношении, лежащим в области 1,00 – 1,17. Для сравнения отметим, что в случае системы L-цистеин – нитрат серебра это соотношение составляло 1,25, а для системы N-ацетил-L-цистеин – нитрат серебра оно было равно 1,00. Для растворов с эквимольным соотношением компонентов установлено, что увеличение их концентрации приводит к уменьшению времени созревания гелей и увеличению их прочности. Так, для растворов с концентрацией нитрита серебра 3 мМ гель формируется через 42 ч (прочность составляет 4,5), для растворов с концентрацией 6 мМ гель такой же прочности образуется через 18 ч, а через 42 ч его прочность возрастает до 4,8.

Если в какой-либо системе, образованной смешением растворов нитрита серебра и L-цистеина, формируется гель, то можно

предположить, что гель будет образовываться и в системе, полученной смешением растворов нитрата серебра, L-цистеина и нитрита натрия (или калия), поскольку в такой системе будут присутствовать в эквивалентном количестве те же катионы и анионы, ответственные за гелеобразование. Действительно, смешением указанных компонентов можно получить гели, но только в области концентраций иона серебра, соответствующих правой области рис. 1 (т.е. от 3,5 мМ). Отсутствие гелеобразования при других концентрациях может быть связано с присутствием в составной системе на основе нитрата серебра и нитрита

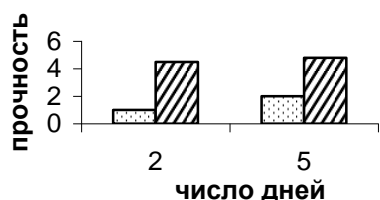


Рис. 2. Зависимость прочности гелей в системе  $\text{AgNO}_2$ -L-цистеин от времени в присутствии  $\text{KNO}_3$  (столбцы с точечной заливкой) и отсутствии (столбцы со штриховкой).  $C_{\text{AgNO}_2} = C_{\text{KNO}_3} = 3,5$  мМ,  $C_{\text{цист}} = 3$  мМ

натрия избыточного количества электролита по сравнению с системой на основе нитрита серебра. Это предположение было проверено сравнением гелеобразования в системе  $\text{AgNO}_2$  – L-цистеин в отсутствие дополнительных электролитов и гелеобразованием в той же системе в присутствии  $\text{KNO}_3$ , как показано на рис. 2. Видно, что в присутствии нитрата калия в концентрации, равной концентрации нитрита серебра, формируются гораздо менее прочные гели, причем процесс их упрочнения гораздо значительно растянут во времени. Как станет ясно из дальнейшего изложения, механизм ухудшения гелеобразования в присутствии нитрата калия, вероятно, связан с уменьшением энергии взаимодействия локальных противоположных зарядов в области перекрытия цепочек кластеров, вследствие их экранирования ионами введенного в систему электролита. Итак, на основании эксперимента можно утверждать, что присутствие нитрит-ионов в системе, приготовленной на основе L-цистеина и ионов серебра, способствует протеканию процессов гелеобразования.

Из сравнения ИК спектров вымороженной дисперсной фазы ЦСР и дисперсной фазы геля, образованного в системе  $\text{AgNO}_2$ -L-цистеин (рис. 3), следует, что во втором случае наблюдается уменьшение поглощения в области  $3250-2700$   $\text{см}^{-1}$ , характерного для валентных колебаний N-H группы  $-\text{NH}_3^+$  [3]. В то же время возникает избыточное, по сравнению с образцом из ЦСР, поглощение в области  $1100-1000$   $\text{см}^{-1}$ , за которое ответственно валентное колебание C-O группы [3]. Эти данные могут быть интерпретированы как результат замены группы  $-\text{NH}_3^+$  в цистеиновом радикале сеточной структуры ЦСР на гидроксильную группу с образованием связи C-O.

ИК спектроскопические данные достоверно подтверждаются большим опытным материалом по реакционной способности соединений, содержащих аминогруппу. Хорошо известно, что в кислой среде первичные алифатические амины, а также аминокислоты взаимодействуют с азотистой кислотой с образованием очень нестабильного диазониевого иона, который распадается уже при температуре около  $0^{\circ}\text{C}$ , отщепляя молекулу азота [4]. Азотистая кислота присутствует в системе в результате протонирования нитрит-ионов:  $\text{H}^+ + \text{NO}_2^- \rightarrow \text{HNO}_2$ . Она реагирует с аминогруппой по схеме  $\text{R-NH}_2 + \text{HNO}_2 \rightarrow \text{R-OH} + \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Через R здесь обозначена та часть органической молекулы, которая связана с аминогруппой. Для протонированной аминогруппы схему реакции можно представить следующим образом:  $\text{R-NH}_3^+ + \text{NO}_2^- \rightarrow \text{R-OH} + \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Это – реакция дезаминирования. По количеству выделенного азота она используется для определения аминогрупп в органических соединениях уже более 100 лет [5]. Следует отметить, что для многих первичных аминов реакция с азотистой кислотой не протекает мгновенно. Для каждого соединения с аминогруппой требуется изучение условий, при которых она протекает количественно. В результате реакции образуется новая связь R-O-H, т.е. аминная группа замещается гидроксильной группой.

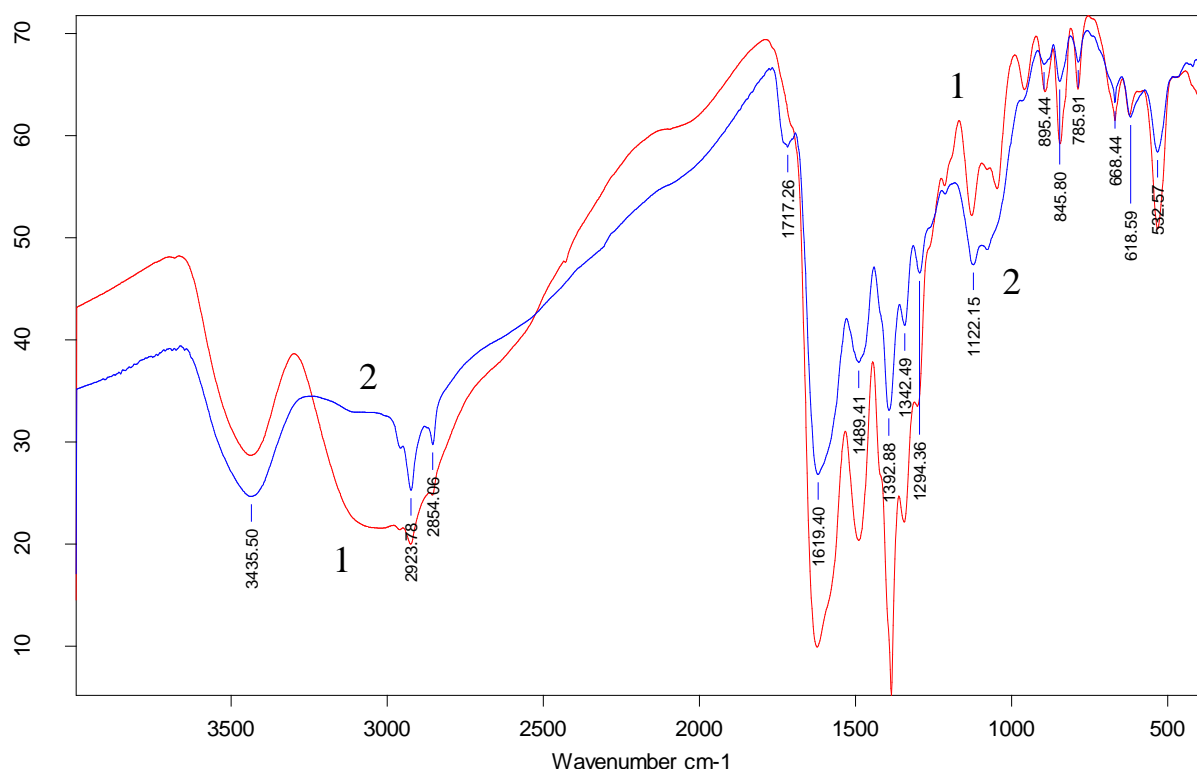


Рис. 3. ИК спектры пропускания высушенных образцов ЦСР (спектр 1) и гидрогеля на основе  $\text{AgNO}_2$  и L-цистеина (спектр 2)

Полученные данные позволяют обосновать следующий механизм формирования гелей, образованных в результате смешения водных

растворов нитрита серебра и L-цистеина. Нитрит серебра, диссоциируя,ставляет ионы серебра в раствор. Как и в случае с нитратом серебра на первом этапе происходит быстрая реакция взаимодействия иона серебра с L-цистеином с образованием меркаптида серебра:  $\text{Ag}^+ + \text{HS}^- \rightarrow \text{H}^+ + \text{Ag-S}^-$ . В результате этой реакции происходит также закисление среды. На следующей, более медленной стадии происходит самоорганизация молекул меркаптида серебра с образованием кластеров, кластерных цепочек и сеточных структур, как это имело место для других гелеобразующих систем [6]. Однако теперь наряду с формированием пространственной структуры системы, направляемой взаимодействием между атомами серебра и серы, следует учитывать, что в растворе протекает параллельный процесс, обусловленный взаимодействием нитрит-иона с аминогруппой L-цистеина в кислой среде.

Рассмотрим влияние реакции дезаминирования на структурирование изучаемой системы. При анализе процесса гелеобразования важно отметить: поскольку аминогруппа в кислой среде протонирована, и имеет положительный заряд, а гидроксильная группа имеет практически нейтральный характер, то реакция дезаминирования меняет зарядовое состояние кластеров и цепочек. Из физико-химической механики разреженных (пористых) коллоидных структур [7] следует, что прочность этих структур будет определяться прочностью локальных контактов и их числом на единицу площади контактирующих поверхностей. В структуре геля локальные контакты реализуются через соприкосновение фрагментов пространственной сетки. Если фрагменты заряжены положительно, как в ЦСР, то это ведет к кулоновскому отталкиванию фрагментов и ослаблению их взаимодействия. Уменьшение положительного заряда фрагментов путем замены протонированных аминогрупп на нейтральные гидроксильные приведет к усилению взаимодействия фрагментов и уменьшению их числа, т.е. их концентрации, необходимой для реализации равнозначной с ЦСР прочности геля. Действительно, если в ЦСР слабый гель формируется через несколько недель при концентрации (по цистеину) 7 мМ, то такой же прочности гель в системе на основе нитрита серебра формируется через два дня при концентрации 3 мМ.

Если роль процессов дезаминирования в упрочении геля правильно интерпретирована, то следует ожидать, что непосредственная обработка ЦСР нитритом калия (или натрия) приведет к образованию геля при тех концентрациях ЦСР, при которых гель в этом растворе не образуется. Действительно, при добавлении к ЦСР водного раствора нитрита калия в системе через некоторое время формировались гели, как это показано на гистограмме (рис. 4).

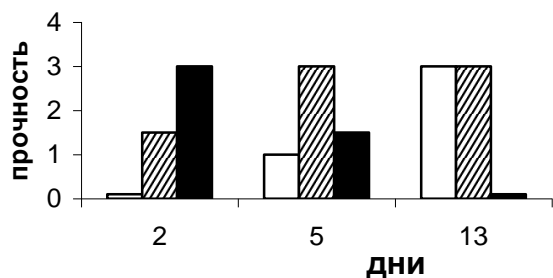


Рис. 4. Гелеобразование в системе (ЦСР +  $\text{KNO}_2$ ) во времени. СЦСР = 3мМ (по цистеину)  
 $\text{СКNO}_2$  = 3мМ (столбцы без заливки), 3,75 мМ (столбцы со штриховкой), 4,5 мМ (столбцы с черной заливкой)

Как следует из эксперимента, если в системе концентрация аминогрупп равна концентрации нитрит-ионов, то гель медленно образуется в течение 13 дней. При небольшом избытке нитрит-ионов гель формируется быстрее – за 5 дней и его прочность далее не меняется. При полуторакратном избытке нитрит-ионов гель образуется за 2 дня, а затем его прочность падает почти до нуля. Эта деградация геля, скорее всего, вызвана вторичными процессами взаимодействия избыточных нитрит-ионов с гидроксильными группами (реакция этерификации) [4]. Таким образом, интерпретация процессов гелеобразования в системе нитрит серебра–L-цистеин получила непосредственное экспериментальное подтверждение.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки Российской Федерации в рамках выполнения государственных работ в сфере научной деятельности.*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пахомов П.М., Хижняк С.Д., Овчинников М.М., Комаров П.В. Супрамолекулярные гели. Тверь, 2011.
2. Хижняк С.Д., Овчинников М.М., Пахомов П.М. // Журн. структурной химии. 2014. №1. С. 181–185.
3. Шрайнер Р., Фьюзон Р., Кёртин Д., Моррилл Т. Идентификация органических соединений. М., 1963. 704 с.
4. Органикум. М., 1979. Т. II. 448 с.
5. Черонис Н.Д., Ма Т.А. Микро- и полумикрометоды органического функционального анализа. М., 1973. 576 с.
6. Овчинников М.М., Перезовова Т.В., Хижняк С.Д., Пахомов П.М. // Физико-химия полимеров. Тверь, 2014. Вып. 20. С. 104–112.
7. Щукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А. Коллоидная химия. М., 1982. 352 с.



П.О. Бабуркин, П. В. Комаров, С. Д. Хижняк, П. М. Пахомов

Тверской государственный университет, г. Тверь  
ИНЭОС 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.*

Характерной чертой гидрогеля, получаемого из L- цистеина и нитрата серебра (ЦСР), является способность к желированию при низком содержании дисперсной фазы ( $\sim 0.01\%$ ) [1]. Пространственная гель-сетка, возникающая в растворе при добавлении различных солей (инициаторов гелеобразования), представляет собой супрамолекулярный полимер, в котором в качестве мономерных звеньев выступают цвиттерионы меркаптида серебра (МС). В силу простоты получения и особенностей исходных компонентов ЦСР и гидрогели на его основе являются, во-первых, удобной модельной системой для изучения процессов самоорганизации и гелеобразования, а во-вторых, могут служить матрицей для создания новых биоактивных веществ и различных медицинских препаратов.

Выполненное к настоящему времени экспериментальное изучение ЦСР позволило сформулировать феноменологическую модель гелеобразования в этой системе, на основе которой было выполнено многомасштабное моделирование данной системы с использованием квантово-механического, атомистического и мезоскопического уровней системы [2]. Информация об особенностях межмолекулярного взаимодействия была получена посредством квантово-механических расчетов. В рамках атомистической модели было показано, что вследствие образования перекрестных связей между атомами серы и серебра цвиттерионов меркаптида серебра вначале происходит формирование кластеров из МС, из которых, в свою очередь, формируются нитеобразные агрегаты. Анализ образующихся молекулярных конфигураций показывает, что нитеобразные агрегаты стабилизируются за счет взаимодействия  $-\text{NH}_3^+$  и  $-\text{C}(\text{O})\text{O}^-$  групп, принадлежащих МС, в составе соседних кластеров. Полученные выводы были положены в основу простой мезоскопической модели, на основе которой удалось проиллюстрировать процессы зарождения и роста гель-сетки в ЦСР на больших пространственных масштабах. Однако выполненное моделирование не дает ответа на вопрос о роли избыточных ионов серебра и инициаторе гелеобразования, играющих, по всей видимости, ключевую роль в поведении системы.

Данная работа является продолжением цикла наших исследований [1;2], посвященных теоретическому изучению ЦСР методами компьютерной химии. На основе модифицированной мезоскопической модели, описанной нами в [3–5], исследованы условия формирования пространственной геле-сетки в зависимости от изменения концентрации инициатора гелеобразования. Модель базируется на методе диссипативной динамики частиц (ДДЧ) [6–10], который позволяет рассматривать поведение молекулярных систем на относительно больших пространственных масштабах. Основные положения данного метода уже были изложены нами ранее.

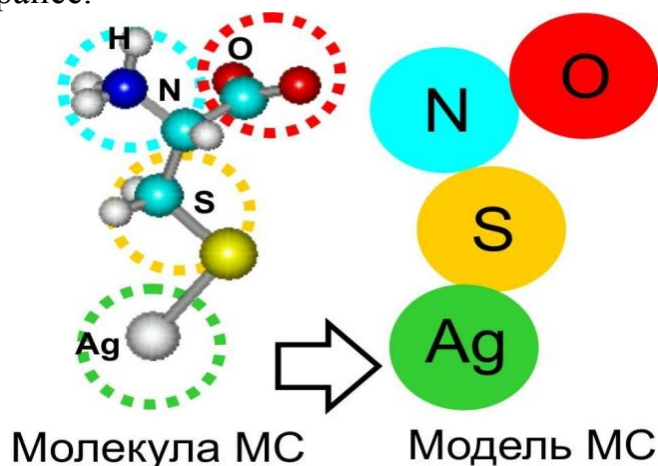


Рис. 1. Атомистическое и мезоскопическое представление цвиттер-иона меркаптида серебра выбранное в [4;5].

В модельном представлении цвиттерионы МС были представлены в виде линейной последовательности четырех силовых центров (СЦ) с условными обозначениями *O*, *N*, *S* и *Ag*. При этом *O* соответствует депротонированной группе  $C(O)OH$ , *N* –  $C(H)NH_2$  с протонированной аминогруппой, *S* – группе  $CH_2S$ , *Ag* – соответствует серебру. Молекулам воды сопоставлены СЦ типа *W*.

Оценка значения для характерного масштаба  $\sigma$  и силовых параметров  $a_{ii}$  метода ДДЧ была сделана на основе вычисления среднего молекулярного объема  $v_{ref}$  и параметров растворимости Гильденбранта  $\delta_i$  для фрагментов частицы МС по методу Аскадского [11]. Для конкретных расчетов мы выбрали следующие параметры растворимости:  $\delta_O = 40.9 \text{ (КПа)}^{1/2}$ ,  $\delta_N = 40.9 \text{ (КПа)}^{1/2}$ ,  $\delta_S = 35.0 \text{ (КПа)}^{1/2}$  и  $\delta_W = 40.9 \text{ (КПа)}^{1/2}$  [5].

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  $\rho$  необходим для корректного описания гидродинамического переноса вещества внутри системы [9]. Для проведения моделирования в рамках метода ДДЧ была использована модифицированная авторами версия программы DPD\_Chem [12]. Тестирование модели было сделано нами в работах [4;5].

Для изучения условий формирования геле-сетки мы варьировали два главных параметра – концентрацию частиц МС и параметры растворимости  $\delta_i$  для силовых центров тип *O* и *N*. Они изменялись в диапазоне от 40 до 35  $(\text{МПа})^{1/2}$ . Предполагается, что ЦСР состоит только из смеси L-цистеина и

соли инициатора гелеобразования. Плавным уменьшением  $\delta_O$  и  $\delta_N$  мы моделируем ухудшение совместимости СЦ типа *O* и *N* с молекулами воды посредством увеличения концентрации инициатора гелеобразования. 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.

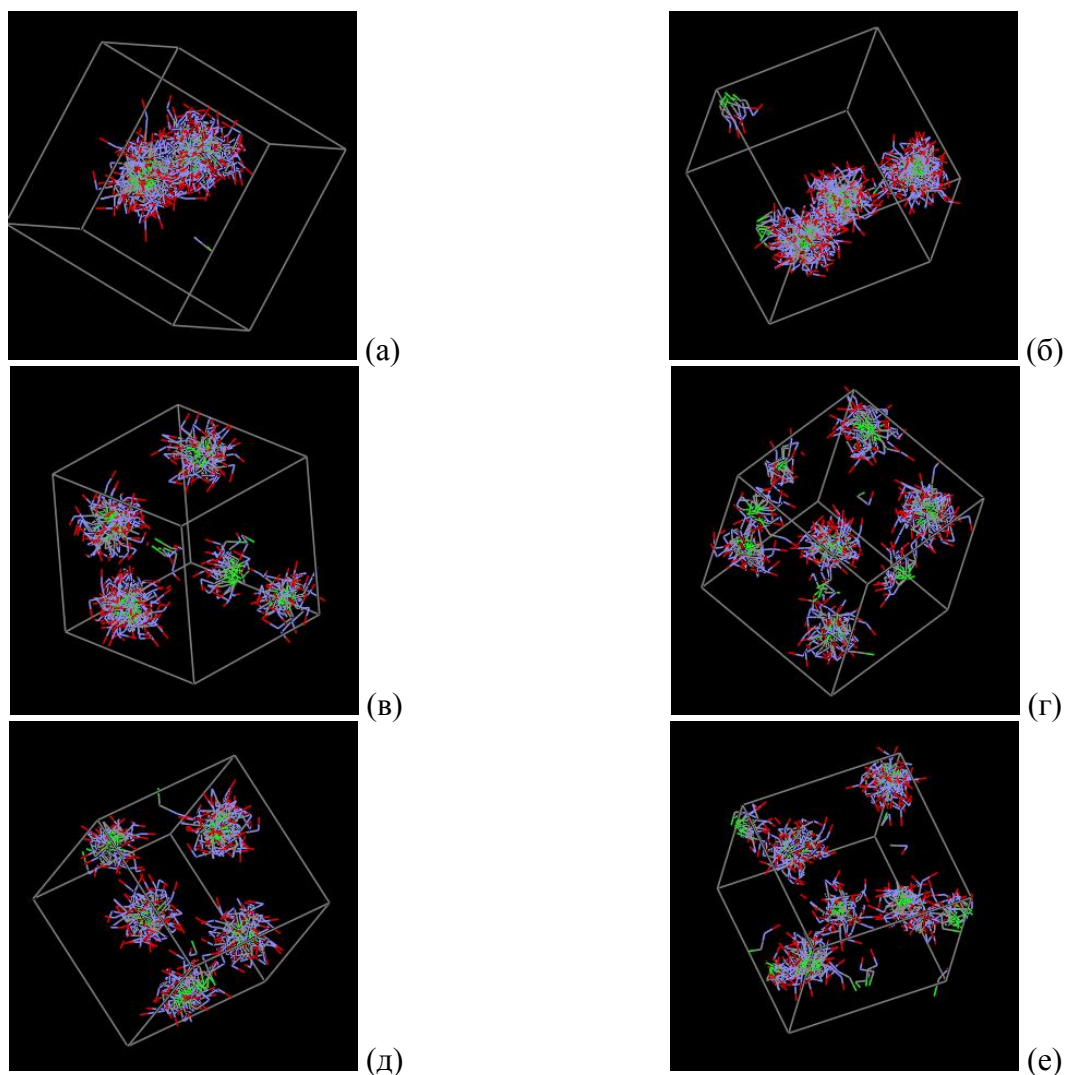


Рис. 2 Визуализация ячеек моделирования для значений объемной доли молекул меркаптида серебра 1.5vI%, Значения параметров растворимости  $\delta$  для силовых центров *O* и *N* составляет: а) 34.5 (КПа)<sup>1/2</sup>, б) 35.5(КПа)<sup>1/2</sup>, в) 36.5(КПа)<sup>1/2</sup>, г) 37.5 (КПа)<sup>1/2</sup>, д) 38.5 (КПа)<sup>1/2</sup>, е) 39.5 (КПа)<sup>1/2</sup>.

При моделировании системы с выбранными параметрами растворимости в ячейке быстро формируются кластеры из частиц МС, число которых постепенно стабилизируется. Пример конечных состояний системы в зависимости от параметров взаимодействия показан на рис. 2. Ядро кластера сформировано из силовых центров *Ag* и *C*. Оболочка, сформировавшаяся вокруг ядра, состоит из силовых центров *O* и *N*. Количество шагов моделирования составило 4 000 000–10 000 000 ДДЧ шагов. Количество шагов расчетной схемы выбиралось для исследования стабильности формирующихся структур. Динамику поведения системы определяет вид

структурного фактора  $S(q)$ , характеризующего характерные масштабы, возникающие в системе (рис. 3).

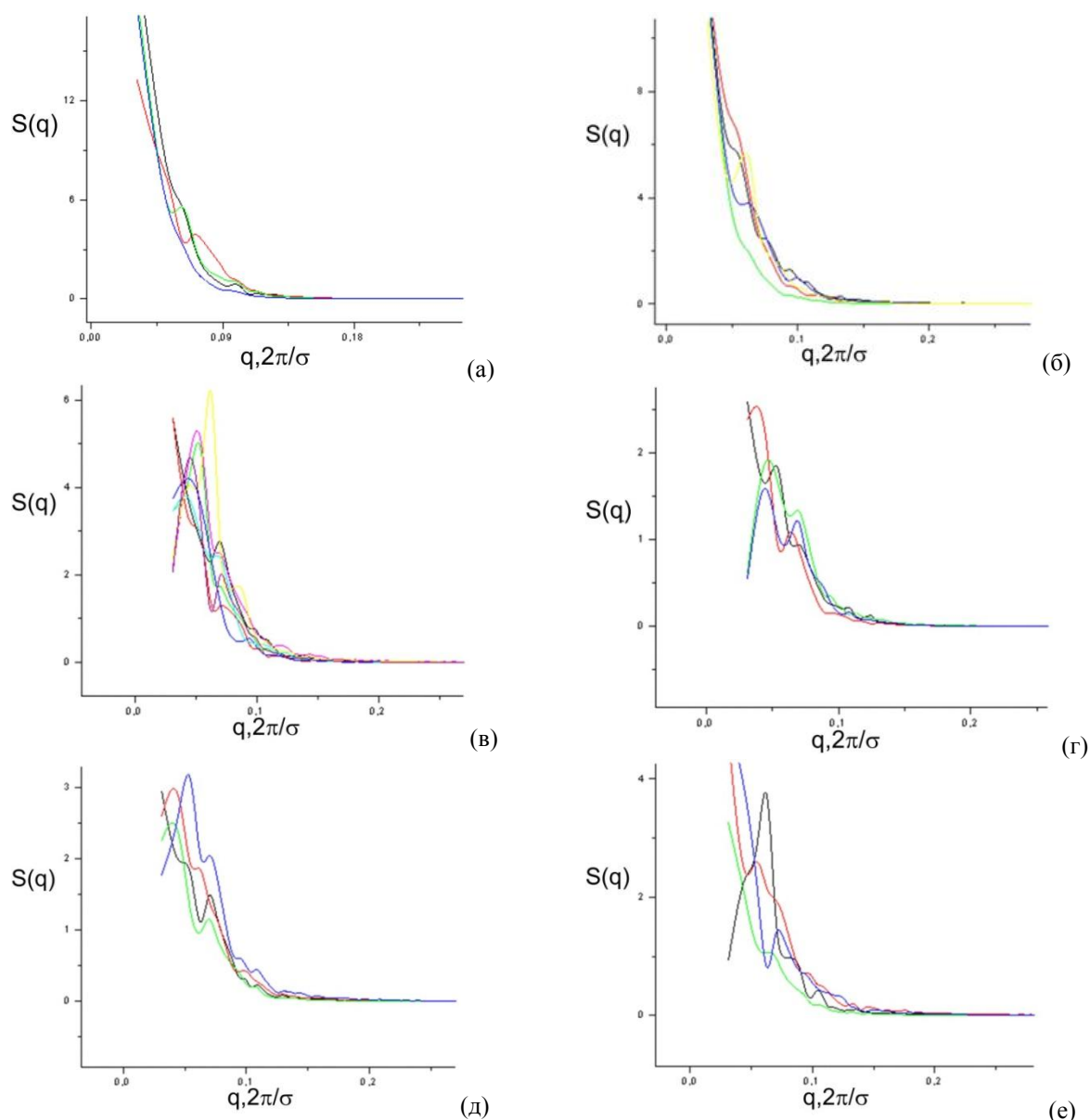


Рис. 3. Структурные факторы  $S(q)$  для разного числа шагов расчетной схемы и значений параметров растворимости  $\delta$  для силовых центров  $O$  и  $N$  составляют: а)  $34.5 \text{ (КПа)}^{1/2}$ , б)  $35.5 \text{ (КПа)}^{1/2}$ , в)  $36.5 \text{ (КПа)}^{1/2}$ , г)  $37.5 \text{ (КПа)}^{1/2}$ , д)  $38.5 \text{ (КПа)}^{1/2}$ , е)  $39.5 \text{ (КПа)}^{1/2}$ . Объемная доля молекул меркаптида серебра составляет  $1.5 \text{ vf}\%$ . Число шагов моделирования изменяется от 50,000 до 200,000 – 400,000 ДДЧ шагов.

Диаграмма состояния ЦСР в координатах – концентрация, параметр растворимости  $\delta = \delta_O = \delta_N$  – показана на рис. 4. На данный момент получены расчеты трех систем с концентрациями цистеина  $0.5 - 3.0 \text{ vf}\%$ . Как видно на рисунке, моделируемая система находится в трех различных фазовых состояниях в зависимости от концентрации меркаптида серебра и величины параметра  $\delta$ . Для обозначения фазовых состояний использованы следующие сокращения: МР – макро-фазное разделение, ГС – системы, имеющие тенденцию к образованию гелевой сетки и КД – коллоидная дисперсия (см. рис. 4). В конечных состояниях

с МР кластеры меркаптида сливаются в один или два больших агрегата (рис. 2а). В случае КД число кластеров МС в системе сохраняется (рис.2в-е).

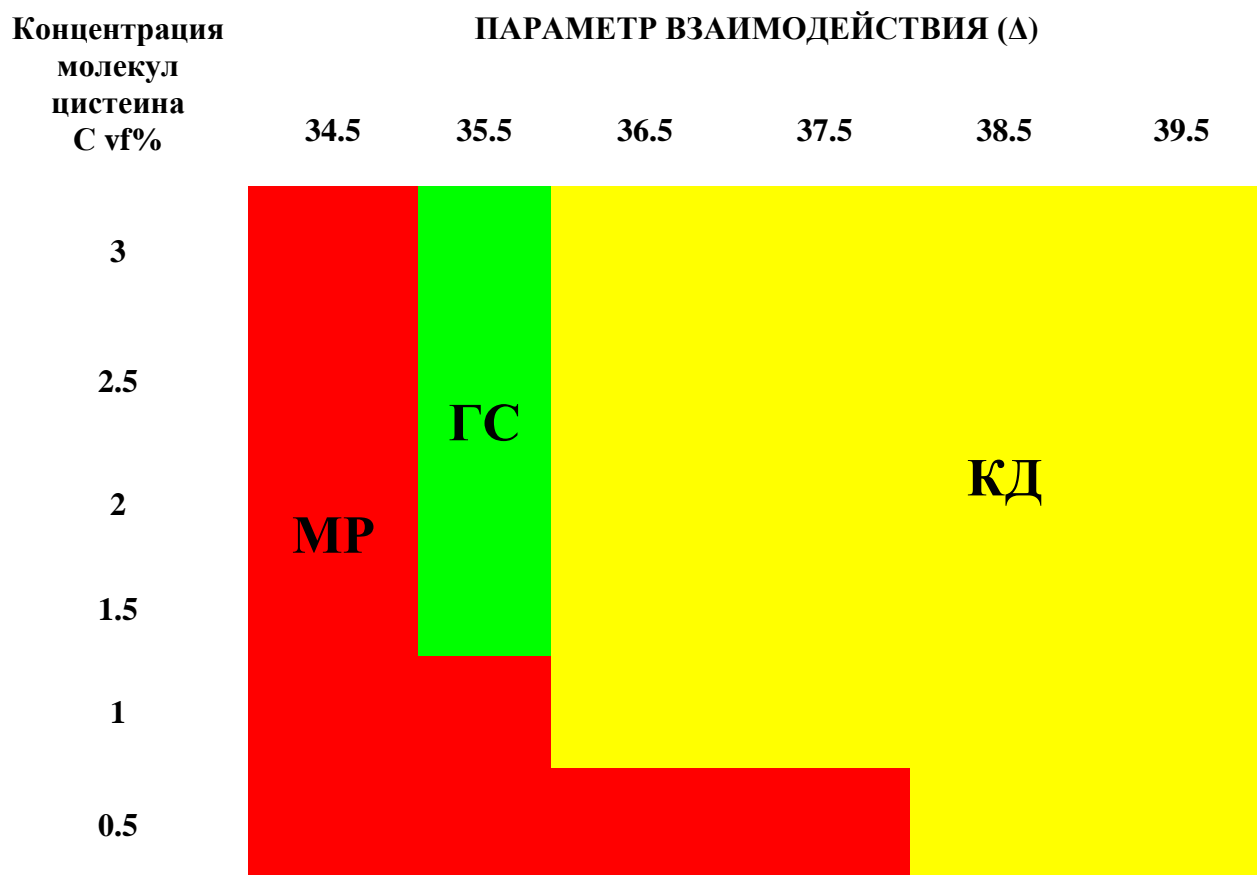


Рис. 4. Фазовая диаграмма состояний систем модели ЦСР, построенная по конечным состояниям ячеек моделирования, полученных за 4,000,000–10,000,000 ДДЧ шагов. Обозначения на схеме: МР – макрофазное разделение, ГС – в системе формируются волокна из кластеров МС, КД – число кластеров МС в системе не меняется.

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. 3б).

Таким образом, в ходе выполненных расчетов удалось проследить постепенное формирование и укрупнение агрегатов из кластеров меркаптида серебра, под влиянием различных концентраций соли инициатора. Начиная с некоторого момента времени, кластеры из МС могут замыкаться сами на себя через периодические граничные условия, что моделирует образование нитей гель-сетки ЦСР. Гель-сетка образуется в узком диапазоне концентраций соли инициатора, что соответствует наблюдаемой экспериментальной картине [1].

*Авторы выражают благодарность МСЦ РАН за предоставление вычислительных ресурсов кластера МВС-100k.*

*Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках выполнения государственных работ в сфере научной деятельности (проект №*

4.1325.2014/К на 2014-2016 г. «Новые функционализированные материалы широкого спектра действия на основе макро- и супрамолекулярных систем»).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пахомов П.М., Хижняк С.Д., Овчинников М.М., Комаров П.В. Супрамолекулярные гели: монография. Тверь.: Твер. гос. ун-т. 2011. 272С.
2. Комаров П.В. Использование многомасштабного моделирования для изучения свойств нанодисперстных полимерных систем: монография. Тверь: Твер. гос. ун-т. 2014. 256 С.
3. Комаров П.В., Супрун А.М., Пахомов П.М. // Физико-химия полимеров: синтез, свойства и применение. Тверь. 2013. Вып. 19. С.152–160.
4. Супрун А.М., Комаров П.В., Хижняк С.Д., Пахомов П.М. // Вестник ТвГУ. Серия: ХИМИЯ. 2013. № 14. С.117–130.
5. Комаров П.В., Талызин И.В., Супрун А.Н., Хижняк С.Д., Пахомов П.М. // Физико-химия полимеров: синтез, свойства и применение. Тверь. 2014. Вып. 20. С.154–160.
6. Hoogerbrugge P.J., Koelman J. // Europhysics Letters. 1992. V. 19, №2. P.155–160.
7. Koelman J.M.V.A., Hoogerbrugge P.J. // Europhysics Letters. 1993. V. 21, №3. P.363–368 .
8. Espanol P., Warren P. // Europhysics Letters. 1995. V. 30, №4. P.191–196.
9. Groot R.D., Warren P.B. // Journal of Chemical Physics. 1997. V.107, №11. P.4423–4436.
10. Groot R.D., Warren P.B. // Journal of Chemical Physics. 1998. V. 108, №20. P. 8713–8720.
11. Аскадский А.А., Кондращенко В.И. Компьютерное материаловедение полимеров. М.: Научный мир. 1999. Т.1. 544 С.
12. URL: [www.polymer.physik.uniulm.de/~khalatur/Exchange/DPD\\_Chem/team.htm](http://www.polymer.physik.uniulm.de/~khalatur/Exchange/DPD_Chem/team.htm)

Э.А. Васильева<sup>1\*</sup>, А.Б. Миргородская<sup>1</sup>, А.Р. Ибрагимова<sup>1</sup>, Л.Р. Богданова<sup>2</sup>, Ю.Ф.Зуев<sup>2</sup>, Л.Я. Захарова<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Казанского научного центра Российской академии наук»

<sup>2</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Казанский институт биохимии и биофизики Казанского научного центра Российской академии наук»

## ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫЕ МИКРОКАПСУЛЫ, СОДЕРЖАЩИЕ ЛИПАЗУ *CANDIDA RUGOSA*

*Сформированы полиэлектролитные микрокапсулы на основе карбонатных частиц и противоположно заряженных полиэлектролитов – полиаллиламина и полистиролсульфоната, содержащих липазу *Candida rugosa*. Мягкие условия формирования капсул позволяют включать фермент без потери его активности. Показано, что размеры полиэлектролитных капсул находятся в диапазоне 5–10 мкм.*

Полиэлектролитные нано- и микрокапсулы, изготавливаемые методом поочередного наслаивания противоположно заряженных полиэлектролитов на дисперсные частицы нано- и микро размеров являются объектами новой быстро развивающейся области — полимерной технологии [1]. Пионерские работы в этом направлении были сделаны Дешером в 90-х гг. прошлого столетия [2; 3].

Методика синтеза полиэлектролитных капсул на темплатной матрице различной природы является самой известной. Эта матрица может быть органической (полистирольные и меламин-формальдегидные частицы) или неорганической природы ( $MgCO_3$ ,  $CaCO_3$ ,  $CdCO_3$ ), в этом качестве могут также выступать биологические клетки [4–7]. Методика формирования капсул заключается в том, что на поверхности микродисперсной матрицы, размер которой зависит от вида материала, поочередно адсорбируются противоположно заряженные полиэлектролиты, тем самым формируя многослойную оболочку. После формирования оболочки сферическая частица, которая выступала в качестве темплата, удаляется (например, методом растворения) без повреждения структуры капсулы. В зависимости от химической природы материала матрицы для его удаления используют растворы соляной кислоты, раствор этилендиаминтетрауксусной кислоты и др. Объем внутренней части капсул контролируется размером используемого темплата. В литературе описаны капсулы, имеющие внутреннюю полость от 20 до нескольких сотен нанометров [7]. Капсулирование способно улучшить технологические и функциональные свойства инкапсулированных веществ, может

регулировать их стабильность, токсичность, реакционную способность и обеспечивать пролонгированное действие.

Важнейшие биополимеры – белки, в том числе и ферменты, чувствительны к изменениям условий внешней среды и могут легко утратить свою активность [8]. Инкапсулируя эти вещества, можно решить проблему их функциональной устойчивости при длительном хранении. Цель данной работы – повышение устойчивости гидролитического фермента липазы с помощью микрокапсул, полученных путем поочередного наслаивания противоположно заряженных полиэлектролитов на карбонатную матрицу, содержащую липазу.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали липазу *Candida rugosa* (КФ 3.1.1.3) производства Sigma (США). Активность липазы контролировали по реакции гидролиза субстрата п-нитрофениллаурата (ПНФЛ), коммерческие образцы которого (Fluka) содержали более 99% основного вещества. Для формирования оболочки полиэлектролитных капсул выбраны полиаллиламин (ПАА,  $M_n = 15000$  г/моль, Sigma-Aldrich), полистиролсульфонат натрия (ПСС,  $M_n = 70000$  г/моль, Sigma-Aldrich), которые использовали без дополнительной очистки. Все необходимые для эксперимента растворы готовили в бидистиллированной воде, очищенной на установке Direct-Q 5 UV (сопротивление воды 18.2 МОм·см при 25 °С).

Получение микросферолитов карбоната кальция: при интенсивном перемешивании (магнитная мешалка, 1400 об/мин, 30 мин) к 15 мл водного раствора хлорида кальция ( $\text{CaCl}_2$ , 0.33 М) добавляли 10 мг фермента липазы, а затем – эквивалентное количество раствора карбоната натрия ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ). Смесь некоторое время выдерживали при комнатной температуре, выделившийся осадок отфильтровывали, многократно промывали бидистиллированной водой и сушили на воздухе.

Формирование полиэлектролитной оболочки: готовили раствор, содержащий ПАА (1 мг/мл) и NaCl (0.5 М). Далее в 1.5 мл раствора ПАА вносили 100 мкл микросферолитов, содержащих липазу, и интенсивно встряхивали в течение 10 мин. Несвязавшийся полимер удаляли центрифугированием (3000 об./мин) в течение 6 мин. Полученный осадок промывали раствором 0.1 М NaCl и далее центрифугировали в тех же условиях. Промывание осадка повторяли дважды. Затем осадок ресуспендировали в 1 мл раствора ПСС с концентрацией 1 мг/мл в 0.5 М NaCl, выдерживали при комнатной температуре, центрифугировали и отделяли несвязавшийся полимер. Процедуру нанесения



полиэлектролитов повторяли несколько раз для нанесения нужного количества слоев, после чего проводили промывку бидистиллированной водой, далее центрифугировали (3000 об./мин) в течение 6 мин.

Разрушение и удаление карбонатной компоненты – “ядра”: для вымывания  $\text{CaCO}_3$  из микрочастиц полученный осадок обрабатывали 0.1 н  $\text{HCl}$ . Эту процедуру проводили несколько раз до полного вымывания  $\text{CaCO}_3$  из микрочастиц. Синтезированные капсулы хранили в бидистиллированной воде.

Определение дзета потенциала полученных полиэлектролитных капсул проводили на фотонном корреляционном спектрометре динамического и электрофоретического рассеяния света Malvern ZetaSizer Nano (Malvern Instruments, Великобритания). Источником лазерного излучения служил He-Ne газовый лазер мощностью 10 мВт и длиной волны 633 нм. Угол рассеяния света составлял  $173^\circ$ .

Размер сформированных капсул определяли на лазерном конфокальном сканирующем микроскопе LSM-510 Meta (Carl Zeiss, Германия) в световом режиме. Источник света: гелий-неоновый лазер, 543 нм.

Кинетические измерения. За ходом процесса расщепления ПНФЛ в ферментативной среде наблюдали по изменению оптической плотности при длине волны 400 нм, что соответствует поглощению продукта реакции – п-нитрофенолят аниона, на спектрофотометре «Lambda 25» (Perkin Elmer, США) в термостатируемых кюветах с толщиной поглощающего слоя 1 или 0.5 см. Реакцию инициировали введением субстрата, его концентрация в реакционной смеси составляла  $8 \cdot 10^{-5}$  М. Начальную скорость реакции ( $V_0$ ) определяли по наклону линейной части кривой накопления продукта во времени в течение 1 мин после начала реакции и рассчитывали по формуле  $V_0 = \Delta D / \epsilon \cdot l \cdot \Delta t$ , где  $\epsilon$  – коэффициент экстинкции п-нитрофенолята.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Большую роль в ферментативных процессах играет расщепление сложноэфирных и пептидных связей, протекающее под действием эстераз и протеаз. Среди эстераз отдельно выделяют группу липаз – водорастворимых ферментов, которые катализируют гидролиз нерастворимых эфиров. Одна из наиболее важных характеристик липаз – их активация на поверхности раздела границы вода–масло. Известно, что липаза *Candida rugosa* более эффективно гидролизует эфиры со средней длиной алкильной цепи. Вероятно, это связано с тем, что субстрат прочнее связывается с ферментом на начальных этапах каталитического процесса за счет множественных гидрофобных взаимодействий. Заключение липазы в полиэлектролитные капсулы

позволит обеспечить ее пролонгированное действие, а также сохранить во времени высокую активность этого фермента. Процесс капсулирования липазы был проведен нами по темплатной (карбонатной) методике с использованием полиаллиламина (поликатион) и полистиролсульфоната натрия (полианион) и включал заключительную стадию разрушения карбонатного сферолита [8]. Подробное описание метода приведено в экспериментальной части, а схематическое изображение процесса капсулирования представлено на рис. 1.

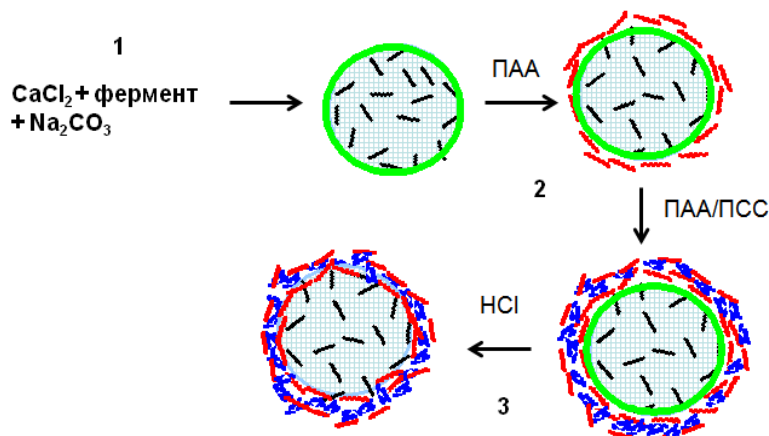


Рис. 1. Схема получения полиэлектролитных капсул по карбонатной методике.

Для доказательства того, что полиэлектролиты адсорбируются на поверхности карбонатных частиц, содержащих субстрат, после каждого нанесенного слоя измеряли дзета-потенциал. Было показано, что при этом происходила перезарядка системы (рис.2).

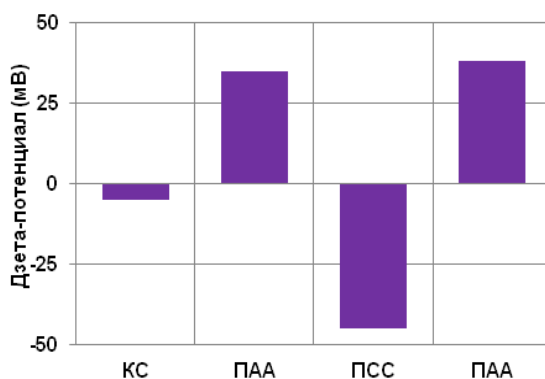


Рис. 2. Зависимость дзета-потенциала от количества нанесенных слоев полиэлектролитов (КС – карбонатные частицы, содержащие субстрат).

Методом конфокальной микроскопии определены размеры частиц, которые находятся в диапазоне 5–10 мкм. Размеры полученных капсул достаточно велики, что определялось размерами самого темплата, при этом наблюдалась довольно высокая полидисперсность системы. Микрофотографии полученных частиц представлены на рис. 3.

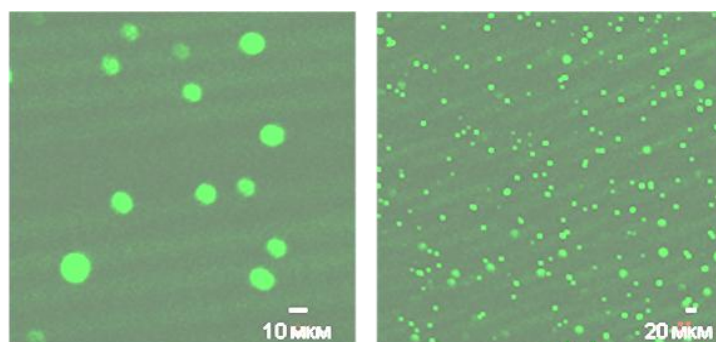


Рис.3. Полиэлектролитные микрокапсулы, содержащие липазу *Candida rugosa*.

Важнейшим показателем, характеризующим эксплуатационные свойства капсул, является их способность к выделению связанного вещества. Для определения способности фермента проникать сквозь полиэлектролитную оболочку в объемную среду проведено исследование каталитических свойств свободной и инкапсулированной липазы в реакции гидролиза ПНФЛ. Результаты, представленные на рис.4, позволяют заключить, что капсулирование фермента позволяет значительно увеличить скорость реакции. Для липаз характерно явление поверхностной активации, которое заключается в резком увеличении активности фермента при появлении в системе поверхности раздела фаз. Скорее всего, именно с этим связана наблюдаемая нами активация инкапсулированного фермента.

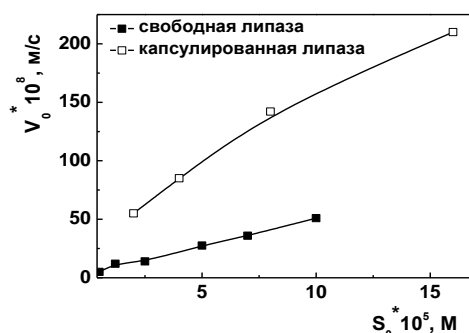


Рис. 4. Концентрационные зависимости начальных скоростей реакции гидролиза ПНФЛ (рН 8.0) в присутствии свободной и инкапсулированной липазы *Candida rugosa*.

Несомненным достоинством капсул является и достигаемое с их помощью пролонгирование гидролитической активности липазы. В растворенном состоянии свободная липаза *Candida rugosa* теряет свою активность достаточно быстро, о чем можно судить по количеству продукта, выделяющегося под действием фермента: так, через 6 часов выход п-нитрофенолята уменьшается примерно на 5–10%. Результаты, представленные на рис.5, демонстрируют, что капсулирование позволяет значительно увеличить срок хранения фермента без существенного снижения его функциональных характеристик: за две недели активность липазы упала меньше, чем на 50%.

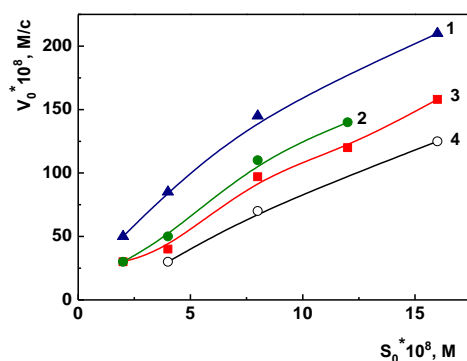


Рис. 5. Зависимость начальной скорости реакции гидролиза ПНФЛ от концентрации инкапсулированной липазы *Candida rugosa*. На рисунке представлены данные, позволяющие оценить «старение» фермента: 1 – свежеприготовленные капсулы, 2 – через 3 дня, 3- через неделю, 4 – через 2 недели.

Таким образом, представленные в работе результаты позволяют заключить, что капсулирование – это новый, многообещающий инструмент регуляции активности фермента.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 12-03-00668).*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ariga K., Hill J.P., Ji Q. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2007. V. 9. 2319. P.
2. Decher G., Hong J.D., Schmit J. // *Thin Solid Films.* 1992. V. 210/211. 831. P.
3. Chen J., Huang L., Ying L., Luo G., Zhao X., Cao W. // *Langmuir.* 1999. V. 15. 7208. P.
4. Decher G. // *Science.* 1997. V. 277. 1232. P.
5. Горин Д.А., Портнов С.А., Иноземцева О.А. // *Коллоидный журнал.* 2008. Т.70, №2. 175. С.
6. Zelikin A.N., Becker A.L., Johnston A.R., Wark K.L. // *ACS Nano.* 2007. V. 1, 63. P.
7. Donath E., Sukhorukov G.B., Caruso F., Davis S.A., Möhwald H. // *Angew. Chem.* 1998. V. 37. 2202. P.
8. De Geest B.G., De Koker S., Sukhorukov G.B., Kreft O., Parak W.J., Skirtach A.G., Demeester J., De Smedt S.C., Hennink W.E. // *Soft Matter.* 2009. V. 5. 282. P.

Н.Н. Сударева, Н.Н.Сапрыкина, Е.В. Попова, А.Д. Вилесов

Институт высокомолекулярных соединений РАН, г. Санкт-Петербург

## ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА ИНКАПСУЛИРОВАНИЯ. РЕГУЛИРОВАНИЕ ПРОФИЛЕЙ ВЫСВОБОЖДЕНИЯ БЕЛКОВ В ИМИТАТОРНЫХ СРЕДАХ

*Определены закономерности высвобождения белков из пероральных систем доставки (СД) в среды, моделирующие желудок и кишечник. В качестве носителей использованы пористые карбонатные ядра с многослойной полиэлектролитной (ПЭ) оболочкой. При помощи СЭМ и ЭДРС выявлены различия в структуре и поведении карбонатных ядер с белками в имитаторных средах различного ионного состава. Показано, что при формировании систем доставки белков на основе карбонатных ядер в ПЭ оболочках стадия удаления карбонатной матрицы может быть опущена, что уменьшит суммарные потери белка при инкапсулировании. Исследовано влияние ММ альгината – составной части оболочки – на профили высвобождения белков из систем доставки.*

Один из вариантов формирования систем пероральной доставки белков с использованием метода полиэлектролитной адсорбции (ПЭА) [1] разработан 10 лет назад в работе [2]. Метод заключается в синтезе пористого ядра из карбоната кальция –  $\text{CaCO}_3$ , содержащего белок (соосаждением растворов белка,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{CaCl}_2$ ) покрытии ядра многослойной полиэлектролитной оболочкой, а затем удалении ядра с помощью ЭДТА. В системы, сформированные при помощи ПЭА, инкапсулировали различные модельные [3] и терапевтические белки (инсулин [4], фактор роста фибробластов [5], антиген р24 вируса HIV-1[6]).

Пероральная СД должна обеспечить сохранность инкапсулированного объекта в кислой среде желудка и его постепенное высвобождение в щелочную среду кишечника. Качество СД проверяют, исследуя высвобождение целевого объекта *in vitro*. В качестве модельной среды желудка используют растворы 0.05 – 0.1 N HCl, иногда добавляя протеолитический фермент – пепсин. Среда кишечника моделируют слабощелочными растворами (рН от 7.5 до 8.0) различного ионного состава. В разных работах используют фосфатный [7; 8], цитратно-фосфатный [8] или ТРИС буферы [7–9], иногда добавляя кишечные протеазы [9]. В работе [10] желудочно-кишечный тракт моделировали универсальным Натрием боратно-фосфатным буфером в диапазоне рН от 2.0 до 8.0. В перечисленных работах исследовали высвобождение белков из систем пероральной доставки различной конфигурации – альгинатных гранул, ПЭ капсул, белковых микрочастиц и пр.

Карбонатные ядра служат «полуфабрикатом» для формирования СД. Исследование влияния состава модельных сред на поведение белков в карбонатных ядрах помогает сделать грамотный выбор среды для определения качества СД *in vitro*.

Свойства ПЭ оболочек карбонатных ядер в зависимости от их состава и количества слоев исследовали во многих работах с 2004 г. [2]. Показано, что оптимальная с точки зрения количества инкапсулированного белка полимерная оболочка формируется из 3–5 пар слоев ПЭ [5]. Контроль высвобождения белка из полый многослойной ПЭ капсулы возможен за счет регулирования числа слоев или вариации свойств одного из полимеров [3]. Следует заметить, что после удаления  $\text{CaCO}_3$  ядра при помощи ЭДТА оболочка теряет прочность, при центрифугировании в процессах отмывки наблюдаются значительные потери инкапсулированного объекта [11].

В настоящей работе исследовано влияние ионного состава модельных сред на структуру карбонатных ядер и на профиль высвобождения из них белков. Помимо этого была определена зависимость морфологии и функциональных свойства систем доставки от молекулярных характеристик полимеров ПЭ оболочки.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Карбонатные ядра – пористые сферолиты  $\text{CaCO}_3$  – формируются при осаждении в ходе реакции  $\text{CaCl}_2$  и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  [2]. Включение белков (БСА и терапевтического белка – ТБ) в  $\text{CaCO}_3$  ядра осуществляли соосаждением. Эффективность включения белков в ядра характеризовали нагрузкой – весом включенного белка на единицу веса ядер. Вес включенного белка определяли по методике, описанной в работе [12].

Формирование ПЭ оболочки осуществляли поочередным нанесением на карбонатное ядро слоев растворов полианиона (альгината Na) и поликатиона (желатина А, изоточка которого  $pI=8.0$ ) согласно методике, приведенной в работе [2]. Потери белка при нанесении оболочек составляли около 15%. В работе использовали два образца альгината Na разной ММ, а именно: низковязкий альгинат (Архангельский комбинат) ММ=300 кДа и высоковязкий альгинат (Sigma-Aldrich) ММ= 1300 кДа.

Высвобождение белка из СД (как из непокрытых карбонатных ядер, так и из карбонатных ядер, покрытых 3 парами слоев альгинат-желатин) определяли в ходе пребывания систем в модельных средах при  $T=37^\circ\text{C}$  и при периодическом перемешивании. Через определенное время пробы подвергали центрифугированию и определяли содержание белка в супернатанте (спектрофотометрически – на основании

калибровки). Расчет высвобождения белка производили на основании известной величины загрузки.

Среду желудка моделировали раствором 0.1 М HCl. Среду кишечника моделировали следующими растворами: среда 1 – 0.07 М К-На фосфатный буфер рН=7.85 (ФБ), среда 2 – 0.2 М гидроксиметил аминотетан (ТРИС) рН=8.1, среда 3 – 0.01 М тетраборатный буфер рН=9.18 (ББ).

Микрофотографии ядер получали при помощи сканирующего электронного микроскопа «Supra 55VP» (Carl Zeiss, Germany). Атомный состав образцов определяли методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС) с использованием детектора X-Max 80 (Oxford Instruments, United Kingdom).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### *Влияние ионного окружения на высвобождение белка из карбонатных ядер*

Карбонатные ядра – матрицы в пероральных СД белков – претерпевают в средах, моделирующих кишечник, определенную морфологическую и химическую трансформации. Ядра как с белком, так и без белка, синтезированные согласно использованной методике, формируются изначально в виде одной из трех полиморфных модификаций CaCO<sub>3</sub> – пористых сферолитов. Как изменяются ядра за время нахождения в буферных средах разного ионного состава, показано на рис.1, где приведены СЭМ-фото ядер, содержащих БСА.

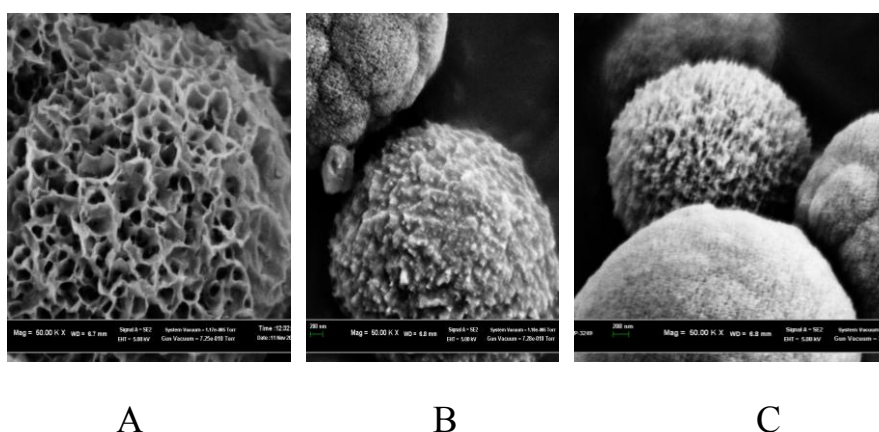


Рис.1. Сравнение морфологии карбонатных ядер с БСА после пребывания в различных щелочных средах в течение 2 ч. при T=37°C: А – ФБ, В – ТРИС, С – ББ. Ув. х 50 000.

Профили высвобождения БСА из ядер в различных средах сильно отличаются (рис.2). Если в среде 1 (ФБ) высвобождаются почти 100% белка уже в течение первых двух часов, то в среде 2 (ТРИС) выход белка

даже через сутки не превышает 10%. Промежуточное положение занимает временная зависимость высвобождения БСА в среде 3 (ББ).

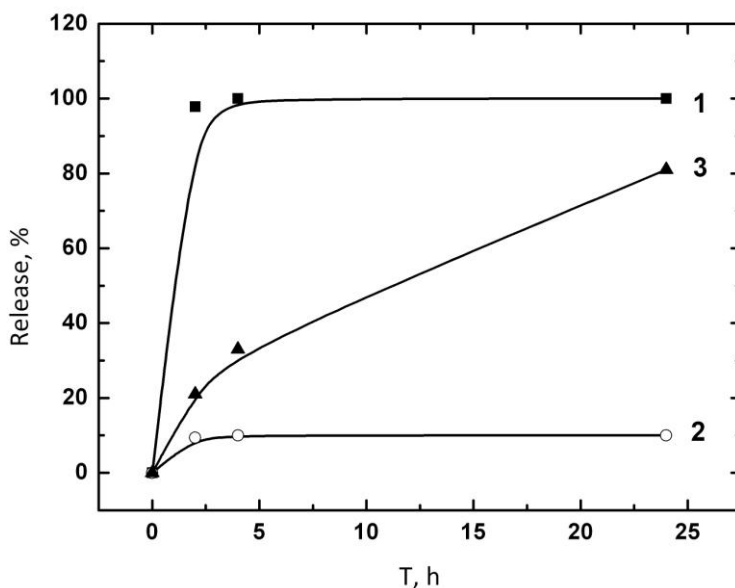


Рис.2. Высвобождение БСА из ядер  $\text{CaCO}_3$  в среды, имитирующие кишечник: 1 – фосфатный буфер, 2 – ТРИС буфер, 3 – боратный буфер

Объяснение значительных различий в профилях высвобождения БСА в разные среды находим, сравнивая СЭФ-фото карбонатных ядер в соответствующих условиях. Как видно из рис.1, карбонатные ядра сильно трансформируются в среде 1 – 0.07 М К-На в фосфатном буфере  $\text{pH}=7.85$  уже в течение первых двух часов (рис.1А). Среда 2 и 3 (ТРИС и боратный буферы) не приводят к сильным морфологическим изменениям в структуре ядер. За 2 часа контакта лишь некоторые ядра в среде 3 становятся более пористыми (рис.1С). В среде 2 наблюдаются изменения незначительной доли  $\text{CaCO}_3$  ядер (рис.1В), свидетельствующие об уплотнении их структуры.

Атомный состав морфологически измененных структур (данные ЭДС через два часа пребывания карбонатных ядер в соответствующей среде) указывает на присутствие в них атомов элементов, соответствующих модельной среде: Р – в среде 1, N – в среде 2 и В – в среде 3.

Согласно [13] в желудочном соке содержатся катионы  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  и анионы  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ . Ионы, входящие в состав сред 2 и 3 отсутствуют. т.е. состав среды 1 ближе прочих к составу желудочного сока.

Таким образом, можно предложить изменение протокола формирования систем доставки методом ПЭА на карбонатных ядрах [2]. Исключение стадии растворения карбонатных матриц при помощи



ЭДТА уменьшит потери инкапсулируемого объекта и упрочнит структуру СД.

*Влияние ММ альгината на высвобождение белка из систем доставки на базе карбонатных ядер в ПЭ оболочке*

Использование альгината различной вязкости при формировании полиэлектролитных оболочек на карбонатных ядрах может контролировать скорость высвобождения белков в имитаторные среды.

Исследованная СД состояла из карбонатных ядер, содержащих ТБ и ПЭ оболочки из трех пар слоев альгинат-желатин. Альгинат разной вязкости (т.е. разной ММ) формирует оболочки разной структуры. СЭМ-фото таких структур приведены на рис.3. Низковязкий альгинат проникает в поры  $\text{CaCO}_3$  ядер (рис.3А), высоковязкий альгинат формирует оболочку на поверхности ядер (рис.3В). Во втором случае альгинат на поверхности более доступен для растворения в слабощелочной среде ФБ, моделирующей кишечник (рис.3D), чем альгинат в порах (ис.3С).

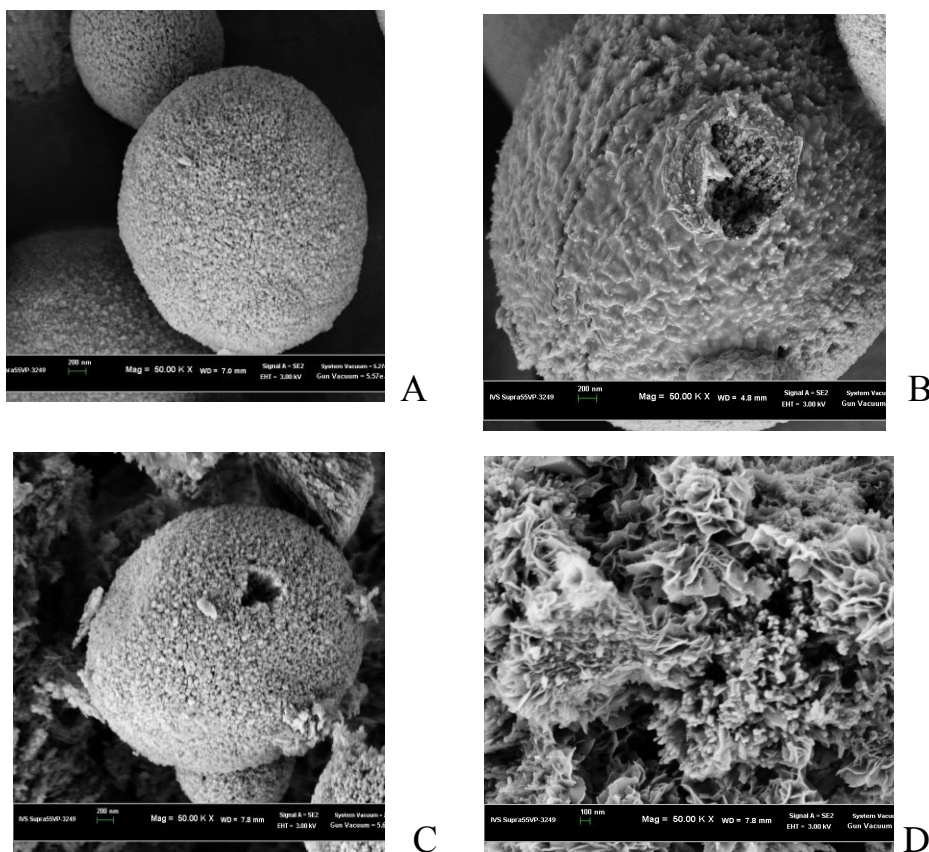


Рис. 3. СЭМ-фото карбонатных ядер, покрытых 3 парами слоев: альгинат-желатина, низковязкий альгинат (А,С), высоковязкий альгинат (В,Д). Исходные структуры (А,В), структуры после пребывания в ФБ в течение 24 час (С,Д). Увел. x 50 000

Различия в скорости растворения альгината оболочек определяют скорость высвобождения инкапсулированного ТБ, что видно на рис.4, где приведены профили высвобождения ТБ из систем доставки с ПЭ оболочками, содержащими альгинат разной вязкости.

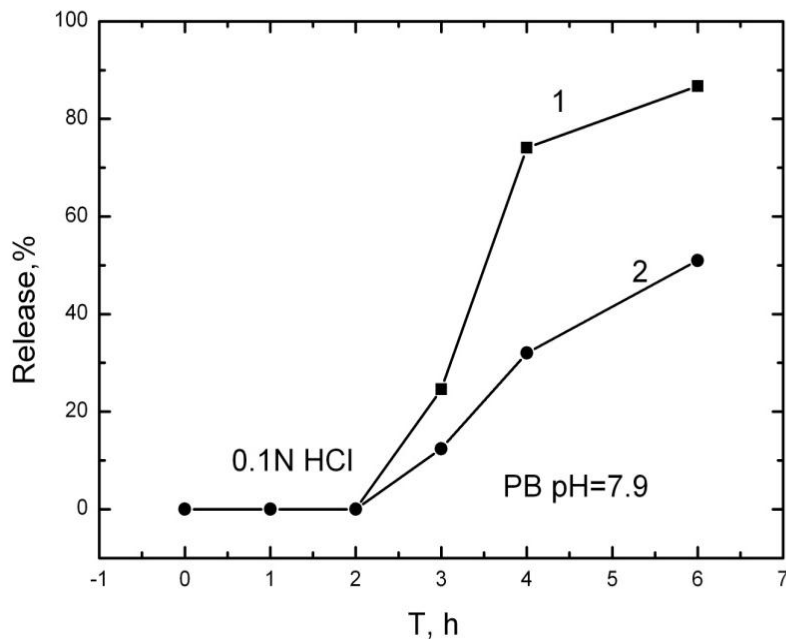


Рис.4. Высвобождение ТБ из СД CaCO<sub>3</sub> ядер + 3 пары слоев Алыг-Жел в среды, имитирующие ЖКТ: высоковязкий альгинат (1), низковязкий альгинат (2).

Формирование более плотного слоя полимера на ядре создает большие препятствия для выхода белка в раствор из ядра.

Таким образом, исследована морфологическая и химическая трансформация карбонатных ядер – матриц для формирования пероральных СД белков в средах различного ионного состава, моделирующих кишечную среду. Результаты позволяют предложить сокращенную – по сравнению со стандартной – процедуру формирования СД методом ПЭА на карбонатных ядрах, содержащих целевой белок. А именно: стадия удаления карбонатной матрицы может быть опущена, что уменьшит суммарные потери белка при инкапсулировании.

Показано, что использование в качестве одного из компонентов ПЭ оболочки на карбонатных ядрах альгината низкой вязкости приводит к формированию более плотной оболочки, чем при использовании высоковязкого альгината. Скорость высвобождения инкапсулированного белка в среду, моделирующую кишечник, в этом варианте (с использованием альгината меньшей ММ) уменьшается.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Decher G., Hong J.D. // *Makromol Chem, Macromol Symp.* 1991. V.46. P. 321–327.
2. Volodkin D.V., Petrov A.I., Prevet M., Sukhorukov G.B. // *Langmuir.* 2004. V. 20. P. 3398–3406.
3. Sousa F., Kreft O., Sukhorukov G., Mohwald H., Kokol V. // *J. Macroencaps.* 2014. V.31. P.270–276.
4. Балабушевич Н.Г., Изумрудов В.А., Ларионова Н.И. // *Высокомолек. соед. Серия А.* 2012. Т.54. С.1116–1129.
5. She Z., Wang Ch., Li J., Sukhorukov G., Antipina M. // *Biomacromolecules.* 2012. V.13. P.2174–2180.
6. De Haes W., De Koker S., Pollard. C., Atkinson D., Vlieghe E., Hoste J., Rejman J., De Smedt S., Grooten J., Vanham G., Van Gulck E. // *Mol.Ther.* 2010. V.18. P.1408–1416.
7. Jantrawut P., Assifaoui A., Chambin O. // *Carbohydrate Polymers.* 2013.V.97. 335–342
8. Assifaoui A., Chambin O., Cayot P. // *Carbohydrate Polymers.* 2011. V.85. P.388–393
9. Balkina A.S., Selischina A.A., Larionova N.I. // *Biochemistry Supplement series V. Biomedical Chemistry.* 2009. V.3. P. 48–53.
10. Печенкин М.А., Балабушевич Н.Г., Зоров И.Н., Изумрудов В.А. Клячко Н.Л., Кабанов А.В., Ларионова Н.И. // *Химико-фармацевтический журнал.* 2013. Т.47. С. 49–56.
11. Sukhorukov G.B., Volodkin D.V., Gunter A.M., Petrov A.I., Shenoy D.B., Mohwald H. // *J. Mater. Chem.* 2004. V.4. P. 2073–2081.
12. Сударева Н.Н., Попова Е.В., Сапрыкина Н.Н.// *Физико-химия полимеров: Синтез, свойства и применение: сб. науч. тр. Тверь.* 2014. Вып. 20. С.139–144.
13. Oomen A.G., Rempelberg C.J.M., Bruil M.A., Dobe C.J.G., Pereboom D.P., Sips A.J. // *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 2003. V.44. P.281–287.

М.Н. Горбунова<sup>1</sup>, Л.М. Лемкина<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт технической химии Уральского отделения Российской академии наук»

<sup>2</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт экологии и генетики микроорганизмов Уральского отделения Российской академии наук»

## ВЛИЯНИЕ ГУАНИДИНСОДЕРЖАЩИХ СОПОЛИМЕРОВ И ИХ НАНОКОМПОЗИТОВ СЕРЕБРА НА БИОПЛЕНКИ *S. epidermidis* 33

*Получены новые водорастворимые сополимеры 2,2-диаллил-1,1,3,3-тетраэтилгуанидиний хлорида с N-винилпирролидоном и наноконпозиты, состоящие из наночастиц серебра и сополимера. Полученные наноконпозиты обладают антимикробной активностью в отношении биопленок S. epidermidis 33.*

В настоящее время в связи с распространенностью инфекционных заболеваний и резистентностью микроорганизмов к антибиотикам поиск соединений, обладающих противомикробным действием, является актуальным.

Известно, что присутствие в элементарном звене полимеров гуанидиновой группы придает им высокую биоцидную активность [1], что позволяет широко использовать такие полимеры в качестве антибактериальных препаратов [2; 3]. Например, разработаны новые алкилен- и оксиалкиленгуанидиновые антисептики [4]. Их биоцидные свойства обусловлены наличием в их повторяющихся звеньях гуанидиновых группировок, являющихся активным началом некоторых природных и синтетических лекарственных средств и антибиотиков.

Обычно мы изучаем бактерии, культивируя их в разбавленных средах. Однако природные популяции бактерий существуют в основном в виде закрепленных на субстратах биопленок. Микроорганизмы образуют биопленки на любых биотических и абиотических поверхностях, что создает большие проблемы в медицинской практике и в различных областях хозяйственной деятельности. Поэтому изучение действия антимикробных соединений на бактериальные биопленки является актуальным.

В настоящей работе приведены результаты исследования влияния сополимеров 2,2-диаллил-1,1,3,3-тетраэтилгуанидиний хлорида с N-винилпирролидоном и их наноконпозитов на формирование биопленок и на уже разработанные в течение 24 ч биопленки *S. epidermidis* 33.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2,2-Диаллил-1,1,3,3-тетраэтилгуанидиний хлорид (АГХ) получали по методике [5]. N-винилпирролидон (ВП) фирмы «Lancaster» сушили

над КОН и перегоняли в вакууме, использовали фракцию с  $T_{\text{кип}} = 65^{\circ}\text{C}$  / 1.5 мм рт.ст.,  $n_{\text{D}}^{20} = 1.5117$ . Инициатор – динитрил азоизомасляной кислоты (ДАК) и растворители, используемые в работе, после очистки общепринятыми методами [6] имели характеристики, соответствующие литературным данным.

Сополимеризацию АГХ с ВП проводили в массе и растворе органических растворителей в присутствии ДАК. Сополимеры очищали двукратным переосаждением из раствора в метаноле в диэтиловый эфир и сушили в вакууме при 40–50°C до постоянной массы. Состав сополимеров рассчитывали по результатам элементного анализа.

Синтез нанокompозитов серебра и сополимера АГХ с ВП получали по методике [7]. Композит выделяли осаждением или диализом и сушили в вакуумном шкафу.

Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  регистрировали на спектрометре «Varian Mercury». Спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре СФ 2000. Содержание Ag в водных растворах определяли на атомно-абсорбционном спектрометре iCE 3500 («Thermo Fisher Scientific», США). Микрофотографии получали на атомно-силовом микроскопе «Solver PRO-M». Параметры острой токсичности образцов сополимеров определяли по экспресс-методу В.Б. Прозоровского [8].

Определение противомикробной активности проводили методом двукратных серийных разведений [9] на музейных тест-культурах. Учет результатов проводили по наличию и характеру роста культур на питательной среде.

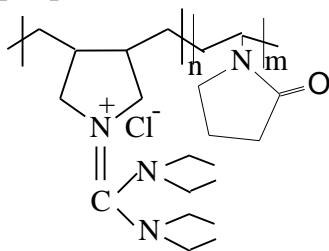
Опыты по изучению влияния сополимеров и нанокompозитов на формирование биопленки *S. epidermidis* 33 проведены в полистироловых 96-луночных планшетах для иммуноферментного анализа. В лунки вносили по 50  $\mu\text{l}$  каждого разведения сополимера (или нанокompозита) и 50  $\mu\text{l}$  клеточной суспензии *S. epidermidis* 33. В контрольные лунки вносили 50  $\mu\text{l}$  LB. Планшеты инкубировали в термостате при 37° в течение 24 часов. По окончании культивирования из лунок удаляли планктонную культуру и трижды промывали их 200  $\mu\text{l}$  10 mM фосфатного буфера (pH=7,2). Планшеты подсушивали в термостате, после чего в каждую лунку вносили по 50  $\mu\text{l}$  0,1 % водного раствора генцианвиолета и окрашивали в течение 20 мин. Затем краситель удаляли, лунки однократно промывали 200  $\mu\text{l}$  фосфатного буфера и высушивали. Экстракцию связанного с биопленками красителя проводили этиловым спиртом 96% (200  $\mu\text{l}$  на лунку) в течение 30 мин. Интенсивность формирования биопленки в планшетах оценивали методом измерения оптической плотности связанного красителя,

снятого с пленок этиловым спиртом при длине волны 570 нм на микропланшетном ридере «Benchmark Plus» (Bio Rad Laboratories, USA).

Для изучения влияния сополимеров и нанокompозитов на уже образованные *S. epidermidis* 33 биопленки, последние выращивали в планшетах для иммуноферментного анализа в течение 24 ч, после чего биопленки трижды промывали 10 mM фосфатным буфером (pH=7,2) и далее в каждую лунку вносили по 100  $\mu$ l раствора сополимера или нанокompозита в LB. Планшеты инкубировали в термостате при 37° в течение суток. Затем жидкость из лунок убирала, биопленки промывали фосфатным буфером, подсушивали и окрашивали генцианвиолетом в течение 20 мин, после чего краситель удаляли, содержимое лунок промывали и высушивали. Экстракцию связанного генцианвиолета проводили 96% этанолом путем измерения оптической плотности при 570 нм на микропланшетном ридере. В контрольные лунки вносили равные объемы LB.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Методом радикальной полимеризации нами были получены сополимеры АГХ с ВП [13]:



АГХ-ВП

Синтез нанокompозитов серебра с сополимером АГХ-ВП проводили восстановлением нитрата серебра боргидридом натрия в водном растворе сополимера. Реакция протекает с образованием устойчивых коричневых золь, из которых были выделены нанокompозиты, растворимые в спирте и воде.

Проведенные ранее токсикологические испытания показали, что все указанные сополимеры и нанокompозиты нетоксичны (ЛД<sub>50</sub> при введении в желудок  $\gg$  1000 мг/кг) и могут использоваться в медицинских целях. Результаты исследований противомикробной активности показали, что нанокompозиты обладают антибактериальной активностью как в отношении грам-позитивных, так и грам-негативных микроорганизмов. Установлено, что нанокompозиты подавляют рост стафилококка и микрококка в интервале концентраций 15,6–31,2 мкг/мл. Гибель грамположительной спорообразующей бактерии *Bacillus subtilis* отмечена при воздействии концентрации 15,6 мкг/мл нанокompозита. Нанокompозиты в концентрации 62,5 мкг/мл также вызывают гибель

*Escherichia coli* и *Klebsiella pneumoniae*, в концентрации 125,0 мкг/мл – *Pseudomonas fluorescens*. Причем бактерицидная активность нанокompозитов выше по сравнению с сополимером. Такая универсальность противомикробного действия нанокompозитов на основе сополимеров 2,2-диаллил-1,1,3,3-тетраэтилгуанидиний хлорида делает их перспективными для разработки новых водорастворимых антисептиков и в производстве лекарственных препаратов и биотехнологии.

Результаты исследования влияния сополимеров и нанокompозитов на образование биопленки *S. epidermidis* 33 представлены на рис.1.

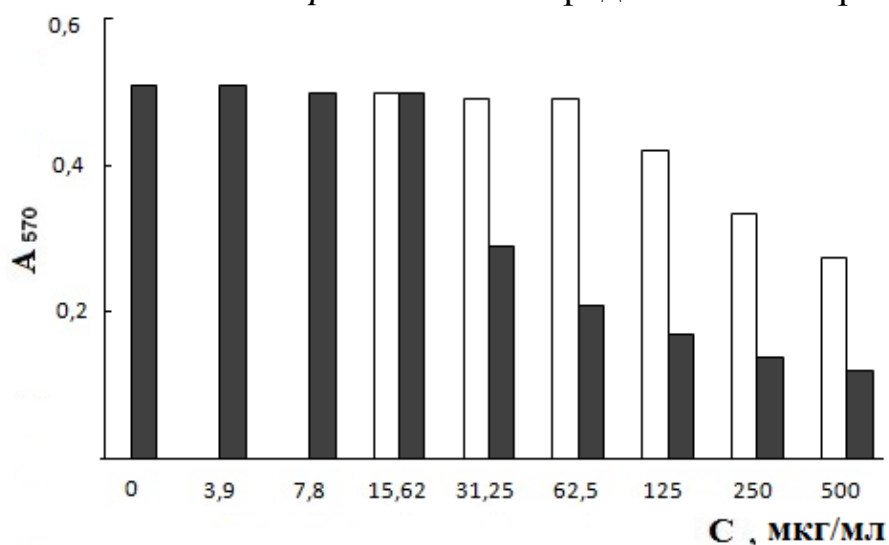


Рис. 1. Влияние сополимера АГХ-ВП (белый столбец) и нанокompозита (черный столбец) на образование биопленки *S. epidermidis* 33.

Как видно из рис. 1, сополимер АГХ-ВП не оказывает влияния на процесс формирования биопленки, в то время как использование нанокompозита в концентрации более 62,5 мкг/мл препятствует образованию биопленки.

Далее было изучено влияние сополимеров АГХ-ВП и их нанокompозитов на уже образованные *S. epidermidis* 33 биопленки (рис. 2).

На рис. 2 видно, что обработка биопленок сополимером АГХ-ВП в концентрации 125 мкг/мл и нанокompозитом в концентрации 62,5 мкг/мл приводит к снижению биомассы биопленки вдвое. Ведение сополимера и нанокompозита в концентрации 250 мкг/мл позволяет почти полностью разрушить уже сформированную (в течение 24 ч) биопленку.

Таким образом, были получены новые водорастворимые устойчивые нанокompозиты серебра и сополимеров 2,2-диаллил-1,1,3,3-тетраэтилгуанидинийхлорида с N-винилпирролидоном. Установлено, что полученные нанокompозиты обладают высокой бактерицидной активностью, обладают способностью препятствовать формированию

био пленки *S. epidermidis* 33 и разрушать уже сформированную био пленку *S. epidermidis* 33.

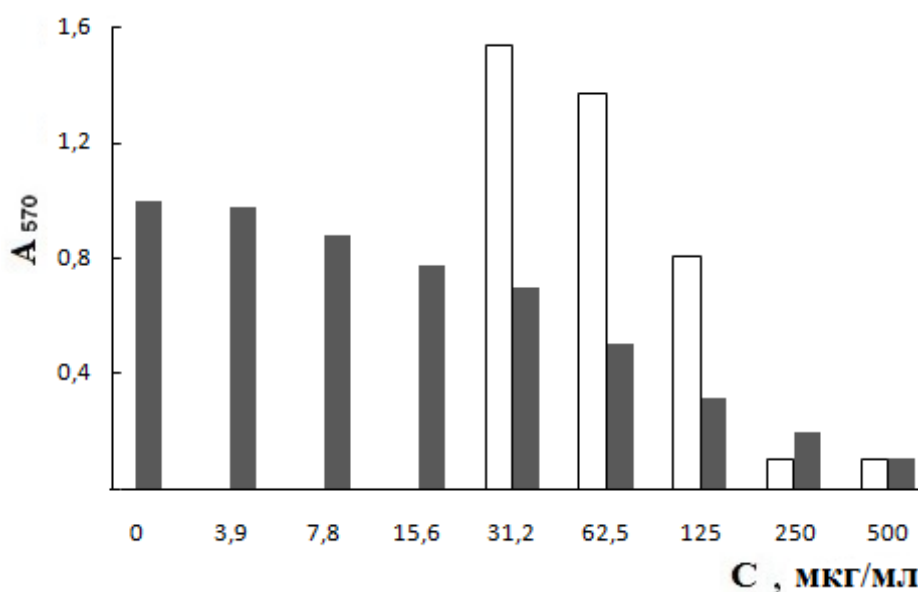


Рис. 2. Влияние сополимера АГХ-ВП (белый столбец) и наноккомпозита (черный столбец) на уже сформированные био пленки *S. epidermidis* 33.

*Работа поддержана грантом РФФИ (№ 14-03-00081).*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кнунянц И.Л. (ред.) Химическая энциклопедия. М.: Советская энциклопедия, 1988. Т. 1.
2. Gorbunova M.N. Guanidine-containing polymers. // Encyclopedia of Biomedical Polymers and Polymeric Biomaterials. NY: Taylor&Francis Group, 2014.
3. Топчиев Д.А., Малкандуев Ю.А. Катионные полиэлектролиты: получение, свойства и применение. М.: Академкнига, 2004.
4. Ефимов К.М., Гембицкий П.А., Снежко А.Г. // Дезинфекционное дело. 2000. № 4. С. 32–36.
5. Воробьева А.И., Сагитова Д.Р., Горбунова М.Н. и др. // Высокомолек. соедин. 2007. Т. 49Б, № 7. С. 1293–1298.
6. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир, 1976. 541 с.
7. Gorbunova M.N., Lemkina L.M. // J. Nanopart. Research. 2014. V. 16, № 8. P. 2566.
8. Прозоровский В.Б., Прозоровская М.П., Демченко В.М. // Фармакол. и токсикол. 1978. № 4. С. 497.
9. Першин Г.Н. (ред.) Методы экспериментальной химиотерапии, М., 1971.



М.Н. Горбунова, Д.М. Кисельков, Л.Г. Чеканова, В.О. Небогатилов

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт технической химии Уральского отделения Российской академии наук»

## НОВЫЕ ВОДОРАСТВОРИМЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ СЕРЕБРА

*Получены новые водорастворимые наноконпозиты, состоящие из наночастиц серебра и сополимера N-винилпирролидона с N, N-диаллил-N-ацетилгидразином. Полученные наноконпозиты обладают цитотоксической активностью в отношении клеток меланомы.*

Наноконпозиты, содержащие частицы металлов в полимерной матрице, представляют интерес для медицины, электроники, нанофотоники и катализа [1–3]. Из литературы известно, что на стабильность частиц значительное влияние оказывает природа наностабилизирующей матрицы [4;5]. Высокоустойчивые гидрозоли с изолированными наночастицами серебра получены с использованием в качестве матрицы водорастворимого поли-N-винилпирролидона [5–7] или гомо- и сополимеров 1-винил-1,2,4-триазола [8;9]. Ранее нами получены наноконпозиты серебра и сополимеров 2,2-диаллил-1,1,3,3-тетраэтилгуанидиний хлорида [10].

В настоящей работе приведены результаты получения новых наноконпозитов, состоящих из наночастиц серебра и сополимеров N-винилпирролидона с N,N-диаллил-N'-ацетилгидразином.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

N-винилпирролидон (ВП) фирмы «Lancaster» сушили над КОН и перегоняли в вакууме, использовали фракцию с  $T_{\text{кип}} = 65^{\circ}\text{C} / 1.5 \text{ мм рт.ст.}$ ,  $n_{\text{D}}^{20} = 1.5117$ .

N,N-диаллил-N'-ацетилгидразин (ДААГ) синтезировали из аллилхлорида и ацетилгидразина по методике работы [11]. Использовали фракцию с  $T_{\text{кип}} = 120^{\circ}\text{C} / 5 \text{ мм рт.ст.}$ ,  $n_{\text{D}}^{20} = 1.4771$  мм рт.ст.,  $n_{\text{D}}^{20} = 1.4740$ .

Инициатор – динитрил азоизомасляной кислоты (ДАК) и растворители, используемые в работе, после очистки общепринятыми методами [12] имели характеристики, соответствующие литературным данным.

Сополимеризацию ВП с ДААГ проводили в массе и растворе органических растворителей в присутствии ДАК. Сополимеры очищали двукратным переосаждением в диэтиловый эфир из раствора в метаноле

и сушили в вакууме при 40–50°C до постоянной массы. Состав сополимеров рассчитывали по результатам элементного анализа.

Синтез нанокомпозитов серебра и сополимера ВП с ДААГ получали следующим образом. Сополимер растворяли в 70 мл воды, к полученному раствору добавляли 1% раствор нитрата серебра и перемешивали смесь 1 час при комнатной температуре. Затем порциями добавляли боргидрид натрия в течение 10 мин. Полученный темный раствор перемешивали в течение 10 ч при комнатной температуре. Композит выделяли осаждением или диализом и сушили в вакуумном шкафу.

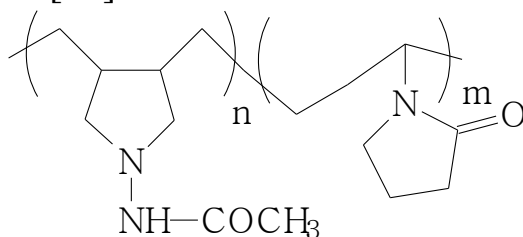
Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  регистрировали на спектрометре «Varian Mercury». Спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре СФ 2000. Содержание Ag в водных растворах определяли на атомно-абсорбционном спектрометре iCE 3500 («Thermo Fisher Scientific», США). Микрофотографии получали на сканирующем электронном микроскопе.

Параметры острой токсичности образцов сополимеров определяли по экспресс-методу В.Б. Прозоровского [13].

Цитотоксичность синтезированных нанокомпозитов была определена по МТТ-тесту. Культуры клеток человека A549 (карцинома легкого), RD (рабдомиосаркома) и MS (меланома) выращивались в среде DMEM (для A549 и RD) и RPMI 1640 (для MS) с добавлением 10% эмбриональной телячьей сыворотки, 2мМ L-глутамин и 1% гентамицина в качестве антибиотика при 37°C и 5% CO<sub>2</sub> во влажной атмосфере. Клетки A549, RD и MS были посеяны в концентрации  $1 \cdot 10^4$  клеток/200 мкл в 96-луночный планшет и культивировались при 37°C во влажной атмосфере с 5% CO<sub>2</sub>. После 24 ч инкубации к культурам клеток были добавлены различные концентрации нанокомпозита (от 100 до 1,56 мкМ/л) и далее клетки культивировались в тех же условиях 72 ч. Каждая концентрация была выполнена в трех повторностях. Нанокомпозиты были растворены в ДМСО, конечная концентрация ДМСО в лунке не превышала 0,1% и не была токсична для клеток. Контрольными лунками выступали лунки, в которые добавляли растворитель в конечной концентрации 0,1%. После инкубации в каждую лунку добавляли 20 мкл МТТ (3-[4,5-диметилтиазол-2-ил]-2,5-дифенил тетразолия бромид, 5 мг/мл) и планшеты инкубировались еще 1,5 ч. Далее из планшетов была удалена среда и в каждую лунку добавляли 60 мкл ДМСО для растворения образовавшихся кристаллов формазана. С помощью планшетного фотометра была определена оптическая плотность при 544 нм. Значение 50% ингибирующей концентрации (IC<sub>50</sub>) было определено на основе дозозависимых кривых с помощью программного обеспечения.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Методом радикальной полимеризации нами были получены сополимеры ВП с ДААГ [14]:



ВП-ДААГ

Сополимеры ВП с ДААГ растворимы в воде, метаноле, хлороформе, ДМСО, ДМФА и не растворяются в диэтиловом эфире, ацетоне, ТГФ, этилацетате, бензоле и других органических растворителях. Значение характеристической вязкости сополимера ВП с ДААГ (состава 80 : 20 мол.%) (вода 25°C) равно 0.11 дл/г. Молекулярная масса сополимера, содержащего ДААГ 20 мол.%, рассчитанная по уравнению Леви и Франка для ПВП  $[\eta] = 6,76 M^{0,55} \cdot 10^{-4}$  [15], равна 10 500.

Синтез нанокомпозитов серебра с сополимером ВП с ДААГ проводили восстановлением нитрата серебра боргидридом натрия в водном растворе сополимера. Реакция протекала с образованием устойчивых коричневых зольей, из которых были выделены нанокомпозиты, растворимые в спирте и воде.

В ИК спектрах полученных нанокомпозитов кроме сигналов исходных сополимеров других сигналов не обнаружено, что указывает на неизменность структуры сополимера.

В УФ спектрах водных растворов полученных нанокомпозитов наблюдается характерная полоса плазмонного поглощения с максимумом в области 400–408 нм (рис. 1). Вид спектров поглощения и полуширина максимума свидетельствуют об образовании зольей с изолированными наночастицами серебра [16]. Однако в видимой области спектра наблюдается появление длинноволнового крыла, что является результатом некоторой агрегации наночастиц.

Результаты SEM микроскопии подтверждают получение нанокомпозитов с равномерным узкодисперсным распределением наночастиц серебра в полимерной матрице (рис. 2). Установлено, что в результате образуются наночастицы сферической формы со средним диаметром 48 нм.

Токсикологические испытания, проведенные на мышах, показали, что сополимеры ВП с ДААГ относятся к соединениям 4-го класса опасности ( $LD_{50}$  при введении в желудок  $\gg 3000$  мг/кг), которые можно использовать в медицинских целях.

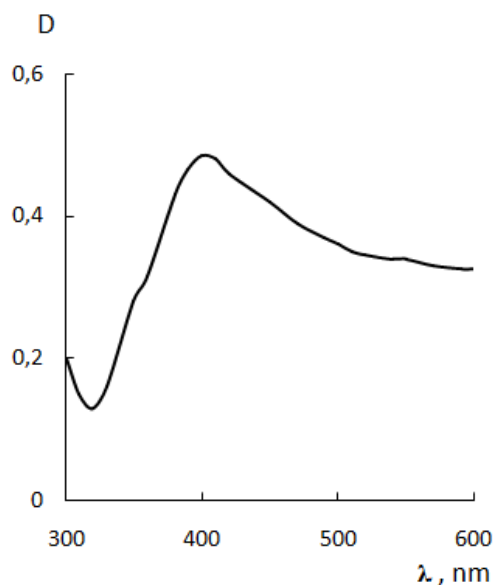


Рис. 1. Характерный спектр поглощения водных растворов наноконпозитов серебра с сополимером ВП-ДААГ,  $C = 3.15 \times 10^{-3}$  моль/л.

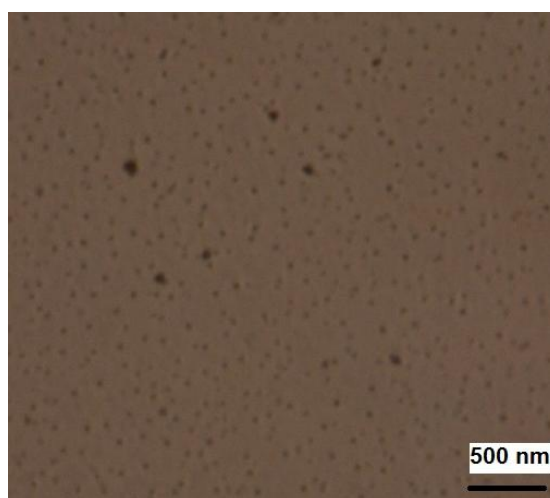


Рис. 2. SEM фотография наноконпозита

Результаты исследований цитотоксической активности показали, наноконпозиты обладают высокой активностью в отношении клеток меланомы MS (таблица 1). Таким образом, были получены новые водорастворимые биологически активные наноконпозиты серебра и сополимеров N-винилпирролидона с N,N-диаллил-N'-ацетилгидразином.

Таблица. Цитотоксическая активность нанокompозитов на основе сополимеров ВП с ДААГ, синтезированных методом осаждения (1) и диализа (2).

	IC <sub>50</sub> (мкМ/л)		
	RD	A549	MS
1	208,30±90,78	Нет эффекта	10,25±0,02
2	81,81±0,08	686,82±28,93	2,93±0,00

*Работа поддержана грантом РФФИ (№ 14-03-00081) и программой Президиума РАН «Фундаментальные науки – медицине».*

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. М.: Химия, 2000. 672 с.
2. Благитко Е.М., Бурмистров В.А., Колесников А.П. и др. Серебро в медицине. Новосибирск: Наука-Центр, 2004. 256 с.
3. Крутяков Ю.А., Кудринский А.А., Оленин А.Ю., Лисичкин Г.В. // Успехи химии. 2008. Т. 77, № 3. С. 242–269.
4. Вегера А.В., Зимон А.Д. // ЖПХ. 2006. Т. 79, № 9. С. 1419–1422.
5. Сайфуллина И.Р., Чиганова Г.А., Карпов С.В., Слабко В.В. // ЖПХ. 2006. Т. 79, № 10. С. 1660–1663.
6. Копейкин В.В., Панарин Е.Ф. // ДАН. 2001. Т. 380, № 4. С. 497–500.
7. Афиногенов Г.Е., Копейкин В.В., Панарин Е.Ф. и др. // Применение препаратов серебра в медицине. 1994. СО РАМН ИКИ. с. 51–77.
8. Мячина Г.Ф., Коржова С.А., Ермакова Т.Г. и др. // ДАН. 2008. Т. 420, № 3. С. 344–345.
9. Мячина Г.Ф., Коржова С.А., Ермакова Т.Г. и др. // ДАН. 2009. Т. 427, № 6. С. 790–792.
10. Gorbunova M.N., Lemkina L.M. // J. Nanopart. Research. 2014. V. 16, № 8. P. 2566.
11. Гусев В.Ю., Воробьева А.И., Радусhev А.В., Колесов С.В., Маслухов Р.Р., Толстикова А.Г. // Изв. РАН. Сер. хим. 2003. № 12. С. 2603.
12. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир, 1976. 541 с.
13. Прозоровский В.Б., Прозоровская М.П., Демченко В.М. // Фармакол. и токсикол. 1978. № 4. С. 497.
14. Gorbunova M.N., Vorob'eva A.I., Tolstikov A.G., Monakov Yu.V. // Polym. Adv. Tech. 2009. V. 20, № 3. P. 209–215.
15. Levy G.B., Frank H.P. // J. Polym. Sci. 1955. V.17, № 84. P. 247–254.
16. Карпов С.В., Слабко В.В. Оптические и фотофизические свойства фрактально-структурированных золей металлов. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2003. 265 с.

С.А. Алексеева<sup>1,2</sup>, М.Э. Вылегжанина<sup>1</sup>, А.А. Кутин<sup>1</sup>, А.К. Хрипунов<sup>1</sup>,  
В.К. Лаврентьев<sup>1</sup>, Т.Е. Суханова<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт высокомолекулярных соединений РАН, г. Санкт-Петербург

<sup>2</sup>Университет ИТМО, г. Санкт-Петербург

## ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СУШКИ НА СТРУКТУРУ И МОРФОЛОГИЮ ГЕЛЬ-ПЛЕНОК БАКТЕРИАЛЬНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ GLUCONACETOBACTER XYLINUS

*Методами РЭМ, АСМ и РСА изучена зависимость надмолекулярной структуры и морфологии гель-пленок бактериальной целлюлозы *Glucanacetobacter xylinus* (ЦГХ) от условий сушки. Приведены результаты определения поперечных размеров фибрилл, и параметры шероховатости поверхности образцов.*

В последнее время бактериальная целлюлоза (БЦ) активно используется во многих отраслях науки и техники. Это обусловлено ее уникальными физико-механическими и сорбционными характеристиками. Бактериальная целлюлоза образует гель-пленки, способные удерживать до 100 г. воды на 1 г. сухого вещества. В работе [1] подробно изучены процессы сушки гель-пленок БЦ, однако в ней отсутствует систематическое исследование морфологии и влияния на нее различных режимов сушки, которые могут существенно изменять характер морфологии и физико-механические характеристики.

В настоящей работе проведено исследование влияния способа сушки и природы подложки на структуру и морфологию образцов БЦ.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования служили образцы БЦ *Glucanacetobacter xylinus* (ЦГХ). Синтез осуществляли в соответствии с процедурой, изложенной в работе [2], на питательной среде, содержащей водные растворы дрожжевого экстракта (ДЭ), глюкозы, пептона, этанола и пивного сусла в концентрациях, установленных в результате оптимизации питательной среды с рН = 5.9 – 6.0. Образцы гель-пленок БЦ помещали на подложки, сильно различающиеся степенью гидрофильности: свежий скол слюды (высоко гидрофильная поверхность) или покровное стекло. Затем сушили их при температурах 20°C и 100°C на воздухе и при 40°C в вакууме.

Исследования топографии поверхности гель-пленок проводили методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) на приборе Nanotop-206 (ОАО «Микротестмашины», Беларусь) в полуконтактном режиме в атмосферных условиях с использованием кремниевых кантилеверов NSC11/AIBS с коэффициентом жесткости  $k = 3.0$  Н/м и радиусом

кривизны кончика острия менее 10 нм. Обработку экспериментальных данных проводили с помощью программы «Surface Explorer». Методом АСМ определяли также параметры шероховатости поверхности пленок – среднеарифметическую ( $R_a$ ) и среднеквадратичную шероховатость ( $R_q$ ). Преимуществом метода АСМ является возможность изучать поверхность объекта без предварительной подготовки и напыления, маскирующего тонкие детали.

Морфологию пленок БЦ изучали методом растровой электронной микроскопии (РЭМ). Исследования проводили на приборе FEI INSPECT (FEI Company, США) в НОЦ-НТ НИУ ИТМО (Санкт-Петербург, Россия). Для создания проводящего слоя перед исследованием образцы напыляли золотом с толщиной покрытия порядка 10 нм. Поперечные размеры фибрилл определяли по РЭМ микрофотографиям с помощью программы «PhotoM».

Поскольку пленки БЦ обладают плоскостной ориентацией, рентгеновские исследования образцов проводили в режиме «на просвет» и «на отражение». Съёмку «на просвет» проводили на автоматизированном дифрактометре ДРОН-2.0 (трубка БСВ-29,  $U = 40$  кВ,  $I = 30$  мА). Съёмка «на отражение» производилась на автоматизированном дифрактометре ДРОН-3 (трубка БСВ-29,  $U = 40$  кВ,  $I = 30$  мА). Применяли излучение медного анода, отфильтрованное никелевой фольгой. Съёмку дифрактограмм проводили с использованием  $CuK_{\alpha}$ -излучения с длиной волны  $\lambda = 1.5406$  Å. Детектор рассеянного излучения — сцинтилляционный счетчик БДС-2. Все дифракционные исследования производились в режиме автоматического непрерывного сканирования счетчика с регистрацией результатов приставкой Difwin, являющейся регистрационной системой дифрактометра.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены РЭМ микрофотографии образцов гель-пленок БЦ, высушенных на воздухе при температурах 20°C (а) и 100°C (б), а также при 40°C (в) в вакууме.

В образцах, высушенных при температуре 20°C на воздухе, наблюдается микрофибрилярная сетка с большим количеством пор субмикронных размеров (рис. 1а). На срезе этого образца видна преимущественная ориентация фибрилл в плоскости пленки. Анализ РЭМ микрофотографий показал, что при повышении температуры

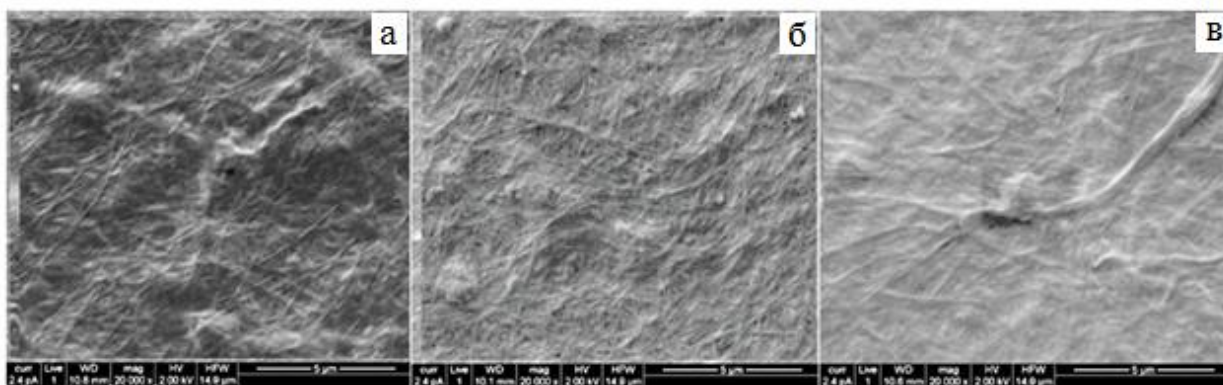


Рис.1. РЭМ микрофотографии поверхности пленок БЦ, высушенных на стекле на воздухе при 20°С (а), 100°С (б), и в вакууме при 40°С (в).

сушки поверхность образцов становится более гладкой (рис. 1б). Образцы, высушенные в вакууме при 40°С, имеют волнистый рельеф, по-видимому, из-за быстрого удаления воды, при этом общая пористость образцов уменьшается. В образцах, высушенных при 100°С, наблюдается гораздо большее количество пор разных размеров, чем в образце, высушенном при комнатной температуре. Поперечные размеры фибрилл в пленках, высушенных при низких температурах, приблизительно одинаковы и составляют 90–100 нм (для 20°С), и 80–90 нм (для 40°С), а в образцах, высушенных при 100°С, эти размеры несколько увеличены – до 100 – 110 нм.

АСМ-изображения топографии поверхности гель-пленок БЦ, высушенных на двух разных подложках, - слюде и покровном стекле, сильно различающихся степенью гидрофильности, приведены на рис. 2. Хорошо видны как отдельные микрофибриллы, так и пучки фибриллярных лент – жгуты. Поперечные размеры микрофибрилл образцов, высушенных при 20° и 40°С, практически одинаковы. В образцах, высушенных при 100°С, наблюдается большое количество жгутов, что свидетельствует о компактизации фибриллярной структуры и приводит к уменьшению общей пористости материала. Результаты анализа АСМ-изображений представлены в таблице 1.



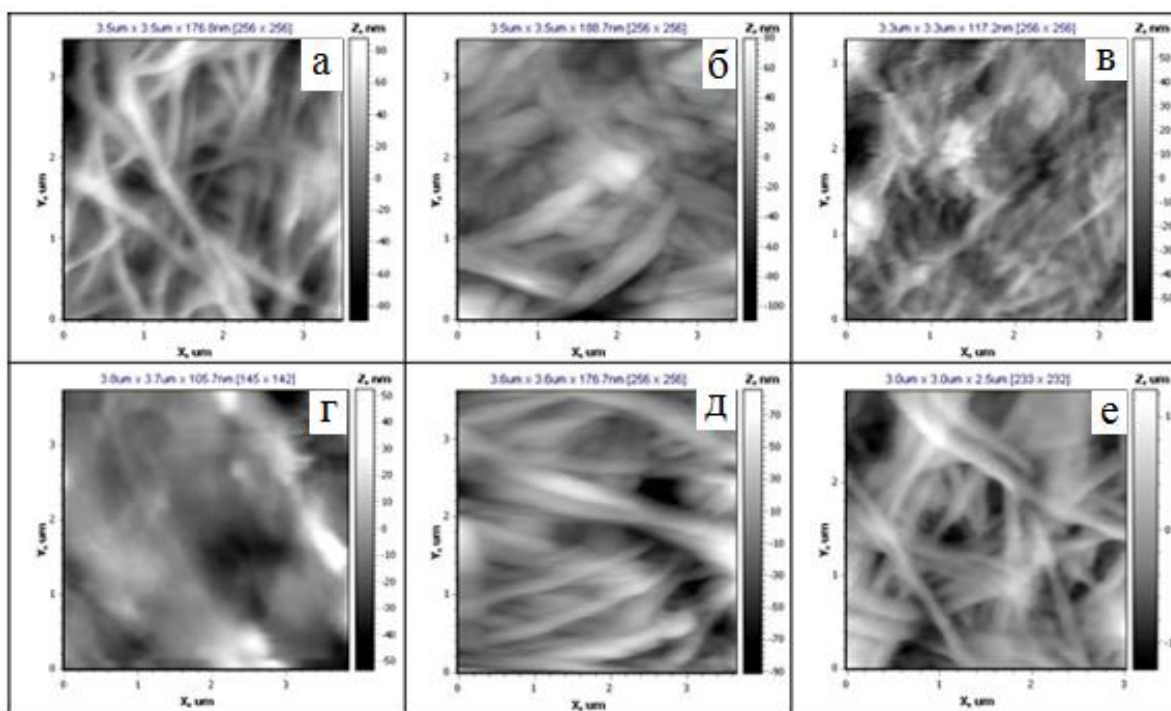


Рис. 2. АСМ изображения образцов гель-пленок БЦ, высушенных на слюде (а–в) и на стекле (г–е): при 20°С (а) и 100°С (б) на воздухе, при 40°С в вакууме (в); а также при 20°С (г) и 100°С (д) на воздухе и 40°С в вакууме (е).

Таблица 1. Параметры шероховатости поверхности пленок БЦ по данным АСМ

СЛЮДА		СТЕКЛО	
<b>20° С, воздух</b>			
Ra = 21.6 нм	Rq = 26.6 нм	Ra = 8.1 нм	Rq = 10.9 нм
<b>100°С, воздух</b>			
Ra = 24.7 нм	Rq = 30.9 нм	Ra = 18.7 нм	Rq = 24.4 нм
<b>40°С, вакуум</b>			
Ra = 17.3 нм	Rq = 22.2 нм	Ra = 22.6 нм	Rq = 28.1 нм

Сравнение данных таблицы показывает, что при сушке на воздухе природа подложки оказывает существенное влияние на параметры шероховатости пленок БЦ. Для пленок, полученных на слюде и высушенных при 20° С, параметр Ra больше в 2.6 раза, чем на стекле. Для пленок, высушенных в вакууме, эти значения различаются лишь в 1.3 раза.

На рис. 3 приведены дифрактограммы от высушенных пленок БЦ, полученные в режимах «на просвет» (а) и «на отражение» (б).

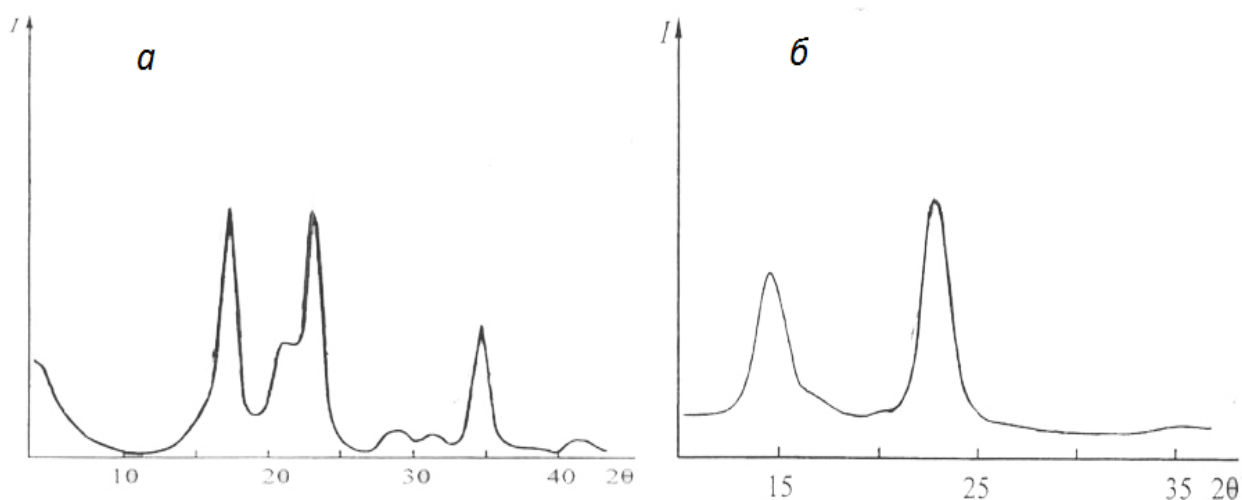


Рис. 3. Дифрактограммы, снятые в режимах «на просвет» (а) и «на отражение» (б)

Дифрактограммы всех образцов одинаковы, что свидетельствует о том, что условия сушки не влияют на кристаллическую структуру бактериальной целлюлозы. Присутствие пика при угле  $2\theta = 35^\circ$ , соответствующего периоду идентичности и имеющего индекс 004, на дифрактограммах, снятых «на просвет», и отсутствие его на дифрактограммах, снятых «на отражение», свидетельствует о том, что фибриллярные ленты БЦ лежат в плоскости образца.

Таким образом, методами РСА, АСМ и РЭМ проведены исследования структуры и морфологии образцов нанофибриллярной бактериальной целлюлозы (БЦ), высушенных при различных условиях – при  $20^\circ$  и  $100^\circ\text{C}$  на воздухе, и при  $40^\circ\text{C}$  в вакууме и на разных подложках. Установлено, что поперечный размер фибрилл во всех исследованных образцах практически одинаков и изменяется в пределах от 80 до 110 нм, а режим сушки не оказывает влияния на кристаллическую структуру пленок БЦ, при этом все образцы имеют плоскостную ориентацию.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Баклагина Ю.Г., Хрипунов А.К., Ткаченко А.А., Гладченко С.В., Лаврентьев В.К., Волков А.Я., Нилова В. К., Денисов В.М., Суханова Т.Е., Занавескина И.С., Клечковская В.В., Фейгин Л.А. // Журнал прикладной химии. 2003. С. 1017–1024
2. Пат. 2189394 РФ, МКИ С 12 Р 19/04, С 12 N 1/20, С 12 R 1/02. // А.К. Хрипунов (РФ). – № 8100669/13; заявл. 12.01.98; опубл. 20.09.02, Бюлл. № 32. – 2 с.

О.М Суворова, Н.Н Сапрыкина, А.Д.Вилесов

Институт высокомолекулярных соединений РАН, г. Санкт-Петербург.

## НАБУХАНИЕ И БИОДЕГРАДАЦИЯ АЛЬГИНАТ-ХИТОЗАНОВЫХ МИКРОКАПСУЛ В МОДЕЛЬНЫХ БУФЕРНЫХ СРЕДАХ

*В работе определены параметры набухания и деградации in Vitro альгинат-хитозановых микрокапсул в зависимости от условий их формирования.*

Полисахариды растительного происхождения – альгинат натрия, яблочный пектин и животного происхождения – хитозан получили широкое распространение в биотехнологии благодаря своей биосовместимости, биodeградируемости и нетоксичности [1]. Способность альгината натрия образовывать гели с поливалентными металлами и полиэлектролитные (ПЭ) комплексы, в частности с хитозаном, дает возможность получать на их основе микрокапсулы (МИК) для пероральной доставки различных лекарственных средств [2–5] и биологических объектов [6]. Представляется интересным использовать МИК, получаемые из данных полисахаридов не только для пероральной доставки, но и для парентерального введения лекарств. Например, при создании подкожного или внутримышечного «депо» противоалкогольного препарата «дисульфирам» обеспечивается его постепенное высвобождение из микрокапсул в межтканевую среду организма [7]. Скорость высвобождения лекарственного средства зависит от различных параметров, в том числе и от скорости набухания и деградации альгинат-хитозановой матрицы.

Целью данной работы являлось изучение набухания и биodeградации в буферных растворах, имитирующих межтканевую среду организма, в альгинат-хитозановых МИК в зависимости от их состава. В работе использовали альгинат натрия медицинского назначения ФСП 42-0372339206 (Архангельский водорослевый комбинат), хитозаны ММ 35кДа (НМ), ММ 500кДа (ВМ) («Биопрогресс», Щелково),  $\text{CaCl}_2$  ТУ6-09-4711-81, фосфатно-солевой буфер для in vitro диагностики («Биолот»), азид Na (Sigma) и фармацевтический препарат «Панкреатин».

Микрокапсулы получали двумя способами.

1. *Прикапывание.* 2% раствор альгината Na в дистиллированной воде выдавливался в виде капель из шприца с диаметром иглы 0,8мм в гелирующую ванну (ГВ) при перемешивании.
2. *Спрей-метод.* 2% раствор альгината Na в дистиллированной воде поступал под давлением из емкости через фильеру, представляющую

собой «трубку в трубке», в ГВ. По внутренней трубке вытекал раствор полимера, по внешней трубке – под давлением подавался воздух для разбиения ламинарной струи раствора альгината Na и образования микрокапель различного диаметра (200–400 мкм). Капли попадали в ГВ при перемешивании, где и происходило образование МИК.

Для обоих способов формирования МИК использовали различные составы ГВ, а именно: 0,5% или 2% растворы CaCl<sub>2</sub> в дистиллированной воде, или в 1% растворе хитозана НМ, или в 0,5% растворе хитозана ВМ. Растворы хитозана готовили путем растворения его в 1% уксусной кислоте. МИК выдерживали в ГВ при перемешивании в течение 20 мин., затем отфильтровывали под вакуумом и трижды промывали дистиллированной водой. Сушили МИК на воздухе в течение суток. Размер МИК после сушки, полученных первым способом, составлял 800–900 мкм, а вторым способом – 100–200 мкм.

Набухание МИК изучали в физиологическом растворе NaCl при T = 37°C. Навеску сухих МИК 50–100 мг заливали физиологическим раствором, через определенные промежутки времени раствор сливали, МИК аккуратно промокали фильтровальной бумагой и взвешивали. Степень набухания определяли по формуле

$$W = (m - m_0) / m_0 \cdot 100\%,$$

где m<sub>0</sub> – исходная масса МИК, г; m – масса МИК после набухания, г.

Дегградацию МИК изучали в среде, моделирующей межтканевую жидкость в 0,01М фосфатно-солевом буфере при pH=7,4 с концентрацией панкреатических ферментов 0,6 мг/мл и концентрацией азида Na 0,08 мг/мл. Навеску сухих МИК заливали 10 мл буферного раствора и помещали в термостат при T = 37°C. Замена буфера проводилась каждые 2–3 дня. МИК сушились до постоянного веса при T = 37°C. Потерю веса определяли по формуле

$$ПВ = (m_0 - m) / m_0 \cdot 100\%,$$

где m<sub>0</sub> – исходный вес МИК; m – вес МИК после буфера, г

Были исследованы набухание и биодегградация МИК размером 800–900 мкм, полученных способом прикапывания (способ 1). Для полученных спрей методом (способ 2) МИК с размерами 100–200 мкм был исследован процесс биодегградации.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Образование МИК происходит за счет гелирования альгината Na ионами Ca<sup>+2</sup> и полиэлектролитного взаимодействия между альгинатом Na и хитозаном. При помещении сухих МИК в раствор NaCl происходят диффузия ионов Na<sup>+</sup> внутрь МИК и замещение ионов Ca<sup>+2</sup> на

одновалентные ионы  $\text{Na}^+$ . При этом происходит постепенное набухание геля вплоть до его полного разрушения. На скорость набухания МИК влияет в основном степень «сшивки» геля ионами  $\text{Ca}^{+2}$ . Поэтому МИК, образовавшиеся в ГВ, содержащей 0,5%  $\text{CaCl}_2$ , набухают быстрее, чем МИК, полученные в ГВ с 2%  $\text{CaCl}_2$  (рис.1).

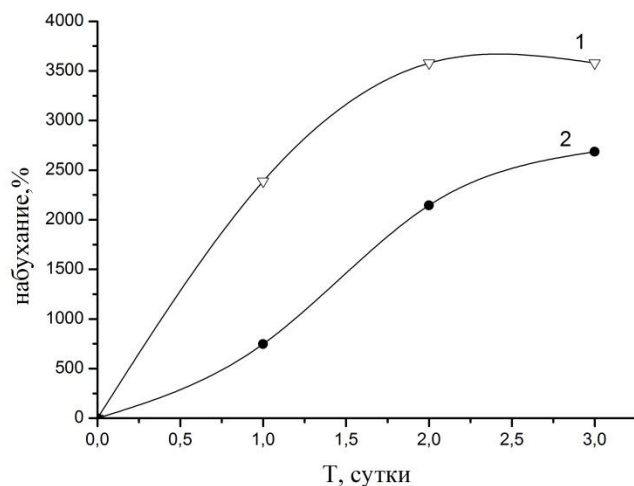


Рис.1. Зависимость набухания МИК от концентрации  $\text{CaCl}_2$  в ГВ: 0,5% (1), 2%(2)

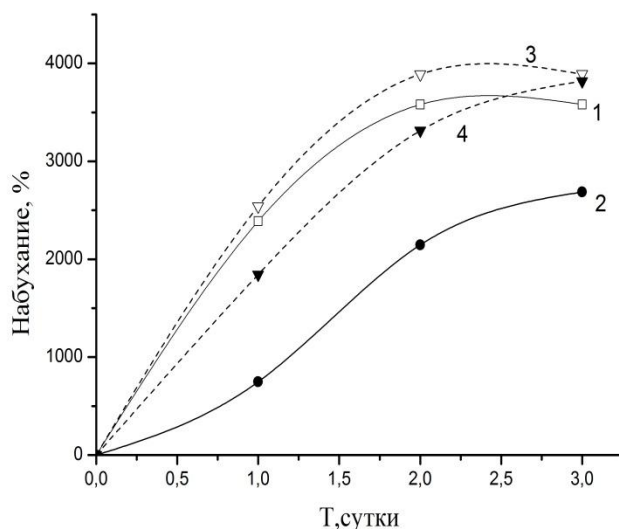


Рис.2. Зависимость набухания МИК от концентрации  $\text{CaCl}_2$  и ММ хитозана в ГВ:  
 ВМ хитозан –  $\text{CaCl}_2$ -0,5% (1);  $\text{CaCl}_2$  – 2% (2); НМ хитозан –  $\text{CaCl}_2$ - 0,5% (3);  $\text{CaCl}_2$ - 2% (4)

Тенденция сохраняется при использовании в качестве ГВ растворов хитозана (ВМ и НМ) с различной концентрацией  $\text{CaCl}_2$  (рис.2). При использовании хитозана ВМ различие в набухании МИК, образованных в 0,5% и 2% растворах  $\text{CaCl}_2$ , больше, чем при использовании НМ хитозана. Это можно объяснить тем, что при

образовании МИК ВМ хитозан в меньшей степени, чем НМ хитозан, диффундирует внутрь микрокапсулы и создает более плотную ПЭ мембрану на поверхности. Это значительно снижает скорость диффузии ионов  $\text{Ca}^{+2}$  внутрь МИК, что является определяющим фактором в формировании «сшивки» геля. Степень «сшивки» геля выше, т.е. его набухание меньше при более высокой концентрации  $\text{CaCl}_2$ . Значительное различие в скорости набухания МИК (кривые 2 и 4), образованных в растворах НМ и ВМ хитозана при концентрации  $\text{CaCl}_2$ -2%, можно объяснить тем, что при использовании НМ хитозана образуется более пористая и рыхлая структура, при которой ионы  $\text{Na}$  быстрее диффундируют внутрь МИК и замещают ионы  $\text{Ca}^{+2}$ .

Потеря веса микрокапсулами в процессе эксперимента по биодеградации подтверждает полученные данные по набуханию МИК размером 800–900 мкм в физиологическом растворе (рис.3).

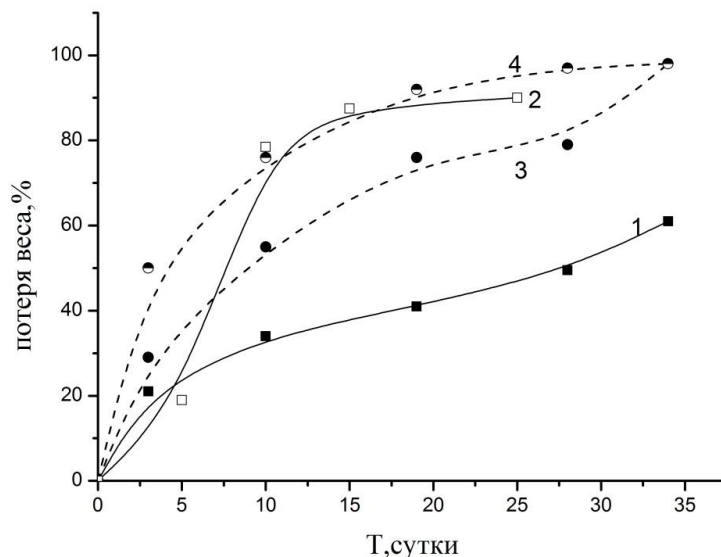


Рис.3. Потеря веса МИК в процессе биодеградации в зависимости от концентрации  $\text{CaCl}_2$  и ММ хитозана в ГВ. ВМ хитозан:  $\text{CaCl}_2$ – 2% (1);  $\text{CaCl}_2$ – 0,5% (2); НМ хитозан:  $\text{CaCl}_2$ – 2% (3);  $\text{CaCl}_2$ – 0,5% (4)

Быстрее всего теряют вес МИК, полученные при низкой концентрации  $\text{CaCl}_2$ . При возрастании концентрации  $\text{CaCl}_2$  увеличивается прочность связей между альгинатом и хитозаном [8]. При использовании ВМ хитозана и высокой концентрации  $\text{CaCl}_2$  (рис.3, кривая 1) происходят более медленная деструкция ПЭ комплекса и соответственно более медленное разрушение МИК. На рис.4 видно, что быстрее всего деградируют МИК, полученные в ГВ без хитозана (100%). Это связано с тем, что в них отсутствует ПЭ комплекс, а альгинат-Са гель быстро разрушается за счет замены ионов  $\text{Ca}^{+2}$  на ионы  $\text{Na}^+$ . Для МИК, полученных спрей-методом, чьи размеры 100–200 мкм, скорость биодеградации очень низкая. При этом МИК, полученные в растворе НМ хитозана, деградируют медленнее, чем МИК, полученные в растворе ВМ

хитозана. При уменьшении размеров МИК увеличивается количество присоединенного хитозана, причем НМ хитозан присоединяется в большем количестве, чем ВМ хитозан [8]. В мелких МИК увеличивается доля альгинат-хитозанового ПЭ комплекса на единицу объема капсулы. Деструкция таких структур происходит медленнее, чем деструкция альгинат–Са геля.

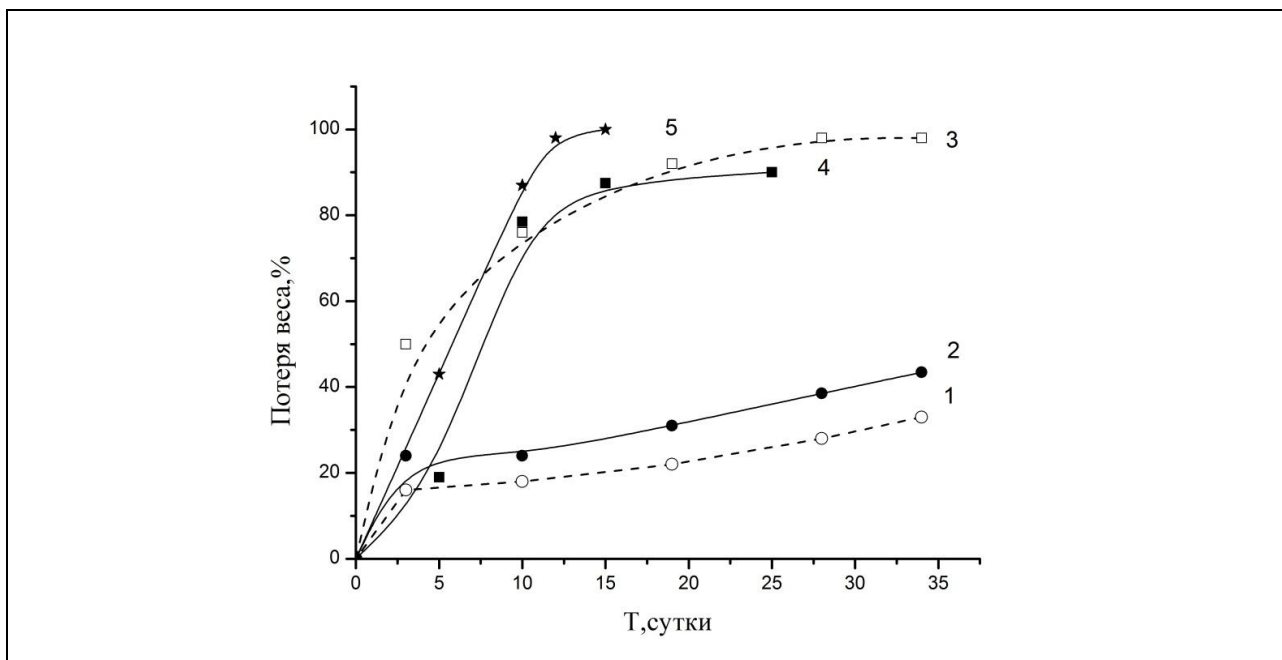


Рис. 4. Зависимость биodeградации от размеров МИК, концентрация  $\text{CaCl}_2$  в ГВ 0,5%: МИК размером 100–200 мкм: НМ хитозан (1); ВМ хитозан (2); МИК размером 800–900 мкм: НМ хитозан (3); ВМ хитозан (4); без хитозана (5)

На рис.5 (А) и 6 (А) показан внешний вид МИК, полученных способом прикапывания и спрей-методом. На фотографиях 5(В) и 6(В) видно, что поверхность МИК размером 800–900 мкм покрыта серией трещин, образующихся в процессе сушки МИК на воздухе в результате неравномерной усадки альгинат–Са геля, что, возможно, увеличивает скорость набухания и деградации МИК. Поверхность МИК размером 100–200 мкм таких трещин не имеет, что может способствовать снижению скорости их биodeградации.

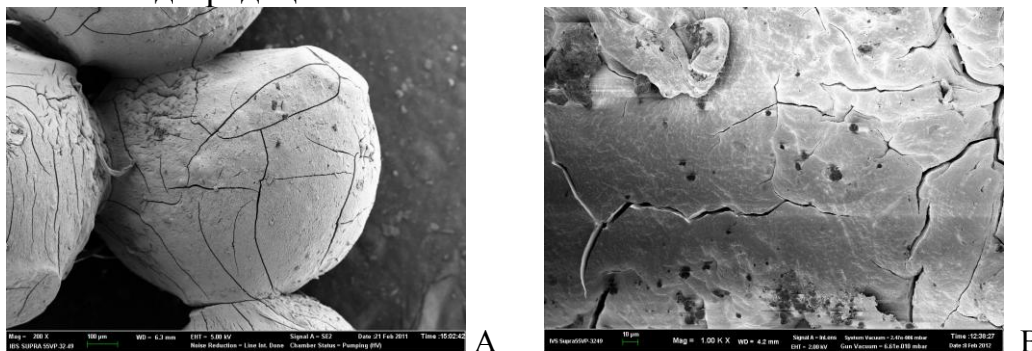


Рис. 5. Микрокапсулы размером 800–900 мкм: А – общий вид; В – поверхность МИК

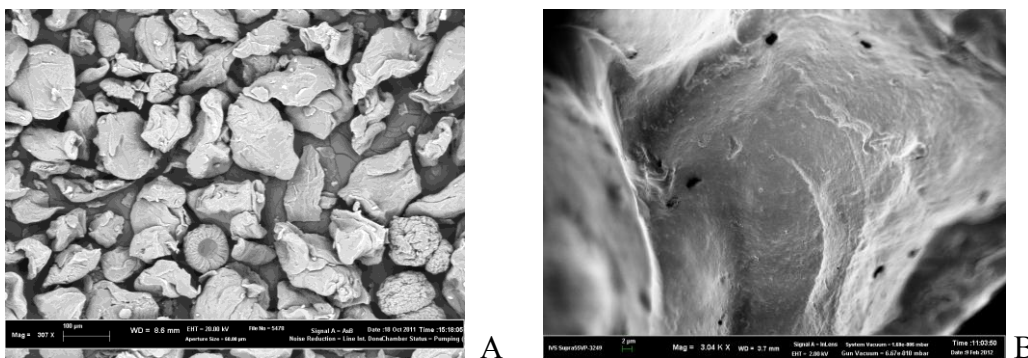


Рис.6. Микрокапсулы размером 100-200мкм: А – общий вид; В – поверхность МИК

Таким образом, скорость набухания МИК и соответственно скорость их биodeградации зависит от параметров, определяющих их структуру:

- степень «сшивки» альгинатного геля ионами Са;
  - ММ хитозана, определяющей ПЭ взаимодействия между альгинатом и хитозаном и контролирующей ионную диффузию;
  - способа формирования МИК, определяющего их размер и долю ПЭ комплекса на единицу объема, что также регулирует диффузию ионов.
- Меняя условия формирования МИК, определяющие их размер и состав, можно регулировать скорости их набухания и деградации, а следовательно, и скорость диффузии лекарственного средства в межтканевую среду организма.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Polk A., Amsden B., Yao K.D., Peng T., Goosen M.F.A // J.Pharm.Sci. 1994, v. 83, No2, P.178.
2. Anal A. K., Kar D.B., Tokura S., Tamura H. and Stewens W. F. // Drug Development and Industrial Pharmacy 2003. V.29. No 6. P.713.
3. Liu L. S., Liu S.-A., Ng S. J. , Froix M., Ohno T., Heller J. // J. of Controlled Release. 1997. V.43. P.65
4. Sayin B, Hincal A.A, Senel S. // 15<sup>th</sup> Int. Symp on Microencapsulation, Parma (Italy), September 18-21, 2005.
5. Moebus K., Siepman J., Bodmeier R. // European J.of Pharm.Sci. 2012, V.45. P.358.
6. Tay, L., Loh C., Khor E. // Biotechnology and Bioengineering. 1993. V.42. P.449.
7. Вилесов А.Д, Галибин О.В, Звартау Э.Э и др. Патент РФ №2462235, дата приоритета 10.05.2011, заявка №2011118789/15.
8. Gaserod O, Snudsrod O, Skjak-Braek G. // Biomaterials 1998. V.19. P.1815.



И.В. Серов<sup>1</sup>, Н.П. Новоселов<sup>2</sup>, А.М. Бочек<sup>1</sup>, Н.М. Забивалова<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт высокомолекулярных соединений РАН, г. Санкт-Петербург

<sup>2</sup>Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна

## РАСТВОРЕНИЕ ХИТИНА В ВОДНОМ РАСТВОРЕ ГИДРООКСИДА НАТРИЯ С ДОБАВКАМИ МОЧЕВИНЫ И ТИОМОЧЕВИНЫ

*Изучена растворимость хитина в водных растворах гидроксида натрия с добавками мочевины и тиомочевины. Показано влияние состава растворяющей смеси на растворимость полисахарида. Получены растворы хитина умеренной концентрации, пригодные для формования пленок, и исследованы их реологические свойства.*

Хитин по распространенности в природе является вторым полимером после целлюлозы. Этот полисахарид привлекает все больше внимания, так это биологически активный, биосовместимый, биодергадируемый, экологически чистый и возобновляемый в природе полимер. Благодаря этим качествам хитин представляет интерес как материал для изготовления различного рода мембран, препаратов для транспортировки лекарственных веществ, водоочистных добавок, рано- и ожогозаживляющих препаратов и др. [1–3]. Несмотря на полезные биологические свойства, применение полимера в медицине и других областях ограничено, что связано в первую очередь с трудностями переработки полимера. Хитин нерастворим в большинстве обычных органических и неорганических растворителей. Он растворяется в концентрированных растворах минеральных и органических кислот, неводных комплексных растворителях с добавками хлорида лития (ДМАА/LiCl, ДМФ/LiCl) и в некоторых фторированных органических растворителях [4; 8]. В связи с этим хитин путем омыления переводят в хитозан, который, в свою очередь, растворим в подкисленных водных средах. Но сам процесс превращения хитина в хитозан связан с обработкой исходного полимерного сырья концентрированными растворами кислот и щелочей, что также вызывает проблемы утилизации сточных вод и загрязнения окружающей среды.

Особый интерес представляет получение растворов хитина в водно-щелочных средах [9–13]. Такие растворяющие системы являются более дешевыми и экологически чистыми по сравнению с большинством обычных растворителей.

Цель настоящей работы – исследование условий растворения хитина в системе NaOH/мочевина/тиомочевина/вода при варьировании состава смешанного растворителя и реологических свойств полученных растворов.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходного материала использовали хитин из панцирей североморской креветки со степенью полимеризации (СП) 1350. Степень полимеризации определяли вискозиметрическим способом по вязкости хитина в комплексном растворителе – диметилацетамиде (ДМАА) с добавками LiCl согласно методике [11] по формуле

$$[\eta] = 2.4 \times 10^{-3} \times \text{MM}^{0.69}$$

В качестве растворителя использовали водно-щелочные растворы, содержащие различное количество NaOH, мочевины и тиомочевины: 1 – 10% NaOH; 2 – 8% NaOH / 4% мочевины; 3 – 7% NaOH / 12% мочевины; 4 – 10% NaOH / 5% тиомочевины; 5 – 10% NaOH / 5% мочевины / 5% тиомочевины. Для определения растворимости хитина готовили растворы с концентрацией полимера 1% (масс.). Образцы полимера предварительно сушили при 105°C до постоянной массы.

Растворы готовили следующим способом: навеску хитина в количестве 0.5 г помещали в 49.5 г растворителя и интенсивно перемешивали в течение 4.5 ч. Затем полученную смесь замораживали в среде жидкого азота до твердого состояния и помещали на хранение при температуре –12.5°C в течение 12 ч. После этого раствор размораживали и перемешивали в течение 30 мин. при комнатной температуре. Процедуру проводили дважды.

После растворения все растворы фильтровались, оставшийся осадок нерастворившегося хитина промывали на фильтре дистиллированной водой до нейтральной реакции (pH=7) промывных вод и затем сушили при 105°C до постоянной массы. Контроль степени отмывки осуществляли с помощью индикатора (по метилоранжу). Растворимость хитина рассчитывали по формуле

$$S = \frac{M_1 - M_2}{M_1} \times 100\%$$

где  $M_1$  – масса навески хитина, г;  $M_2$  – масса нерастворившегося хитина, г.

Изучение реологических свойств умеренно концентрированных растворов хитина проводили с помощью ротационного вискозиметра «Реотест-2.1» с рабочим узлом цилиндр-цилиндр в интервале напряжений сдвига 3-600 Па в диапазоне температур 20–40°C.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В таблице 1 представлены результаты исследования растворимости хитина в зависимости от состава растворяющей смеси.

Растворимость хитина в разных растворяющих смесях.

№	Состав растворителя, %			Растворимость
	NaOH	Мочевина	Тиомочевина	
1	10	-	-	80%
2	8	4	-	90%
3	7	12	-	~ 95%
4	10	-	5	~ 95%
5	10	5	5	100%*

\* Полная растворимость хитина в данной растворяющей системе наблюдается после однократной процедуры замораживания-размораживания.

Из таблицы видно, что в 10% растворе щелочи хитин растворяется только частично (до 80%). Добавление в систему мочевины или тиомочевины приводит к увеличению ее растворяющей способности: растворимость полисахарида возрастает на 10–15%. Отметим, что для полного растворения хитина в смеси требуется тиомочевины существенно меньше, чем мочевины. Наибольшую растворяющую способность по отношению к хитину проявляет комбинированная водно-щелочная растворяющая система с мочевиной и тиомочевиной



Рис. 1. Водно-щелочной 3% раствор хитина (слева) и гель (справа): раствор прозрачный, ржавого цвета, вероятно, из-за присутствия в исходном полимерном сырье пигментов.

состава 10% NaOH / 5% мочевины / 5% тиомочевины. В данном растворителе хитин растворяется полностью, причем этот результат достигается уже после одного цикла замораживания–размораживания

раствора, что существенно сокращает время основной технологической стадии – приготовления рабочего раствора. Поэтому в дальнейшем для приготовления растворов хитина использовали растворяющую систему 10% NaOH / 5% мочевины / 5% тиомочевина.

Были приготовлены растворы хитина с концентрацией полимера от 1 до 5% и изучены их реологические свойства. Кривые течения этих растворов (рис. 2) представляют собой неполные кривые течения, характерные для неньютоновских жидкостей. Отметим, что форма кривой течения 5% раствора (кривая 5) существенно отличается от растворов хитина меньшей концентрации. Это связано с тем, что в 5% растворе уже при комнатной температуре образуется гель.

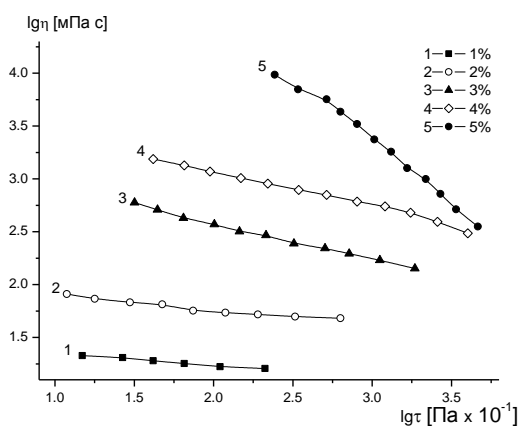


Рис. 2. Кривые течения 1,2,3,4 и 5% растворов хитина при 20°C.  $\eta$  – вязкость,  $\tau$  – напряжение сдвига.

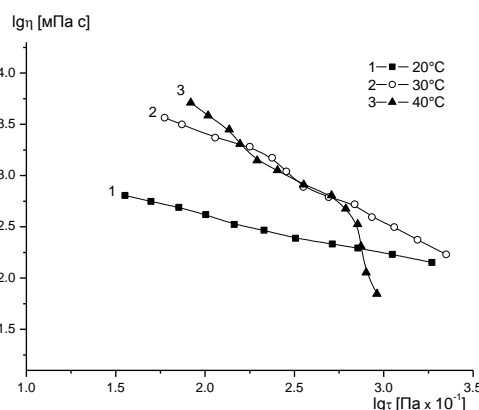


Рис. 3. Кривые течения 3% раствора хитина при 20, 30 и 40°C.  $\eta$  – вязкость,  $\tau$  – напряжение сдвига.

Из рис. 3 видно, что при 40°C вязкость раствора хитина резко возрастает и изменяется форма кривой течения, что связано с гелеобразованием в системе. Таким образом, с ростом концентрации хитина в растворе происходит снижение температуры начала гелеобразования и времени выдерживания раствора до начала процесса гелеобразования. Полученные результаты хорошо согласуются с экспериментальными данными других исследователей [12].

На основании температурных зависимостей вязкости были рассчитаны значения теплоты активации вязкого течения растворов  $E_a$ . На рис. 4 представлены зависимости вязкости и  $E_a$  растворов хитина от концентрации.

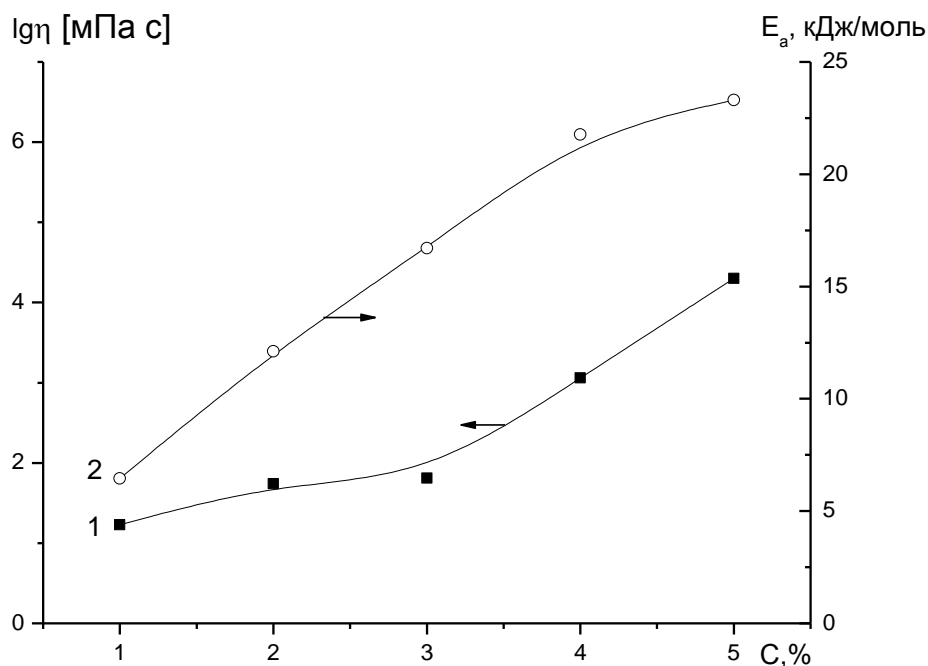


Рис. 4. Концентрационная зависимость динамической вязкости и энергии активации вязкого течения  $E_a$  3%-ного раствора хитина при  $20^\circ\text{C}$  ( $\lg\tau=2.2$ ): 1 – вязкость раствора, 2 –  $E_a$  раствора.

Видно, что при увеличении концентрации хитина вязкость растворов возрастает (кривая 1). На кривой течения наблюдается резкий перегиб при концентрации 3% раствора. Наблюдается более резкое увеличение вязкости с ростом концентрации при содержании полимера выше 3%. Энергия активации вязкого течения растворов  $E_a$  также увеличивается при повышении концентрации хитина, что указывает на структурирование раствора.

Таким образом, изучена растворимость хитина, выделенного из панцирей креветки, в водно-щелочных растворяющих смесях с разным количеством добавок мочевины и тиомочевины. Показано, что добавление в водный раствор NaOH мочевины и тиомочевины приводит к существенному повышению растворимости природного полимера. Для достижения полной растворимости полисахарида в водный раствор щелочи необходимо добавить в два раза меньше тиомочевины, чем в случае добавки мочевины. Введение в водный раствор NaOH одновременно мочевины и тиомочевины приводит к увеличению растворяющей способности системы по отношению к хитину и сокращению времени процесса приготовления раствора. Изучены реологические свойства концентрированных растворов хитина в тройной системе NaOH/мочевина/тиомочевина, пригодных для получения из них пленок.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chen L., Du Y., Wu H., Xiao L. // *Journal of Applied Polymer Science*. 2002. V. 83, №6. P. 1233–1241.
2. Xu J., McCarthy S. P., Gross R. A., Kaplan D. L. // *Macromolecules*. 1996. V. 29, №10. P. 3436–3440.
3. Kumar M. N., Muzzarelli R. A., Muzzarelli C., Sashiwa H., Domb A. J. // *Chemical Reviews*. 2004. V. 104, №12. P. 6017–6084.
4. Austin P.R. *Chitin, Chitosan, and Related Enzymes*. Orlando, 1984. P. 227–237.
5. Tamura H., Hamaguchi T., Tokura S. // *Advances in chitin science*. 2003. V. 7. P. 84–87.
6. Vincendon M. / *Chitin world*. Bremerhaven. Germany: Wirtschaftsverlag NW, 1994. P. 91–97.
7. McCormick C. L., Callais P. A., Hutchinson B. H. // *Macromolecules*. 1985. V. 18, №12. P. 2394–2401.
8. Pillai C. K. S., Paul W., Sharma C. P. // *Progress in Polymer Science*. 2009. V. 34, №7. P. 641–678.
9. Einbu A., Naess S. N., Elgsaeter A., Varum K. M. // *Biomacromolecules*. 2004. V. 5, №5. P. 2048–2054.
10. Sannan T., Kurita K., Iwakura Y. // *Makromol. Chem*. 1975. V. 176, № 4. P. 1191–1195.
11. Liu T., Li B., Zheng X., Liang S., Song X., Zhu B., Kennedy J. F., Xia J. // *Carbohydrate Polymers*. 2010. V. 82, №3. P. 753–760.
12. Zhang L., Guo J., Du Y. // *J Appl Polym Sci*. 2002. V. 86, №8. P. 2025–2032.
13. Hu X., Du Y., Tang Y., Wang Q., Feng T., Yang J., Kennedy J.F. // *Carbohydrate Polymers*. 2007. V. 70, №4. P. 451–458.
14. Terbojevich M., Carraro C., Cosani A., Morsano E. // *Carbohydr. Res*. 1988. V. 180, №1. P.73–86.

УДК 544.35+547.458+661.728

А.М.Бочек, Н.М.Забивалова, И.В.Гофман, В.К.Лаврентьев, И.В.Абалов,  
Т.И.Добрынская

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
«Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук»,  
г. Санкт-Петербург

## СВОЙСТВА ВОДНЫХ РАСТВОРОВ СМЕСЕЙ МЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ И КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ С АРАБИНОГАЛАКТАНОМ И ПОЛУЧЕННЫХ КОМПОЗИТНЫХ ПЛЕНОК

*Изучены вязкостные свойства разбавленных и умеренно концентрированных водных растворов метилцеллюлозы и карбоксиметилцеллюлозы с арабиногалактаном, выделенным из сибирской лиственницы. Из растворов получены пленки и исследованы их физико-механические и свойства структурная организация.*

Наличие в составе древесины лиственницы значительного количества арабиногалактана (АГ) (до 15% масс.) [1] предопределяет возможность его использования в промышленных масштабах в тех областях, в которых уже широко используются другие полисахариды, такие, как целлюлоза и ее водорастворимые производные – хитозан, пектины, альгинаты, крахмалы и т.п., в текстильной, пищевой, фармацевтической и парфюмерно-косметической промышленности и медицине [2; 3].

АГ обладает иммуномодулирующими и гастропротекторными свойствами [4–7], может использоваться в качестве носителя лекарственных веществ [8; 9] и стабилизатора при синтезе наночастиц металлов, применяющихся для медицинских целей [10; 11]. С целью расширения функциональных свойств АГ проводят его химическую модификацию, что также приводит к увеличению себестоимости этих продуктов.

Получение пленок с хорошими физико-механическими характеристиками из водных растворов АГ весьма затруднительно вследствие того, что АГ не обладает удовлетворительными пленкообразующими свойствами, имеет относительно небольшую молекулярную массу и разветвленное химическое строение [1]. В силу этих причин из АГ не удается получать волокна и губки.

Научный и практический интерес представляет получение композиционных материалов, в которых несущей матрицей являются водорастворимые эфиры целлюлозы с включенным в их состав АГ. Наиболее доступным способом структурной модификации полимеров

является их смешение с другими полимерами в общем растворителе или в расплаве [12].

В работах [13–17] изучены реологические свойства водных растворов метилцеллюлозы (МЦ) и карбоксиметилцеллюлозы (NaКМЦ) с синтетическими биологически активными полимерами, такими, как поли-N-винилформамид (ПВФА) и поли-N-метил-N-винилацетамид (ПМВАА). Показано, что для всех смесей наблюдается частичная совместимость полимеров в твердом состоянии и получены композитные пленки с удовлетворительными физико-механическими характеристиками.

Цель настоящей работы – исследование физико-механических свойств и структурной организации композитных пленок МЦ–АГ, а также установление области составов, в которых полимеры совместимы в твердом состоянии.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования являлись промышленный образец МЦ (СЗ 1.62 и  $M = 1.5 \times 10^5$ ), натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы (СЗ 0.5 и  $M = 1.8 \times 10^5$ ) и АГ, выделенный авторами. Водный экстракт АГ получали путем обработки щепы лиственницы горячей водой. С целью увеличения концентрации раствора АГ полученный экстракт пропускали через ультрафильтрационную мембрану. Концентрация конечного раствора составила 10.5% масс. АГ характеризуется значением  $M = 4.0 \times 10^4$ .

Предварительно готовили 0.2% и 3% (масс.) водные растворы МЦ и АГ, которые затем смешивали и механически перемешивали в течение 1 ч. В случае смесей КМЦ с АГ готовили 0.05% и 2% растворы (вследствие того, что вязкость растворов КМЦ очень большая).

Вязкость разбавленных растворов измеряли на капиллярном вискозиметре Убеллоде при 20°C. Изучение реологических свойств умеренно концентрированных (3%-ных мас.) растворов смесей проводили с помощью реовискозиметра «Реотест-2.1» в интервале напряжений сдвига 3–600 Па в диапазоне температур 20–30°C.

Композитные пленки готовили из смесей 3% растворов. Пленки из водных растворов полисахаридов и их смесей получали путем отливки раствора через лабораторную фильеру с регулируемым зазором на стеклянные пластины при 20°C с последующей сушкой при комнатной температуре. Испарение растворителя происходило в течение 2-х суток.

Изучение механических характеристик композиционных пленок проводили при комнатной температуре в режиме одноосного растяжения на универсальной установке для механических испытаний



UTS 10 (фирма «UTStestsysteme», Германия). Образцы растягивали со скоростью 20 мм/мин (100% начальной длины образца/мин). В процессе испытаний регистрировали диаграмму растяжения образца, по которой определяли величины модуля упругости  $E$ , предела пластичности  $\sigma_n$ , прочности  $\sigma_p$  и предельной деформации до разрушения  $\varepsilon_p$ .

Структурную организацию полисахаридов и их смесей исследовали рентгеновским методом на установке «Дрон-2.0». Использовалось излучение  $\text{CuK}\alpha$ , монохроматизация осуществлялась Ni-фильтром. Образцы готовились в виде пакета пленок толщиной 1–2 мм. В случае чистого АГ из порошка полимера готовили подпрессованную таблетку. Съемка проводилась в режиме «на просвет».

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 и 2 представлены кривые течения водных растворов смесей МЦ – АГ и NaКМЦ – АГ. Кривые течения растворов смесей представляют собой неполные кривые течения неньютоновских жидкостей. При содержании в смесях больше 80% АГ форма кривых течения мало изменяется в зависимости от напряжения сдвига вследствие низкой вязкости растворов АГ.

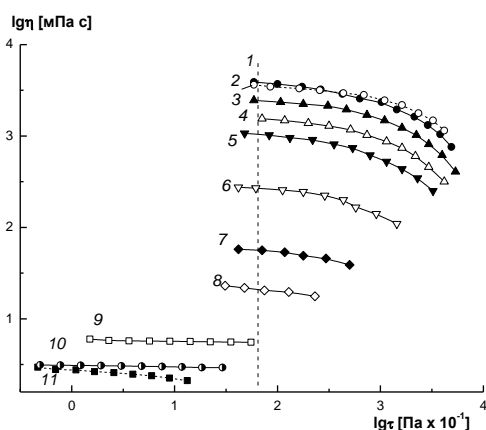


Рис. 1. Кривые течения 3% водных растворов МЦ (1), смесей МЦ – АГ (2–10) и АГ (11) при 20°C. Содержание АГ: 1 (2), 10 (3), 20 (4), 30 (5), 50 (6), 70 (7), 80 (8), 90 (9) и 99 мас.% (10).

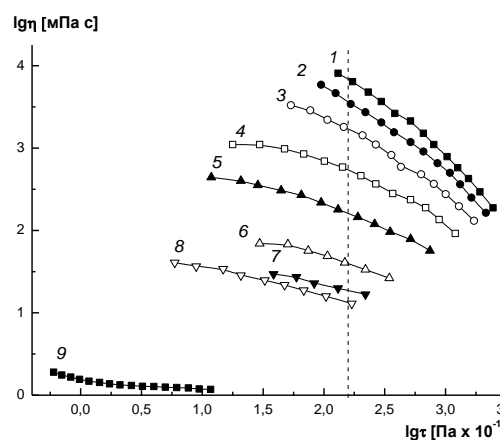


Рис. 2. Кривые течения 2% водных растворов NaКМЦ (1), смесей NaКМЦ–АГ (2–8) и АГ (9) при 20°C. Содержание АГ: 10 (2), 20 (3), 30 (4), 50 (5), 70 (6), 80 (7) и 90 мас.% (8).

На рис. 2 и 3 представлены зависимости вязкости разбавленных и концентрированных растворов смесей МЦ–АГ и NaКМЦ–АГ. Для разбавленного раствора смеси МЦ–АГ в области с содержанием АГ до 20% наблюдается положительное отклонение приведенной вязкости от аддитивных величин, а при большем содержании АГ наблюдается положительное отклонение вязкости (рис. 3, кривая 1). Подобная закономерность наблюдалась для смесей МЦ с ПМВАА [17]. В случае

разбавленных растворов смесей NaКМЦ–АГ наблюдается только отрицательное отклонение значений приведенной вязкости от аддитивных величин (рис. 4, кривая 1). Различия в изменении вязкости разбавленных растворов смесей МЦ–АГ и NaКМЦ–АГ от состава указывают на разное влияние добавки АГ на поведение макромолекул эфиров целлюлозы в водном растворе. Отметим, что в концентрированных растворах для двух изученных систем наблюдается только положительное отклонение вязкости от расчетных величин, указывающее на взаимодействие макромолекул эфиров целлюлозы с макромолекулами АГ (рис. 3 и 4, кривые 2).

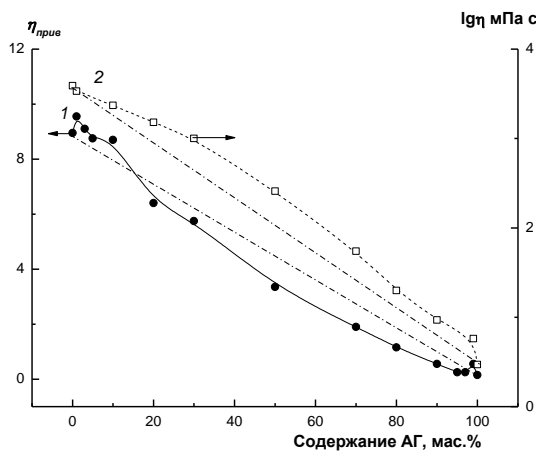


Рис. 3. Зависимости приведенной вязкости  $\eta_{\text{прив}}$  0.2% (1) и 3% (2) ( $\lg\tau$  1.8) водных растворов смесей МЦ–АГ при 20°C.

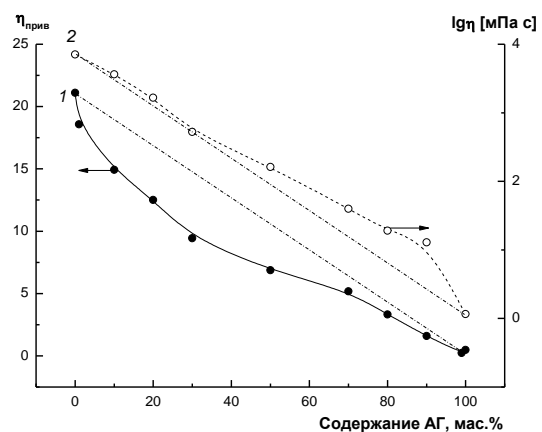


Рис. 4. Зависимости приведенной вязкости  $\eta_{\text{прив}}$  0.05% (1) и 2% (2) ( $\lg\tau$  2.2) водных растворов смесей NaКМЦ–АГ при 20°C.

Из концентрированных растворов были получены композитные пленки и изучены их структурная организация и физико-механические свойства.

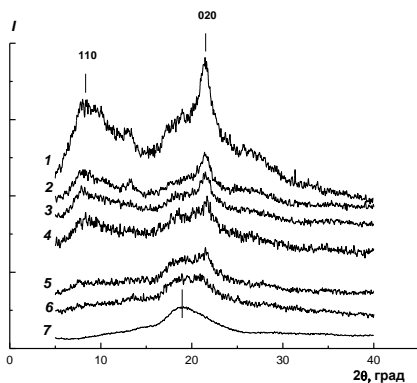


Рис. 5. Рентгенодифрактограммы МЦ (1), смесей МЦ – АГ (2 – 6) и АГ (7). Содержание АГ: 1 (2), 10 (3), 20 (4), 30 (5) и 50 (6) мас. %.

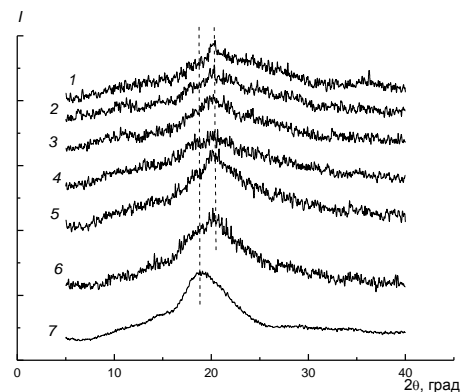


Рис. 6. Рентгенодифрактограммы пленок NaКМЦ (1), композитов NaКМЦ – АГ (2–6) и АГ (7). Содержание АГ: 1 (2), 10 (3), 20 (4), 30 (5) и 50 мас% (6).

На рис. 5 и 6 представлены рентгенодифрактограммы композитных пленок. Для пленки МЦ, сформованной из водного раствора, наблюдаются характерные рефлексы при  $2\theta$ , равном  $8.0$  и  $21.8^\circ$ , относящиеся к плоскостям  $[110]$  и  $[020]$  соответственно (рис. 5, кривая 1). На рентгенодифрактограмме АГ наблюдается только один размытый рефлекс при угле  $2\theta$   $19.0 - 20.0^\circ$  (рис. 5, кривая 7). Видно, что введение даже небольших количеств АГ в матрицу МЦ приводит к снижению интенсивности рефлексов плоскостей  $[110]$  и  $[020]$  МЦ, т.е. степени кристалличности, что указывает на ухудшение укладки макромолекул эфира целлюлозы в присутствии АГ (происходит аморфизация МЦ). Подобная закономерность наблюдается и для композитных пленок NaKMЦ–АГ (рис. 6). Полагаем, что, как и в случае смесей МЦ с ПВФА [15] и с ПМВАА [17], в пленках МЦ–АГ и NaKMЦ–АГ наряду с кристаллитами эфира целлюлозы присутствуют и смешанные структуры, в которых макромолекулы эфира целлюлозы и АГ находятся в аморфном состоянии.

Деформационно-прочностные характеристики композитных пленок МЦ–АГ и NaKMЦ–АГ

Содержание АГ, мас. %	Свойства пленок			
	$E$ , ГПа	$\sigma_{п}$ , МПа	$\sigma_{р}$ , МПа	$\epsilon_{р}$ , %
0 (чистая МЦ)	$3.28 \pm 0.10$	$66 \pm 4$	$150 \pm 4$	$52 \pm 3$
1	$3.23 \pm 0.09$	$69 \pm 2$	$148 \pm 3$	$50 \pm 4$
10	$3.12 \pm 0.04$	$65 \pm 2$	$140 \pm 6$	$56 \pm 3$
20	$3.06 \pm 0.08$	$61 \pm 1$	$119 \pm 4$	$52 \pm 2$
30	$3.06 \pm 0.08$	$58 \pm 2$	$77 \pm 5$	$34 \pm 2$
50	$3.31 \pm 0.09$	$59 \pm 1$	$57 \pm 1$	$5 \pm 1$
0 (чистая NaKMЦ)	$3.72 \pm 0.13$	$76 \pm 3$	$102 \pm 2$	$19 \pm 2$
10	$3.92 \pm 0.19$	$74 \pm 2$	$92 \pm 6$	$16 \pm 3$
20	$3.51 \pm 0.16$	$67 \pm 1$	$88 \pm 3$	$20 \pm 2$
30	$3.12 \pm 0.17$	$64 \pm 4$	до 65	до 8
50	$2.61 \pm 0.09$	-	$23 \pm 3$	$1.0 \pm 0,2$

В таблице представлены физико-механические свойства композитных пленок. Результаты механических испытаний показывают, что при введении в матрицу МЦ до 30% АГ, а в матрицу NaKMЦ – до 20% АГ получены композитные пленки с удовлетворительными деформационно- прочностными характеристиками. При содержании АГ больше 30% в матрице МЦ и больше 20% в матрице NaKMЦ композитные пленки становятся хрупкими вследствие плохой пленкообразующей способности разветвленного полисахарида (АГ).

Таким образом, на основе водных растворов смесей водорастворимых эфиров целлюлозы МЦ и NaKMЦ с АГ получены композитные пленки с удовлетворительными физико-механическими свойствами. Данные рентгеноструктурного анализа композитных пленок МЦ–АГ и NaKMЦ–АГ показали, что наряду с кристаллитами эфиров целлюлозы присутствуют

смешанные структуры, в которых макромолекулы эфира целлюлозы и АГ находятся в аморфном состоянии.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований (РФФИ № 13-03-00584).*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Medvedeva E. N., Babkin V. A., Ostrouhova L.A. // *Chemistry of plant raw materials*. 2003. № 1. P. 27.
2. Shukla R.K., Tiwari A. // *Carbohydrate Polymers*. 2012. V. 88, № 2. P. 399.
3. Simkovic I. // *Carbohydrate Polymers*. 2013. V. 95. № 2. P. 697.
4. Wang X.S., Zheng Y., Zuo J.P., Fang J. // *Carbohydrate Polymers*. 2005. V. 59, № 3. P. 281.
5. Classen B., Thude S., Blaschek W., Wack M., Bodinet C. // *Phytomedicine*. 2006. V. 13, № 9–10. P. 688.
6. Mellinger C.G., Cipriani T.R., Noleto G.R., Carbonero E.R., Oliveira M.B.M., Gorin P.A.J., Iacomini M. // *Intern. J. of Biological Macromolecules*. 2008. V. 43, № 2. P. 115.
7. Cipriani T.R., Mellinger C.G., Bertolini M.L.C., Baggio C.H., Freitas C.S., Marques M.C.A., Gorin P.A.J., Sasaki G.L., Iacomini M. // *Food Chemistry*. 2009. V. 115, № 2. P. 687.
8. Ehrenfreund-Kleinman T., Golenser J., Domb A.J. // *Biomaterials*. 2004. V. 25, № 15. P. 3049.
9. Falk R., Domb A.J., Polachek I. // *Antimicrobial Agents and Chemotherapy*. 1999. V. 43, № 8. P. 1975.
10. Grishchenko L.A., Medvedeva S.A., Aleksandrova G.P., Sukhov B.G., Trofimov B.A., Feoktistova L.P., Sapozhnikov A.N. // *Russian J. of General Chemistry*. 2006. V. 76, № 7. P. 1111.
11. Shurygina I.A., Sukhov B.G., Fadeeva T.V., Umanets V.A., Shurygin M.G., Ganenko T.V., Kostyro Y.A., Grigoriev E.G., Trofimov B.A. // *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology, and Medicine*. 2011. V. 7, № 6. P. 827.
12. Пол Д.Р., Бакнел К.Б. Полимерные смеси. Т. 2: Функциональные свойства. / Пер. под ред. В.Н. Кулезнева СПб.: Научные основы и технологии, 2009.
13. Boчек А.М., Nishiyama Sh., Zabivalova N.M., Gavrilova I.I., Nesterova N.A., Poltoratskii G.M., Panarin E.F. // *Polymer Science. Ser. A*. 2010. V. 52, № 8. P. 775.
14. Boчек А.М., Nishiyama Sh., Zabivalova N.M., Gavrilova I.I., Nesterova N.A., Panarin E.F., Poltoratskii G.M., Gofman I.V., Yudin V.E., Smirnova V.E., Abalov I.V., Lavrent'ev V.K., Vlasova E.N., Volchek B.Z. // *Polymer Science. Ser. A*. 2011. V. 53, № 5. P. 409.
15. Boчек А.М., Shevchuk I.L., Gavrilova I.I., Nesterova N.A., Panarin E.F., Gofman I.V., Lavrent'ev V.K. // *Russian J. of Applied Chemistry*. 2010. V. 83, № 9. P. 1622.
16. Boчек А.М., Shevchuk I.L., Gavrilova I.I., Nesterova N.A., Panarin E.F., Yudin V.E., Lebedeva M.F., Popova E.N., Kalyuzhnaya L.M., Volchek B.Z. // *Russian J. of Applied Chemistry*. 2012. V. 85, № 9. P. 1413.
17. Boчек А.М., Zabivalova N.M., Gavrilova I.I., Gofman I.V., Abalov I.V., Popova E.N., Yudin V.E., Lavrent'ev V.K., Panarin E.F. // *Polymer Science. Ser. A*. 2014. V. 56, № 2. P. 158.

## СОРБЦИОННЫЕ ОСОБЕННОСТИ ПОЛИАКРИЛАТНЫХ ГЕЛЕЙ

*Изучены процессы набухания/сжатия гидрогелей на основе полиакриловой кислоты и полиакрилата натрия в воде, в средах различной кислотности, а также в растворах одно- и двухвалентных солей. Показано, что оба типа гелей обладают высокой рН-чувствительностью как в кислых, так и щелочных средах. Установлено количество связываемых гелями ионов металлов различной валентности. Определены условия обратимости исследованных процессов.*

Гидрогели на основе полиакриловой кислоты (ПАК) и ее солей, таких, как полиакрилат натрия (ПАК Na<sup>+</sup>), синтезируют и исследуют давно [1–5]. Однако основное внимание в публикациях было сосредоточено на равновесных свойствах и фазовых переходах (коллапсе) сшитых систем. В то же время в литературе отсутствуют достаточно подробная информация о набухании гелей в различных средах и их контракции при высушивании, а также сведения об обратимости процессов набухания/контракции. Изучение этих процессов представляет как научный, так и практический интерес с точки зрения получения информации о скорости потери жидкости гелем в различных условиях и о возможности направленного изменения его свойств. Отсутствуют также сведения о количествах связываемых гидрогелем ионов металлов, особенно многовалентных, при набухании в растворах солей.

В данной работе изучены процессы набухания/сжатия гидрогелей на основе ПАК и ПАК Na<sup>+</sup> в воде, средах различной кислотности, а также в растворах одно- и двухвалентных солей.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты и методы исследования. Синтез гелей проводили при помощи свободно радикальной сополимеризации акриловой кислоты (или акрилата натрия) и сшивающего агента – мономера N,N'-метиленабисакриламида – в дистиллированной воде. В качестве инициаторов использовали две окислительно-восстановительные системы: пероксидисульфат аммония – тетраметилэтилендиамин (при полимеризации акрилата натрия и акриловой кислоты – образец ПАК-1) и пероксидисульфат аммония – сульфит натрия – соль Мора при полимеризации акриловой кислоты (ПАК-2). Массовое соотношение мономер/инициатор составляло 1000:1. Концентрации мономера – 25%,

а частота сшивки равнялась одной сшивке на 150 мономерных звеньев [6;7]. Степень конверсии была не менее 98% во всех экспериментах.

Равновесную степень набухания гидрогелей в воде, в кислых, щелочных и водных растворах солей измеряли гравиметрически и рассчитывали как

$$Q = \frac{m_n - m_c}{m_c},$$

где  $m_n$  и  $m_c$  – массы набухшего и сухого образцов. В качестве среды набухания использовали дистиллированную воду, водные растворы HCl и NaOH с pH от 1 до 12, а также растворы  $K_3[Fe(CN)_6]$  и  $CuSO_4$  различных концентраций. Для обеспечения постоянства концентрации окружающего гидрогель раствора в процессе набухания количество раствора превосходило массу сухого геля в 1500 раз, а концентрация полимера с учетом полного объема гидрогель – раствор была около  $10^{-5}$  моль·л<sup>-1</sup>. Погрешность эксперимента составляла 10%.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

1. *Кинетика набухания гидрогелей в воде.* Изучение кинетики набухания гелей ПАК и ПАК Na<sup>+</sup> в воде (рис.1а) показало, что кинетические кривые имеют различную форму: для ПАК Na<sup>+</sup> получена S-образная зависимость. На рис. 1а видно, что скорость набухания и достигнутые степени набухания для гелей ПАК Na<sup>+</sup> значительно выше, чем для образцов ПАК.

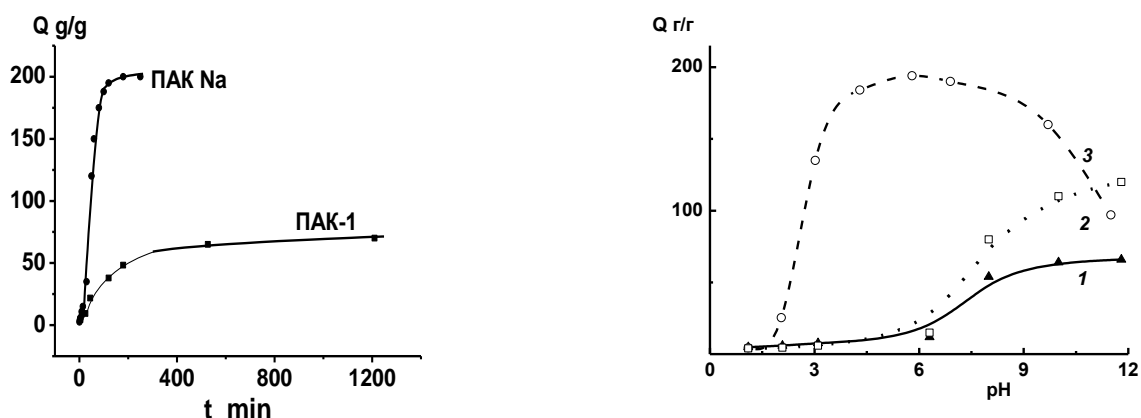


Рис.1 Кинетика набухания в воде (а) и зависимость равновесной степени набухания от pH (б) для гелей ПАК- 1, ПАК-2 (кривые 1 и 2) и ПАК Na<sup>+</sup> (кривая 3).

Максимальные значения степени набухания достигаются для ПАК Na<sup>+</sup> примерно через 2 ч., а для ПАК – через 10 ч. Более высокая скорость набухания гелей ПАК Na<sup>+</sup> по сравнению с гелями ПАК обусловлена двумя причинами. Во-первых, макромолекулы ПАК Na<sup>+</sup> в отличие от ПАК полностью диссоциированы в воде, степень их полиэлектролитного набухания значительно выше. Кроме того, они имеют более рыхлую и менее регулярную структуру сетки. Молярная

плотность (моль/см<sup>3</sup>) для сухих образцов гелей ПАК Na<sup>+</sup> на 20% ниже, чем для гелей ПАК.

2. *Поведение гидрогелей в процессах набухания/контракции при различных рН.* При наличии большого количества экспериментальных данных по кинетике набухания гидрогелей [1; 8–10] в литературе практически отсутствуют сведения о скорости потери жидкости гидрогелем при его высушивании на воздухе после набухания в средах с различными значениями рН. Вместе с тем времени, в течение которого гель способен сохранять в себе жидкость, и его соотношение со временем набухания имеет большой практический интерес при использовании и хранении гидрогелевых материалов. С целью получения такой информации нами были проведены исследования кинетики набухания гелей при вариации рН среды в широких пределах и их последующем высушивании на воздухе. Эти исследования показали, что в гелях ПАК этот процесс протекает значительно медленнее, чем в образцах ПАК Na<sup>+</sup> [9]. Равновесные значения степени набухания для гелей ПАК достигаются через 2 – 5 суток, причем это время возрастает с рН, а для гелей ПАК Na<sup>+</sup> оно составляет ~ 2 ч при всех рН.

Зависимость степени набухания от рН для гидрогелей ПАК Na<sup>+</sup> имеет максимум при рН 6, где она достигает значения 300 и более (рис. 1б). В кислых и щелочных средах степень набухания мала. В то же время величина равновесного набухания гелей ПАК монотонно возрастает с ростом рН, а в средах с рН 12 она достигает значений Q для ПАК Na<sup>+</sup> (~300).

Измерения кинетики высушивания гелей ПАК Na<sup>+</sup> показали, что оно протекает значительно медленнее, чем набухание. Так, процесс набухания образцов ПАК Na<sup>+</sup> в средах с высокой кислотностью (рН 1–2) занимал несколько часов, в то время как процесс высушивания завершался за сутки. В средах с рН 3–7 процесс высушивания удлинялся до 4 суток, а в средах с рН 10–12 – до 6.5 суток. Для всех образцов ПАК Na<sup>+</sup>, набухавших в средах с рН 3–12, процесс набухания/контракции был полностью обратим. В процессе десорбции растворителя после контакта со средами с рН < 3 был впервые обнаружен эффект снижения веса до значений, составлявших 0.7 веса исходного образца (рис 2а). Это явление связано с замещением ионов Na<sup>+</sup> на H<sup>+</sup> в макромолекуле ПАК Na<sup>+</sup>. Расчеты показали, что катионы натрия не только переходят в раствор, но и уносят с собой связанную воду [9].

Для гелей ПАК, как и для гелей ПАК Na<sup>+</sup>, также наблюдался эффект необратимости процесса набухания/сжатия, однако он был обнаружен только в щелочных средах с рН > 10.5, причем масса геля после высушивания оказывалась больше массы исходного сухого геля и

превышала ее в 1.7-1.9 раза (рис.2б). Этот эффект связан с частичным замещением иона  $H^+$  в ПАК на ион  $Na^+$  и образованием сополимера ПАК – ПАК  $Na^+$ . Однако расчеты показывают, что даже полное превращение карбоксильных групп в карбоксилатные увеличит массу образца только в 1.3 раза. Оставшуюся часть приращения массы дают сохранившиеся в образце связанная вода и остатки свободной щелочи. Последующие циклы набухания-контракции были обратимы.

Для идентификации процессов, происходящих в ПАК-гелях при контакте с сильно щелочными средами, навеску геля, выдержанного в

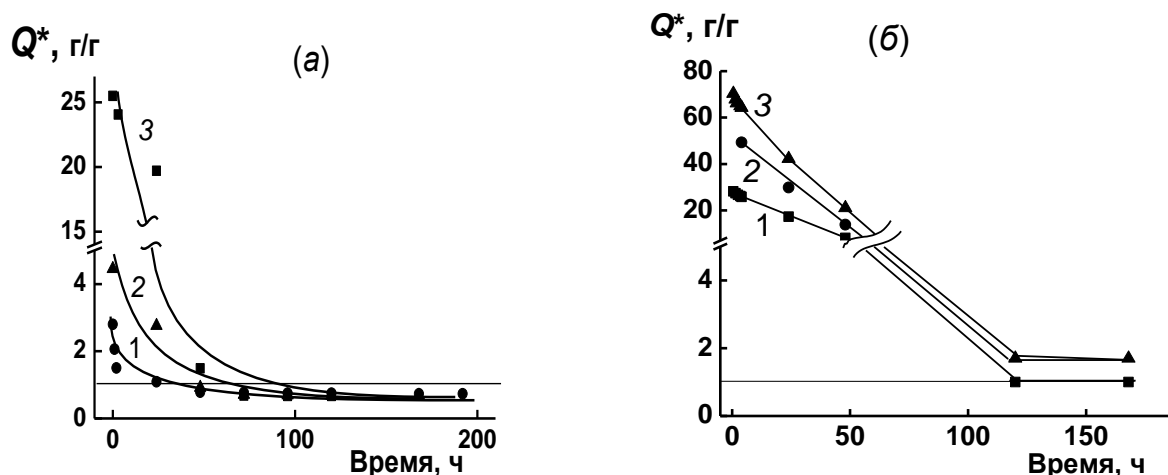


Рис. 2. Кривые контракции гелей при их высушивании на воздухе при комнатной температуре после набухания в средах с рН 0.1 (1), 1.1 (2), 2.0 (3) для гелей ПАК<sub>А</sub>- $Na^+$  (а) и после набухания в средах с рН 10.0 (1), 10.5 (2), 11.8 (3) для гелей ПАК<sub>А</sub> (б);  $Q^*$  – степень десорбции равная  $M_{наб}/M_{исх}$ , где  $M_{исх}$  – масса исходного сухого образца,  $M_{наб}$  – масса геля в процессе высушивания.

растворе  $NaOH$  с  $pH = 12$  в течение 48 ч., отмывали от щелочи и высушивали до постоянного веса. После этого значение  $Q$  было равно 280, что характерно для гелей ПАК  $Na^+$ . Переход ПАК в ПАК  $Na^+$  подтверждают результаты ИК спектроскопии. Таким образом, проведенный эксперимент однозначно доказывает, что в процессе набухания гелей ПАК в щелочных средах кроме физико-химических процессов протекает химическая реакция замещения  $H^+$  в карбоксиле ПАК на ионы  $Na^+$ . Скорость реакции определяется концентрацией щелочи в окружающем гидрогель растворе и временем пребывания в нем образца.

Проведенные исследования показали, что и ПАК, и ПАК  $Na^+$  обладают высокой рН-чувствительностью как в кислых, так и щелочных средах. Анализ процессов набухания/контракции позволил определить условия, при которых процесс поглощения и выделения ионов  $Na^+$  и  $H^+$  полностью обратим.



3. *Сорбция ионов металлов из растворов.* В работах, посвященных изучению кинетики и механизма сорбции гидрогелями ПАК  $\text{Na}^+$  ионов металлов различной валентности [11;12], было показано, что в растворах солей сосуществуют два процесса. Первый процесс – набухание геля в водной среде, второй – его взаимодействие с ионами металлов, приводящее к коллапсу гидрогеля, природа которого зависит от валентности ионов металла, присутствующих в окружающем растворе. Ионы одновалентных металлов экранируют заряды на макромолекулярных цепях и подавляют полиэлектролитное набухание. Ионы двухвалентных металлов замещают положительные ионы в цепи, создавая дополнительные сшивки, что приводит к коллапсу гидрогеля. Все соли ПАК с двухвалентными металлами не растворимы в воде, что делает эту реакцию необратимой. Считалось, что именно этот процесс приводит к образованию плотного наружного слоя, препятствующего проникновению свободных ионов в массу геля и их связыванию. Нами была количественно оценена сорбция ионов одно- и двухвалентных металлов гелями ПАК  $\text{Na}^+$  и ПАК.

Получена зависимость количества связанной гелем соли от исходной концентрации водно-солевых растворов  $[\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , которую варьировали от 0.001 до 0.1 гМ/л (рис.3б). Кинетика набухания гелей в солевом растворе и в воде одинакова, различаются только достигаемые значения равновесной степени набухания. Как и следовало ожидать, увеличение концентрации соли приводит к уменьшению степени набухания геля, т.е. увеличению концентрации противоионов, что снижает величину его полиэлектролитного набухания. Однако на рис.3 видно, что чем выше концентрация солевого раствора, тем больше соли связывается гидрогелем. В случае одновалентных солей процесс обратим, соль может быть полностью удалена при повторном набухании в воде: уже через сутки в геле остаются только следы поглощенной соли.

Наиболее удобным объектом для количественной оценки сорбции гелями солей двухвалентных металлов является ранее подробно изученный  $\text{CuSO}_4$ . Наши опыты показали, что чем выше концентрация солевого раствора, тем больше ионов металла связываются гидрогелем. Диапазон С гМ/л изменялся от 0.001 до 0.1. Максимальная сорбция наблюдалась в системе ПАК- $\text{Na}^+$ - $\text{CuSO}_4$  (рис.3а), где на 1гМоля ПАК  $\text{Na}^+$  сорбируется 0.7 г Моля  $\text{CuSO}_4$  (или 0.65г  $\text{Cu}^{+2}$  на 1г геля). При набухании ПАК 1 гМоля гидрогеля связывает всего 0.17 г Моля  $\text{CuSO}_4$  (0.25г  $\text{Cu}^{+2}$  на 1г геля).

Дополнительно были синтезированы образцы геля ПАК с расстоянием между сшивками от 75 до 300 мономерных звеньев, что дало возможность изменять степени их набухания в воде и соответственно условия диффузии соли в массу геля. Было обнаружено,

что количество сорбированной соли при этом мало изменяется – оно колеблется от 0.1 до 0.2 г Моля соли на 1 г Моля геля ПАК.

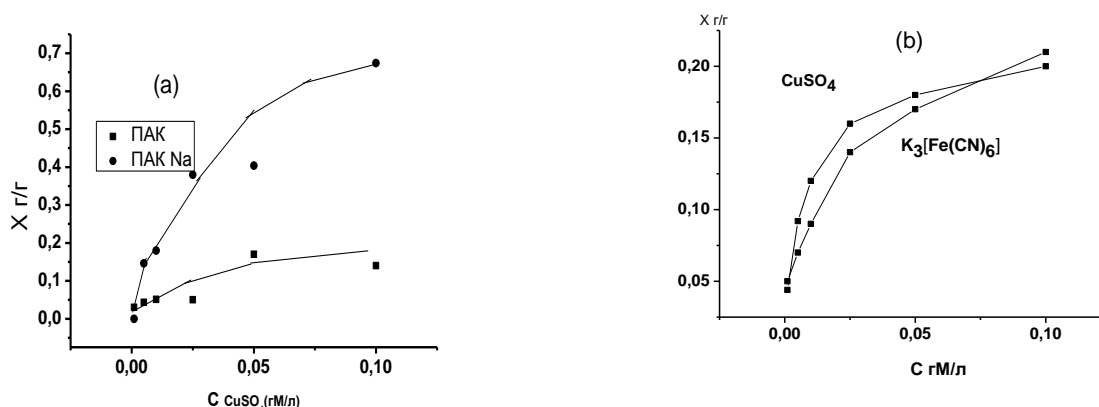


Рис.3 Сорбция металлов гелями ПАК (а, б) и ПАК Na<sup>+</sup> (а).

Установлено, что возможна регенерация геля: присоединенный металл может быть полностью удален при набухании в 0.1 N соляной кислоте [12].

Таким образом, ионы как одно-, так и двухвалентных металлов одинаково эффективно связываются гелями при их контакте с растворами солей независимо от механизма их связывания.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, Проект № 13-03-00219-а.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Крамаренко Е.Ю., Филиппова А.Е., Хохлов А.Р. // Высокомолек. соед. С 2006. Т. 48, № 7. С. 1216.
2. Chaterji S., Kwon I.K., Park K.//Prog. Polym. Sci. 2007. Т.32. С.1083.
3. Tanaka T. // Encyclopedia of Polymer Science and Engineering. New York: Wiley&Sons. 1987. V.7. P. 514-531.
4. Pavski M. // Macromolecules. 1982. V. 15, № 3. P. 782.
5. Ishida T., Hasimoto Y., Iwai Y., Arai Y. // Colloid Polym. Sci. 1994. V. 272, № 10. P. 1313.
6. Horkay F., Tasaki I., Basser P. // Biomacromolecules. 2000. V.1, № 1. P. 84
7. Бельникович Н.Г., Боброва Н.В., Елоховский В.Ю., Зоолшоев З.Ф., Смирнов М.А., Ельяшевич Г.К. // Журнал прикладной химии. 2011. Т. 84. №12 С. 2022 – 2029
8. Buyanov A.L., Revelskaya L.G., Kuznetsov Yu.P., Khripunov A.K. // Journal of applied polymer science. 2001. V. 80, Inc.P.1452–1460.
9. Ельяшевич Г.К., Бельникович Н.Г., Веснеболоцкая С.А. // Высокомолек. соед. А. 2009. Т. 51, № 5. С. 809.
10. Дубровский С.А., Афанасьева М.В., Рыжкин М.А., Казанский К.С. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31, № 2. С. 321.
11. Веснеболоцкая С.А., Бельникович Н.Г., Будтова Т.В. // Журнал прикладной химии. 2010. Т. 83, №11. С. 1874 – 1878.
12. Budtova T. // J.Controlled Release. 1998. V. 54, №3. P. 305–312.

Л.В. Адамова, А.В. Клюкина, А.П. Сафронов

Уральский федеральный университет им. первого Президента Российской Федерации Б.Н. Ельцина

## СОРБЦИЯ ПАРОВ ВОДЫ ГИДРОГЕЛЯМИ НА ОСНОВЕ ПОЛИАКРИЛАМИДА

*Исследовано влияние способа сшивания и условий приготовления редкосшитых гелей полиакриламида ПАА на параметры пористой структуры, сорбционную способность по отношению к воде и термодинамические параметры процессов набухания. Рассчитаны величины удельной поверхности, объем пор гелей, разности химических потенциалов воды  $\Delta\mu_1$ , полимера  $\Delta\mu_2$ , энергии Гиббса набухания в воде  $\Delta g^m$ , параметр взаимодействия полимер – растворитель  $\chi_1$ . Обнаружено, что гели, приготовленные методом лиофильной сушки, обладают развитой поверхностью, большей сорбционной способностью и большим термодинамическим сродством к воде, чем образцы, высушенные при обычных условиях. Установлено, что сшивание метилendiакриламидом увеличивает сорбционную способность по отношению к воде по сравнению с персульфатом аммония, что, по-видимому, свидетельствует о возрастании рыхлости структуры.*

Интерес к слабосшитым полиэлектролитным гидрогелям связан с их способностью к значительному и обратимому изменению объема под влиянием различных внешних факторов, таких, как температура, качество растворителя, рН, электрическое поле. Способность изменять свой объем зависит от строения полимерной матрицы, количества и природы сшивающего агента, а также от способа приготовления гелей [1].

Одним из наиболее интересных полимеров, способных образовывать гидрогели, является полиакриламид (ПАА) [2]. Он относится к числу доступных и сравнительно недорогих полимеров с уникальным комплексом прикладных свойств. Такие гидрогели являются биосовместимыми, что создаёт возможности для получения медицинских материалов, моделирования поведения биологических объектов [1].

Закономерности изменения степени набухания гидрогелей описаны в литературе, однако термодинамические параметры взаимодействия гидрогелей с водой практически не изучены.

Цель настоящей работы – изучение влияния способа сшивания и условий приготовления редкосшитых гелей ПАА на сорбционную способность по отношению к воде и термодинамические параметры процессов набухания.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования были использованы сшитые гидрогели ПАА, синтезированные методом радикальной полимеризации в водном растворе с концентрацией мономера 1,6 М. Использовали два способа сшивания: 1 – сшивающим агентом служил метиленадиакриламид (МДАА) полимеризацию проводили при температуре 70<sup>0</sup>С; 2 – сшивание осуществляли при нагревании до 100<sup>0</sup>С. В качестве сшивающего агента, а также инициатором реакции выступал персульфат аммония (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>. Полученные гели промывали водой в течение двух недель.

Удаление воды из гелей осуществляли двумя методами. В первом случае с целью сохранения рыхлой пористой структуры для удаления воды применяли лиофильную сушку при температуре – 86<sup>0</sup>С и остаточном давлении - 10<sup>3</sup>Па на приборе «LABCONCO». Во втором – образцы сушили при температуре 70<sup>0</sup>С и остаточном давлении 10<sup>4</sup> Па. Для полученных гидрогелей были проведены измерения удельной поверхности и пористости методом низкотемпературной адсорбции паров азота с помощью автоматического анализатора поверхности и пористости TRISTAR 3020.

Для изучения сорбции воды гидрогелями применяли весовой и объемный варианты сорбционного метода при 298К. Весовой вариант метода статической интервальной сорбции осуществляли при остаточном давлении воздуха 10<sup>-3</sup>Па и чувствительности кварцевых спиральных весов 0,3 – 0,45 мм/мг. Сорбцию паров воды объемным методом изучали с помощью автоматического сорбтометра ASAP 2020.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

С целью оценки влияния способа получения гидрогелей на их удельную поверхность и пористую структуру была изучена низкотемпературная адсорбция паров азота образцами, высушенными методом лиофильной сушки и на воздухе. Определены величины удельной поверхности и суммарного объема пор. Результаты приведены в таблице.

Видно, что образцы, высушенные на воздухе, имеют удельную поверхность 0,03–0,08 м<sup>2</sup>/г, а величина суммарного объема пор лежит за пределами погрешности метода. Образцы, высушенные методом лиофильной сушки, обладают развитой поверхностью ( $S_{уд} \sim 11-17$  м<sup>2</sup>/г), величина суммарного объема пор для них составляет 0.01 – 0.02 см<sup>3</sup>/г.

Величины удельной поверхности  $S_{уд}$  и суммарного объема пор  $W$  полимеров ПАА

Сшивающий агент	Способ сушки	$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г	$W \cdot 10^3$ , см <sup>3</sup> /г
МДАА	лиофильная	17,84	0,02
ПСА	лиофильная	11,61	0,01
МДАА	на воздухе	0,03	-
ПСА	на воздухе	0,08	-

При этом параметры пористости для образца ПАА, сшитого МДАА, значительно больше, чем для ПАА, сшитого  $(NH_4)_2S_2O_8$ . Различие в пористой структуре гелей, полученных лиофильной сушкой и на воздухе, оказывает большое влияние на сорбционную способность образцов по отношению к воде. Данные по сорбции паров воды для изученных образцов представлены в виде изотерм сорбции в координатах:  $x/m$  – количество кг воды, поглощенное 1 кг полимера,  $P/P_s$  – относительное давление паров воды.

Как следует из рис. 1, во всем диапазоне относительных давлений сорбционная способность образцов, имеющих рыхлую структуру, высушенных методом лиофильной сушки, оказалась значительно выше, чем у уплотнённых полимеров, высушенных на воздухе при температуре 70<sup>0</sup>С.

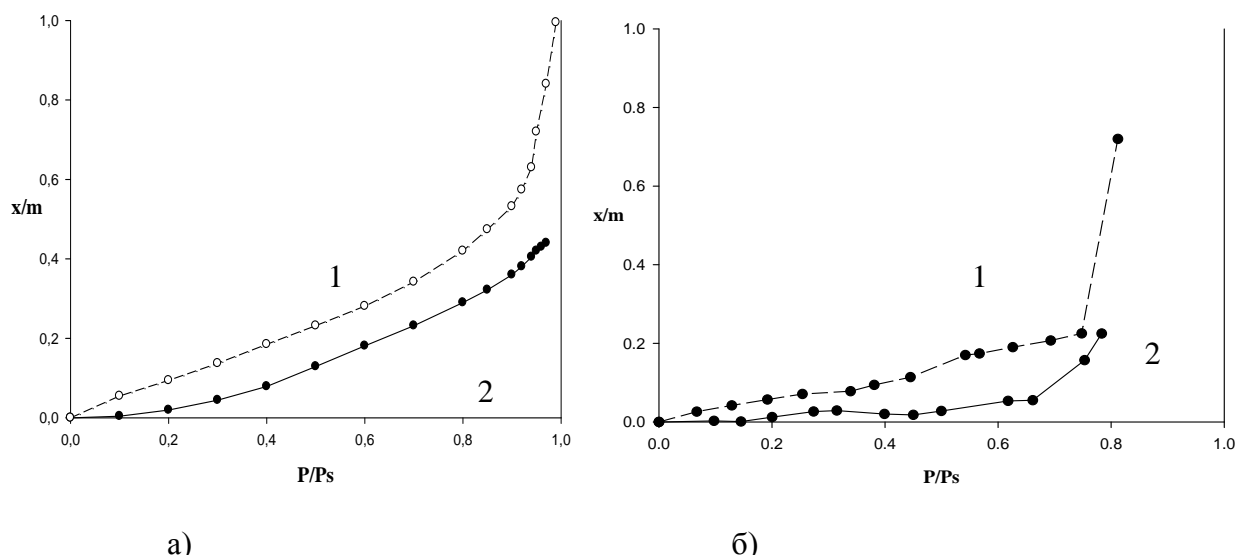


Рис. 1. Изотермы сорбции паров воды образцами ПАА а) сшитыми МДАА, б) сшитыми  $(NH_4)_2S_2O_8$ : 1 – лиофильная сушка, 2 – сушка на воздухе.

Изотермы для образцов, высушенных с помощью лиофильной сушки, представляют собой S-образные кривые с выпуклым кверху начальным участком, который связан с одновременным протеканием процессов набухания и адсорбции воды на поверхности гелей [3].

Сорбционная способность по отношению к воде для образцов, сшитых МДАА, выше по сравнению с образцами, сшитыми  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  (рис 2). По-видимому, это обусловлено большей величиной удельной поверхности и объема пор гелей (таблица).

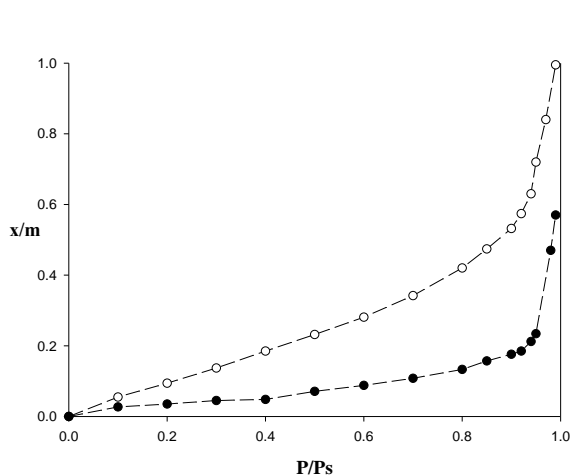


Рис. 2. Изотермы сорбции паров воды образцами ПАА после лиофильной сушки: 1 – сшитый МДАА, 2 – сшитый  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$

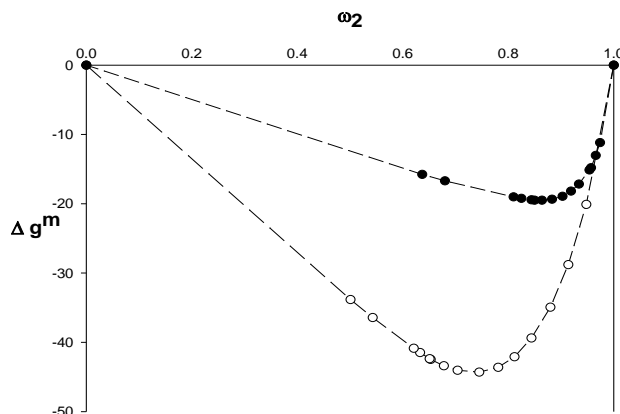


Рис. 3. Концентрационная зависимость энергии Гиббса набухания для образцов ПАА, после лиофильной сушки: 1 – ПАА, сшитый МДАА, 2 – ПАА, сшитый  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ .

На основании экспериментально полученных изотерм сорбции при  $T=298$  К были рассчитаны разности удельных химических потенциалов воды

$$\Delta\mu_1 = (RT/M_1) * \ln(P/P_s). \quad (1)$$

Изменение химического потенциала полимерного компонента рассчитывалось по уравнению Гиббса – Дюгема

$$\Delta\mu_2 = \int (\omega_1/\omega_2) d(\Delta\mu_1). \quad (2)$$

Зная  $\Delta\mu_1$  и  $\Delta\mu_2$ , рассчитывали среднюю удельную энергию Гиббса растворения полимеров в воде

$$\Delta g^m = \omega_1 \Delta\mu_1 + \omega_2 \Delta\mu_2. \quad (3)$$

На рис. 3 представлены концентрационные зависимости энергий Гиббса набухания гелей ПАА в воде, которые имеют отрицательные значения. Все кривые  $\Delta g^m = f(\omega_2)$  выпуклы книзу в изученной области составов, т.е.  $\partial^2 g / \partial \omega_2^2 > 0$ , что говорит о термодинамической устойчивости систем. Расположение кривых соответствует расположению изотерм (рис. 2): чем больше сорбционная способность полимера по отношению к воде, тем более отрицательна энергия Гиббса их набухания. Из рис. 3 видно, что гидрогели ПАА, сшитые МДАА,

обладают большим термодинамическим сродством к воде, чем сшитые  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ .

Используя данные по сорбции паров воды, рассчитывали параметры взаимодействия полимер – вода Флори – Хаггинса  $\chi_1$ . Рассматривали параметр  $\chi_1$  как остаточный химический потенциал растворителя и находили его зависимость от объемной доли полимера  $\phi_2$ . С этой целью использовали уравнение 4 [4]

$$\ln \alpha_1 = \frac{\Delta\mu_1}{RT} = \ln\left(\frac{P_1}{P_1^*}\right) = \ln(1 - \phi_2) + \phi_2 + \chi_1\phi_2^2 \quad (4)$$

Как видно на рис. 4, для образца ПАА, высушенного методом лиофильной сушки, имеющего пористую структуру, в области больших

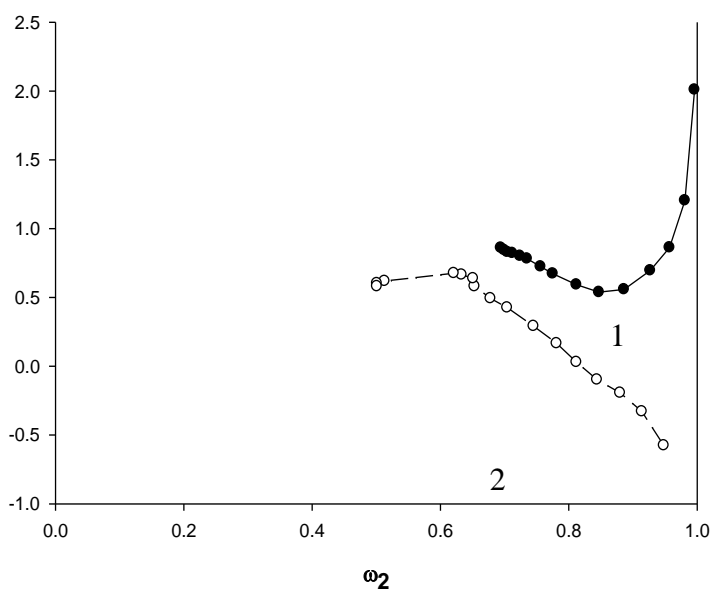


Рис. 4. Зависимость параметра Флори–Хаггинса от объемной доли образца ПАА, сшитого МДАА, высушенного на воздухе (1), методом лиофильной сушки (2).

содержаний полимера с увеличением концентрации воды  $\chi_1$  резко возрастает. Это согласуется с литературными данными для рыхлоупакованных полимеров и связано с процессами адсорбции на первых стадиях поглощения воды [4]. Для непористого образца, высушенного на воздухе,  $\chi_1$  является убывающей функцией содержания воды. В измеренной области концентраций  $\chi_1$  больше для ПАА, высушенного на воздухе. В области больших концентраций растворителя кривые сближаются.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Филипова О.Е.// Высокомолек. соед. 2000. Т.42А, №12. С. 2328.
2. Абрамова Л.И., Байбурдов Т.А., Григорян Э.П. и др. / под ред. В. Ф. Куренкова Полиакриламид. М., 1992.
3. Тагер А.А., Цилипоткина М.// Успехи химии. 1978. Т.47А, №1. С.152.
4. Тагер А.А. Физико-химия полимеров. М., 2007.

Л.Р. Арутюнян, Л.Г. Мелик-Оганджян, Т.Д. Хижняк, П.М. Пахомов,  
Р.С. Арутюнян

Ереванский государственный университет, г. Ереван  
Тверской государственный университет, г. Тверь

## ВЛИЯНИЕ ВИТАМИНА Е НА КИНЕТИКУ ЭМУЛЬСИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АКРИЛАМИДА И НА ТЕРМООКИСЛЕНИЕ ПОЛИАКРИЛАМИДА

*Изучены кинетика полимеризации акриламида в водных эмульсиях в присутствии витамина Е и термоокисление синтезированного полиакриламида. Установлено, что витамин Е ускоряет процесс полимеризации и ингибирует термоокисление синтезированного полиакриламида. Антиоксидантное действие витамина Е более эффективно, если его вводят в полимеризационную систему до начала процесса полимеризации.*

Благодаря своим уникальным свойствам витамин Е (ВЕ) имеет неоценимую роль в природе. В частности, обладая высоким антиоксидантным свойством, ВЕ защищает организм от вредных воздействий [1]. Учитывая это, ВЕ вводят не только в пищевые продукты, но и в различные материалы. С научной и практической точки зрения представляет большой интерес вводить ВЕ в полимерную систему, особенно если полимер медицинского назначения, какими являются акрилаты [2–3]. Введение витамина Е в полимеры может придать новые комплексные свойства полимерным материалам [4].

Объектом исследований выбран полиакриламид (ПАА), который был синтезирован в отсутствие и в присутствии ВЕ, причем ВЕ вводился в полимеризационную систему до начала процесса полимеризации. Дело в том, что когда антиоксидант вводится в полимерную систему в начале процесса полимеризации, то в разы увеличивается его антиоксидантное действие [5]. В данной работе приводятся полученные нами результаты о влиянии ВЕ на кинетику полимеризации акриламида (АА) в прямых эмульсиях и на термическое окисление синтезированного ПАА.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы. Маслорастворимый инициатор – динитрил азоизомасляной кислоты (ДАК) – после двукратной перекристаллизации из метанольного раствора содержал 99.98% основного вещества. Стабилизатор эмульсии – пентадецилсульфонат натрия (ПДСН- $C_{15}H_{31}SO_3Na$ ) фирмы «Veb Leund», акриламид (АА) марки “ч”, очищался по методу, описанному в [6], а очищенный АА хранился в темноте над



CaCl<sub>2</sub>; толуол марки «ч»  $n_D^{20} = 1.4969$ ; ВЕ–продукт Ереванского завода витаминов с чистотой >99%; вода–бидистиллированная. Скорость эмульсионной полимеризации АА определяли методом дилатометрии [7]. Объемное соотношение фаз  $V_{\text{вода}} : V_{\text{толуол}} = 2 : 1$ . ПАА из водной фазы высаждали в этанол, несколько раз промывали этанолом и сушили при 303 К до постоянной массы.

Средневязкостные молекулярные массы (СММ) ПАА рассчитывали исходя из величин характерной вязкости при 303 К по формуле  $[\eta] = 3,73 \cdot 10^{-4} \text{ СММ}$  [8]. Вискозиметрические измерения проводились с применением капиллярного вискозиметра Уббелоде [9] в присутствии 0.5М NaCl.

Процесс инициирования изучался методом ингибирования с использованием стабильного маслорастворимого радикала 2,2',6,6'-тетраметил-3-карбокситетрагидропирол-1-оксил (*RNO*·), который является эффективным ингибитором для изученной реакции [10]. Скорость инициирования рассчитывалась по формуле

$$W_u = f \frac{[RNO\cdot]_0}{\tau_{\text{инд}}},$$

где  $f = 1$  для *RNO*·,  $\tau_{\text{инд}}$  – период индукции (мин),  $[RNO\cdot]_0$  – исходная концентрация ингибитора (моль/л). Эмульсия получалась в самом дилатометре смешиванием системы магнитной мешалкой с постоянной скоростью.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### *Влияние ВЕ на кинетику полимеризации акриламида*

Исследования показали, что в присутствии ВЕ скорость эмульсионной полимеризации (ЭП) АА увеличивается (рис. 1). Следует подчеркнуть, что при этом порядок по АА и ДАК не меняется и равен 1.0 и 0.5 соответственно установленные в отсутствие ВЕ [10;11]. Чтобы выяснить причины этого факта, в первую очередь было изучено влияние ВЕ на акт инициирования. ВЕ является маслорастворимым и вместе с ДАК находится в толуоловой фазе. Установлено, что с увеличением концентрации ВЕ скорость инициирования увеличивается (рис. 2). ИК спектроскопические исследования показали, что ВЕ непосредственно не реагирует с ДАК и рост скорости инициирования может быть связан либо с «клеточным» эффектом, либо с уменьшением энергии активации этого процесса. Исходя из этих соображений изучалась температурная зависимость скорости инициирования. Эти данные приведены в табл. 1, на основании которых определена энергия активации акта инициирования. Рассчитанное значение энергии активации акта инициирования равно 111.7 кДж/моль, которое меньше значения

энергии активации акта иницирования в отсутствие ВЕ в гомогенной (128.9 кДж/моль) и эмульсионной системах (149.3 кДж/моль) [5].

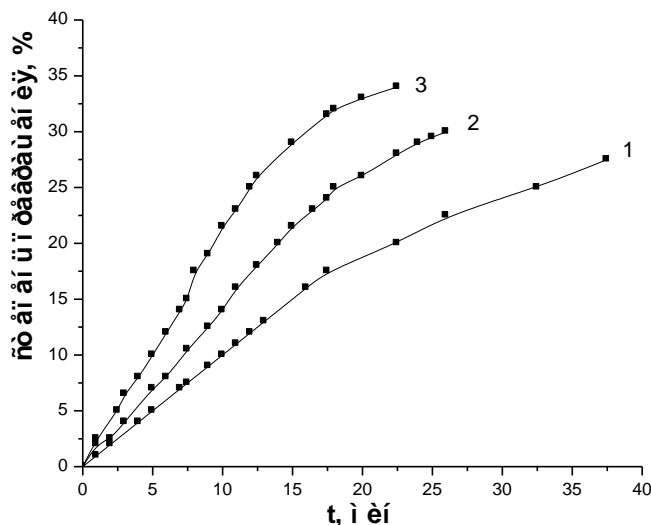


Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации АА в отсутствие витамина Е (кривая 1) и в его присутствии (кривые 2 и 3).  $[AA]_0=0.5$  моль/л,  $[ДАК]_0=0.02$  моль/л,  $[ПДСН]=2.4 \cdot 10^{-2}$  моль/л,  $[ВЕ]=1.0 \cdot 10^{-2}$  (2) и  $2.1 \cdot 10^{-3}$  (3) моль/л,  $T=323$  К.

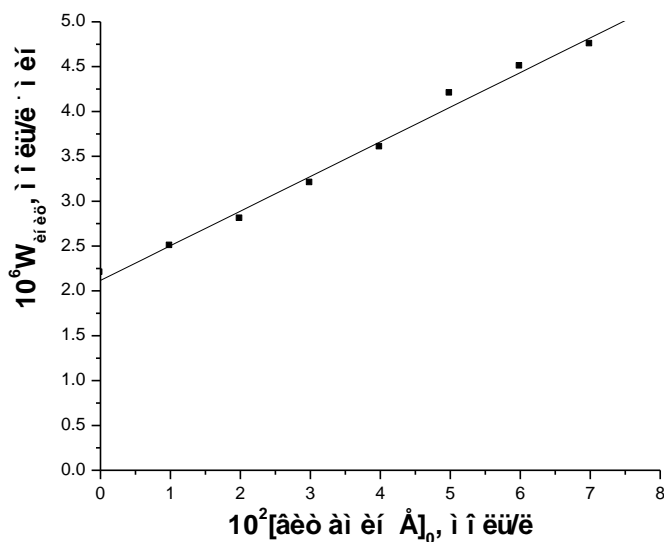


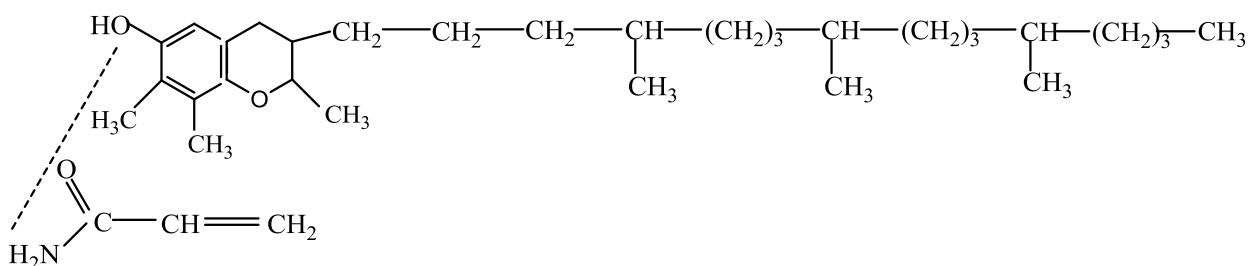
Рис. 2. Зависимость скорости иницирования полимеризации АА от начальной концентрации витамина Е:  $[AA]=0.5$  моль/л,  $[ПДСН]=2.4 \cdot 10^{-2}$  моль/л,  $[RNO \cdot]=1.2 \cdot 10^{-4}$  моль/л,  $[ДАК]=2.0 \cdot 10^{-2}$  моль/л,  $T=323$  К.

Установлено также, что порядок по инициатору не меняется в присутствии ВЕ (порядок по ДАК равен единице) и совпадает с литературными данными [5].

Таблица. Значения скорости иницирования ЭП АА при разных температурах:  $[RNO\cdot]=1.2\cdot 10^{-4}$  моль/л,  $[AA]=0.5$  моль/л,  $[BE]=2.09\cdot 10^{-2}$  моль/л,  $[ДАК]=2.0\cdot 10^{-2}$  моль/л,  $[ПДСН]=2.4\cdot 10^{-2}$  моль/л

T, К	318	323	328	333	338
$W_{\text{иниц}}$ МОЛЬ/Л·МИН	1.442	2.099	4.797	13.490	23.988

Другая причина увеличения скорости полимеризации в присутствии ВЕ может быть связана с изменением реакционной способности АА. В прямых эмульсиях АА находится в водной среде, а ВЕ – в толуольных капельках. В [12] показано, что АА распределяется в водной и толуольной фазах и вероятность взаимодействия АА с ВЕ вполне обоснованна. Для выяснения этого вопроса проводились спектральные исследования в ацетонитриле. Сравнение спектров АА, ВЕ и их равномольной смеси показало, что в спектрах чистого ВЕ поглощение свободных ОН групп наблюдается при  $3595\text{ см}^{-1}$ , а связанных – при  $3490\text{ см}^{-1}$ . В случае смеси АА с ВЕ появляется новое поглощение при  $3330\text{ см}^{-1}$ , которое отсутствует в спектрах чистого ВЕ и АА. Это поглощение, по-видимому, соответствует комплексу (ВЕ-АА), в котором присутствует водородная связь. При этом химический сдвиг  $\Delta\nu = 3595 - 3330 = 265\text{ см}^{-1}$ , что соответствует водородной связи. Образование водородной связи между АА и ВЕ можно представить следующим образом:



Образование водородной связи между АА и ВЕ приводит к частичному смещению электронной плотности винильной группы и, следовательно, к росту реакционной способности АА.

ВЕ влияет и на молекулярные характеристики синтезированного ПАА. В отсутствие ВЕ СММ ПАА равна  $9.1\cdot 10^5$ , а в присутствии ВЕ –  $4.7\cdot 10^5$ . Эти данные показывают, что ВЕ является передатчиком полимерной цепи. Учитывая кинетические данные, можно заключить, что в акте передачи полученные  $BE\cdot$  радикалы являются активными и продолжают рост полимерной цепи. Таким образом, ВЕ входит в состав ПАА, что имеет важное практическое значение.

### Влияние ВЕ на термоокисление ПАА

ПАА является сравнительно термостабильным полимером [14] и тепловое разложение ПАА в температурном интервале 483–773 К протекает четырьмя стадиями:

1. в температурном интервале 483–493 К происходит выделение аммиака и воды;
2. образование нейтральной группы при 608 К;
3. образование радикалов при 723 К;
4. образование имида при 773 К.

Мы сосредоточили наше внимание на первой стадии. Исследовались спектры 2% растворов ПАА до и после тепловой обработки (483–493 К) в отсутствие и в присутствии ВЕ (концентрация ВЕ- 0.1 моль/л). Анализ полученных спектров показал, что в отсутствие ВЕ после 15 часов протекания процесса происходят изменения поглощения валентных колебаний *ОН* и *NH<sub>2</sub>* групп (3590–3100 см<sup>-1</sup>), а при 170–1580 см<sup>-1</sup> происходит расширение поглощения валентных колебаний карбонильной и амидной групп и воды.

ВЕ вводили в ПАА двумя способами. Первый – традиционный: к готовому полимеру добавляется ВЕ. В этом случае ВЕ замедляет старение ПАА примерно на один час больше, чем это происходит в отсутствие ВЕ, что не имеет практического интереса. Во втором случае применялся синтезированный нами ПАА, когда ВЕ вводился в полимеризационную систему до начала процесса полимеризации. Оказалось, что при таком способе введения ВЕ период индукции термоокисления ПАА увеличивается примерно в 2 раза (34 ч., T=493 К). Во всех исследованиях даже невооруженным глазом видно изменение цвета ПАА, что связано с его термоокислением. Можно заключить, что ВЕ в полимерной матрице защищает ПАА от окисления, что имеет определенную практическую значимость при применении этого полимера. Следует учесть и то, что наряду с этим присутствие ВЕ в полимерной матрице может придавать новое качество ПАА и увеличить эффективность его применения в медицине и в сельском хозяйстве.

Таким образом, введением ВЕ в полимеризационную систему до начала процесса можно контролировать кинетику процесса, регулировать СММ полученного ПАА и увеличить его термостабильность, что имеет и теоретическое, и практическое значение.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Надыров Н.К. Токоферолы и их использование в медицине и сельском хозяйстве. М., 1991.
2. Vazquez B., Ortiz C., Roman J., Plasencia M.A., Lopez-Bravo A. // *J. Biomaterials Appl.* 2000. V. 15, № 2. С. 18.
3. Полимеры медицинского назначения / Под ред. А.М. Сладкова (пер. с японского). М., 1981.
4. Chshmarityan J., Melik-Ohandjanyan L., Davtyan N., Harutyunyan R. *New polymers and radioprotectors for biology and medicine.* Yerevan, Armenia, 2007.
5. Арутюнян Р.С. // дис. д-ра хим. наук. Ереван, 1996.
6. Dainton F.S., Tordoff M. // *Trans. Far. Soc.* 1957. V. 53. P. 499.
7. Бейлерян Н.М., Григорян Дж.Д. // *Высокомолек. соед.* 1974. Т. 16Б, № 7. С. 540.
8. Серенсон У., Кемлбел Т. *Препаративные методы химии полимеров.* М., 1963.
9. *Методы исследования полимеров / под ред. А.Н. Праведникова.* М., 1961.
10. Чшмаритян Дж.Г., Арутюнян Л.Р., Григорян М.В., Григорян Дж.Д., Арутюнян Р.С., Бейлерян Н.М. // *Физико-химия полимеров: синтез, свойства и применение.* Тверь, 2002. Вып. 8. С. 195.
11. Чшмаритян Дж.Г., Сардарян Ш.А., Григорян М.В., Григорян Дж.Д., Арутюнян Р.С., Бейлерян Н.М. // *Физико-химия полимеров: синтез, свойства и применение.* Тверь, 2006, Вып. 12. С. 247.
12. Арутюнян Р.С., Григорян Дж.Д., Симонян Г.С., Апоян С.А., Григорян В.В., Григорян М.В., Бейлерян Н.М. // *Ж. физ. х.* 2002. Т. 76, № 5. С. 846.
13. Абрамова Л.И., Байбурдов Т.А., Григорян Э.П. *Полиакриламид / под ред. В.Ф. Куренкова.* М., 1992.

В.А. Жуковский, О.А. Москалюк, Е.С. Цобкалло

Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна,  
г. Санкт-Петербург

## ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ХИРУРГИЧЕСКИХ ПОЛИЭФИРНЫХ И ПОЛИАМИДНЫХ НИТЕЙ С ФТОРПОЛИМЕРНЫМ ПОКРЫТИЕМ

*Изучены особенности механического поведения хирургических полиамидных и полиэфирных нитей с фторполимерным покрытием СКФ-26. Показано, что нанесение данного покрытия на поверхность крученых или плетеных нитей позволяет, не ухудшая биосовместимости, прочности и манипуляционных свойств, устранить фитильность, придать атравматичность и повысить надежность хирургического узла.*

Сложность технологии современной хирургии, стремление выполнить оперативное вмешательство малоинвазивно и с лучшим косметическим результатом заставляют хирургов предъявлять высокие требования к шовным материалам. Так, хирургические нити должны иметь высокие деформационно-прочностные свойства (прочность, эластичность), надежно фиксироваться хирургическим узлом, а также обладать связью с биосовместимостью, атравматичностью при прохождении через ткани, обладать отсутствием капиллярности и фитильности, сохранением свойств при стерилизации и в процессе хранения [1–3].

К сожалению, широко применяемые в качестве шовного материала комплексные плетеные и крученые нити, обладающие хорошими манипуляционными свойствами, имеют ряд недостатков. При проведении таких нитей из-за своей шероховатой и неровной поверхности они прорезают и травмируют ткани. Кроме того, у комплексных нитей существует так называемый «фитильный» эффект. Он связан с наличием микропустот (фактически микрокапилляров) между элементарными волокнами в плетеной или крученой нити. В раних микропустоты заполняются тканевой жидкостью и в случае инфицирования микроорганизмы по ним могут перемещаться вдоль шва. Чтобы избежать это комплексные нити покрывают специальными полимерными покрытиями, которые придают нити монолитность и обеспечивают гладкую поверхность. В идеальном случае покрытие должно устранить фитильность, придать атравматичность и повысить надежность хирургического узла, не ухудшая биосовместимости, прочности и манипуляционных свойств нити. Также желательно за счет введения в покрытие красителей придать нитям контрастный цвет на

раневом фоне. Несмотря на то что многие зарубежные фирмы выпускают шовные нити с различными покрытиями, получить положительный эффект сразу по всем позициям не удастся никому [4; 5]. Таким образом, целью данной работы является определение влияния фторполимерного покрытия на деформационно-прочностные свойства синтетических хирургических нитей.

Материалы и методы исследования: объектами исследований были хирургические полиэфирные и полиамидные нити с фторполимерным покрытием СКФ-26 и без него (таб. 1). Образцы 1,2,5,6 – нити без покрытия; 3,4,7,8 – с покрытием.

Таблица 1 - Характеристика образцов

№ образца	Наименование нити	Линейная плотность, Текс
<i>Полиэфирные хирургические нити</i>		
1	Лавсан крученный	95
2	Лавсан плетеный	98
3	Фторэкс крученный	101
4	Фторэкс плетеный	106
<i>Полиамидные хирургические нити</i>		
5	Капрон крученный	98
6	Капрон плетеный	78
7	Фторлин крученный	102
8	Фторлин плетеный	86

Механические свойства материалов – прочность ( $\sigma_p$ ), относительное удлинение при разрыве ( $\epsilon_p$ ), начальный модуль жесткости ( $E_0$ ) – изучались на основе диаграмм растяжения, полученных на универсальной установке Instron–1122. Скорость растяжения образцов составляла 50 мм/мин, а базовая длина образцов –  $l_0=200$  мм. В данной работе также исследовалась прочность хирургических нитей в простом узле ( $\sigma_y$ ).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Диаграммы растяжения образцов хирургических полиэфирных и полиамидных нитей изображены на рис. 1 и 2. Сравнение прочностных характеристик полиэфирных хирургических нитей представлено в табл. 2, полиамидных – в табл. 3.

Вначале проанализируем механические свойства полиэфирных хирургических нитей (рис. 1, табл. 2). Во-первых, видно, что полученные значения разрывной деформации крученных и плетеных нитей (28 и 20% соответственно) отвечают по величине требованиям, предъявляемым к хирургическим нитям (оптимальная разрывная деформация должна быть около 25%) [6]. Прочность плетеных нитей на

80 МПа выше, чем крученых, и составляет  $\sigma_p = 748$  МПа. Очевидно, в случае плетеной структуры большее число элементарных нитей при растяжении нагружается одновременно. Кроме того, плетеные нити характеризуются более равновесной макроструктурой и поэтому не образуют сукрутин. Но стоит отметить, что по себестоимости такие материалы существенно дороже крученых.

Таблица 2. Сравнение механических свойств хирургических полиэфирных нитей

Образец	$\sigma_p$ , МПа	Прочность, сН/Текс	$\epsilon_p$ , %	$E_0$ , ГПа
Лавсан крученный	669±23	50±2	28±1	4,0±0,3
Лавсан плетеный	748±27	55±2	20±1	6,1±0,5
Фторэкс крученный	636±22	47±2	26±1	3,7±0,3
Фторэкс плетеный	685±24	51±2	19±1	4,6±0,4

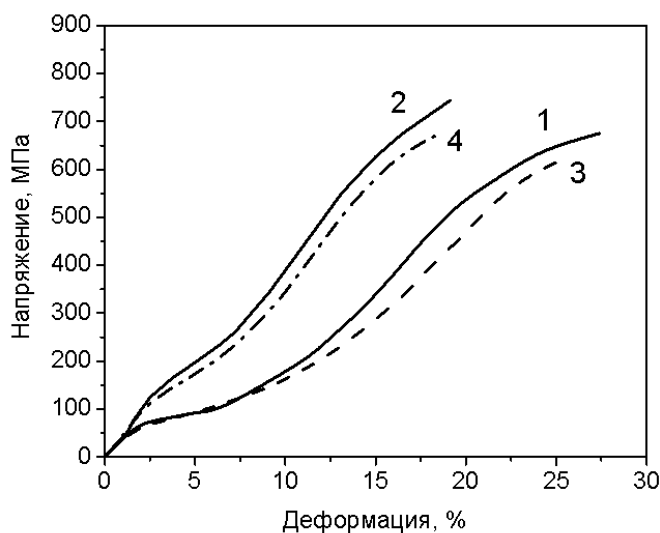


Рисунок 1 – Диаграммы растяжения полиэфирных хирургических нитей: 1 - лавсан крученный; 2 - лавсан плетеный; 3 - фторэкс крученный; 4 - фторэкс плетеный

Как видно из диаграмм растяжения (рис. 1) и данных табл. 2 нанесение фторполимерного покрытия СКФ-26 на полиэфирную хирургическую нить не вызывает существенного изменения ее разрывных характеристик. Эластичность полиэфирных нитей с нанесением покрытия снижается незначительно для фторэкса крученого с 28 до 26%, а плетеного – с 20 до 19 %, но остается на уровне, достаточном для их

использования в качестве шовных материалов. Снижение эластичности нитей с нанесенным СКФ-26, вероятно, объясняется тем, что фторполимерное покрытие, заполняя пустоты (внутреннюю капиллярность) нити, не позволяет элементарным нитям растягиваться, оказывая склеивающий эффект. Поскольку характер самих диаграмм растяжения лавсановых нитей с покрытием и без него совпадает, то можно сделать вывод, что нанесение СКФ-26 влияет не на надмолекулярную структуру самого полимера, а на значение механических свойств большее влияние оказывают макроэффекты (адгезия между полимером и покрытием, особенности технологии формирования покрытия). Нанесение разбавленного раствора СКФ-26 позволяет устранить фитильность нитей, но при этом натяжение элементарных нитей, получаемое ими в процессе крутки или плетения,



несколько уменьшается под действием растворителя. В процессе сушки пропитанных нитей может наблюдаться неравномерность (разнодлинность) элементарных нитей в комплексной по сравнению с необработанными образцами. Такая разнодлинность элементарных нитей приводит к незначительному снижению (примерно на 10 %) прочности и жесткости полиэфирных нитей с покрытием СКФ-26.

Как видно из рис. 2 и табл. 3, значения прочности крученых и плетеных капроновых нитей существенно не отличаются. Нанесение покрытия на полиамидные нити, так же как и в случае полиэфирных нитей, приводит к незначительной потере прочности. Данный эффект можно объяснить также особенностями технологии нанесения покрытия на поверхность нити. Значения разрывной деформации незначительно уменьшаются при нанесении покрытия на плетеные нити, а в случае крученых нитей они варьируются в области погрешности измерений.

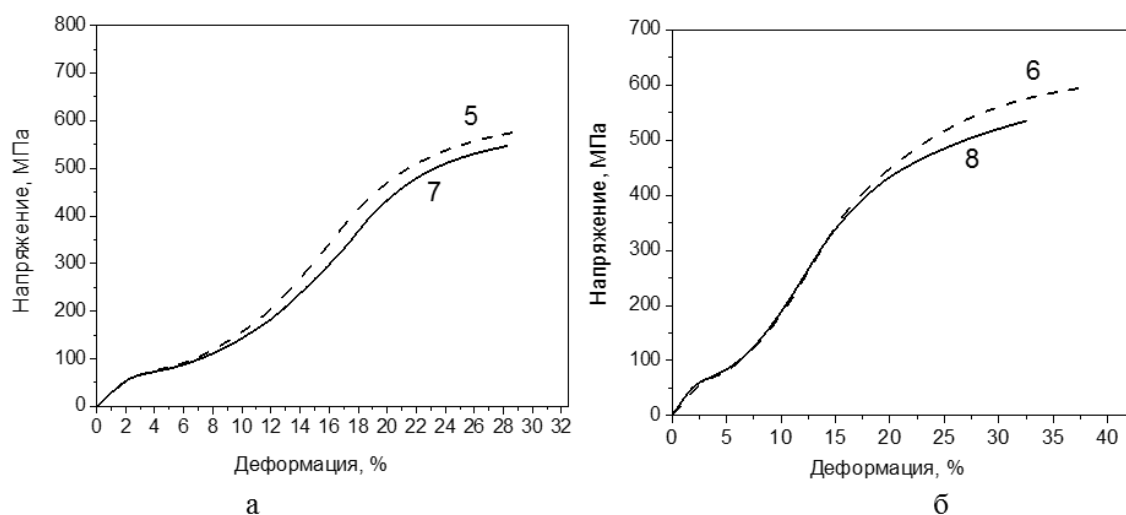


Рисунок 2 – Диаграммы растяжения полиамидных хирургических нитей: 5 - капрон крученый; 6 - капрон плетеный; 7 - фторлин крученый; 8 - фторлин плетеный

Таблица 3. Сравнение механических свойств хирургических полиамидных нитей

Образец	$\sigma_p$ , МПа	Прочность, сН/Текс	$\varepsilon_p$ , %	$E_0$ , ГПа
Капрон крученый	578±20	43±2	32±2	2,8±0,2
Капрон плетеный	593±21	44±2	38±2	3,0±0,2
Фторлин крученый	552±19	41±1	29±2	2,7±0,2
Фторлин плетеный	522±18	39±1	31±2	3,0±0,2

Таким образом, нанесение фторполимерного покрытия не приводит к существенному ухудшению деформационно-прочностных свойств хирургических полиэфирных и полиамидных нитей, но с помощью полимерного покрытия решается ряд важных задач: придание нитям более равновесной структуры и атравматичности, отсутствие памяти о намотке, устранение фитильности и повышение надежности хирургического узла. Отметим также, что для синтетических материалов

рабочий диапазон материала составляет до 30% от разрывных значений. В данной области прочность и эластичность хирургических нитей как с покрытием, так и без него практически одинаковы.

Одним из показателей надежности хирургического шва является прочность нити в узле. Поэтому было проведено исследование влияния нанесения фторполимерного покрытия на прочность полиэфирных и полиамидных хирургических нитей в простом узле. Результаты испытаний на прочность в узле полиэфирных и полиамидных хирургических нитей представлены на рис. 3.

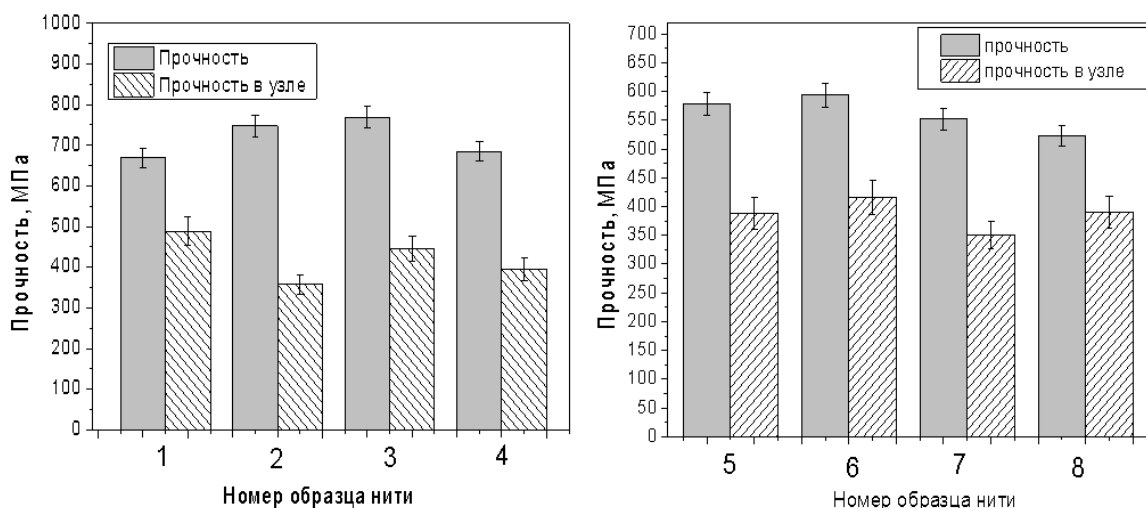


Рисунок 3 – Прочность в узле: а) полиэфирных нитей: 1 - лавсан крученный; 2 - лавсан плетеный; 3 - фторэкс крученный; 4 - фторэкс плетеный; б) - полиамидных нитей: 5 - капрон крученный; 6 - капрон плетеный; 7 - фторлин крученный; 8 - фторлин плетеный.

Для крученых лавсановых нитей прочность в узле снижается примерно на 30%, а для плетеных – на 50% по сравнению с испытаниями без узла. У полиамидных нитей прочность образцов в узле снижается для крученых нитей на 30%, а для плетеных – на 25%. Снижение прочности в узле может быть связано с тем, что силы, действующие на комплексную нить внутри узла, не распределяются равномерно по всему её поперечному сечению. Часть элементарных нитей, находящихся на внешней стороне дуги, натягивается сильнее. В зоне перегиба возникают и поперечные усилия, которые суммируются с продольными и дополнительно нагружают элементарные нити в шовном материале. Чем сильнее нить изогнута, тем в большей степени уменьшается ее прочность. Также следует отметить (рис. 3), что нанесение покрытия СКФ-26 на нити не оказывает существенного влияния на прочность в узле хирургических плетеных и крученых нитей по сравнению с исходными шовными материалами.

Таким образом, исследованы особенности механических свойств исходных крученых и плетеных полиэфирных и полиамидных хирургических нитей, а так же нитей с фторполимерным покрытием СКФ-26. Показано, что формирование покрытия не приводит к существенному ухудшению деформационно-прочностных свойств нитей, обеспечивая им атравматичность, более равновесную структуру, отсутствие памяти о намотке, устранение фитильности, повышение надежности хирургического узла и контрастную на раневом фоне окраску. Авторами установлено, что синтетические хирургические нити с фторполимерным покрытием обладают прочностью в узле на уровне исходных шовных крученых или плетеных материалов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кузьмина Н.Л., Бибер Б.Л., Абакумова Г.Л., Бершадская Э.Н. Химические и натуральные нити для хирургических шовных материалов. М.: НИИТЭХИМ, 1988. 79 с.
2. Егиев В.Н., Буянов В.М., Удотов О.А. Хирургический шов. М.: Медпрактика, 2001. 112 с.
3. Семенов Г.М., Петришин В.Л., Ковтова М.В. Хирургический шов. С-Пб.: Питер, 2002. 256 с.
4. Кузьмина Н.Л., Бибер Б.Л., Абакумова Г.Л., Бершадская Э.Н. Проблемы получения и применения хирургических шовных нитей. М.: НИИТЭХИМ, 1989.
5. Жуковский В.А. Проблемы и перспективы разработки и производства хирургических шовных материалов // Химические волокна. 2008. №3. С. 31–38.
6. ГОСТ Р 53005-2008 Хирургические шовные материалы. Общие технические требования. Методы испытаний. М.: Стандартинформ, 2009.

УДК 615.322

Н. А. Соловьева, Д. М. Торопова, А.И. Иванова, Ю. Г. Оленева,  
С.Д. Хижняк, П.М. Пахомов

Тверской государственный университет, г. Тверь

## ИЗМЕНЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА И МОРФОЛОГИИ ПОДРОЖНИКА БОЛЬШОГО (PLANTÁGO MÁJOR) ПОД ВЛИЯНИЕМ АНТРОПОГЕННОГО ФАКТОРА

*Используя методы Фурье-ИК и УФ спектроскопии, атомно-адсорбционной спектрометрии (ААС) и рентгеновского микроанализа (РМА), исследованы морфология, химический и элементный состав подорожника большого, произрастающего в зонах с различной степенью антропогенного воздействия. Установлено, что химический состав и анатомо-морфологические признаки исследуемого растения восприимчивы к изменению экологического состояния окружающей среды. Кроме того, отмечена способность подорожника к аккумуляции различных металлов.*

Растения способны накапливать из окружающей среды различные химические вещества, в том числе и токсичные. При неблагоприятных экологических условиях в растениях повышается концентрация фенольных соединений, которые играют роль защитных барьеров на пути механических, химических, термических факторов среды, а также болезнетворных микроорганизмов [1]. Поскольку под действием антропогенного загрязнения окружающей среды в растениях могут происходить изменения на химическом и анатомическом уровнях, то актуальным является анализ химического состава и морфологии растений (лекарственных или биоиндикаторных) как для оценки качества лекарственного сырья, так и уровня экологической обстановки. Объектом исследования в данной работе был подорожник большой (Plantágo májor), который находит применение в медицине. Он является официальным лекарственным растением фармакопей разных стран [2].

Цель работы – оценить влияние антропогенного загрязнения на химический состав и морфологию подорожника большого, используя методы Фурье-ИК и УФ спектроскопии, атомно-адсорбционной спектрометрии (ААС) и рентгеновского микроанализа (РМА).

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В данной работе проводили анализ 5 образцов подорожника большого, 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

проводили в августе 2013 г. Пробоподготовка образцов осуществлялась по правилам заготовки лекарственных растений [3].

ИК спектры образцов подорожника регистрировали на Фурье-ИК спектрометре «Equinox 55» фирмы «Bruker» с использованием стандартной методики [4] подготовки таблеток с бромидом калия.

№ образца	Место сбора
1	<a href="#">Вагоностроительный завод</a>
2	ТЭЦ-1
3	ТЭЦ-3
4	Лакокрасочный завод
5	<a href="#">Полиграфический комбинат детской литературы</a>
6	Аптечная форма ЗАО «Здоровье»

Навеска образца составляла 2,3 мг на 0,7 г KBr.

УФ спектры водных и спиртовых (96 %) экстрактов подорожника большого 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-адсорбционном спектрометре «Квант-2», используя известные методики [5; 6]. Образец растения массой ~1 г сжигали до полного обугливания и после охлаждения обрабатывали 1% раствором азотной кислоты.

Элементный состав образцов изучали методом рентгеновского микроанализа (РМА) на установке «INCA Energy350 X-Max 20» фирмы «OXFORD INSTRUMENTS» (Великобритания). Исследование морфологии образцов растений выполнено на растровом электронном микроскопе JEOL JSM-6610LV (Япония). Предварительно на образцы для создания электропроводящего слоя напылялась платина [7].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### *Метод Фурье-ИК спектроскопии*

ИК спектры рассматриваемых образцов подорожника большого представлены нами ранее в работе [8]. Установлено, что под воздействием антропогенного фактора наблюдается изменение химического состава образцов. Таким образом, метод Фурье-ИК спектроскопии оказался чувствителен к загрязнению атмосферы при использовании растений-биоиндикаторов.

### *Метод УФ спектроскопии*

Биологически активные вещества (флавоноиды, эфирные масла, дубильные вещества, пигменты, витамин-С), содержащиеся в лекарственных растениях, придают им ценные лечебные свойства и обеспечивают многостороннее действие на организм. Фенольные соединения являются доминирующими, именно они определяют основной фармакологический эффект лекарственных растений [9].

Фенольные соединения – вещества ароматической природы, которые содержат одну или несколько гидроксильных групп, связанных с атомами углерода ароматического ядра (рис. 1) [10; 11].

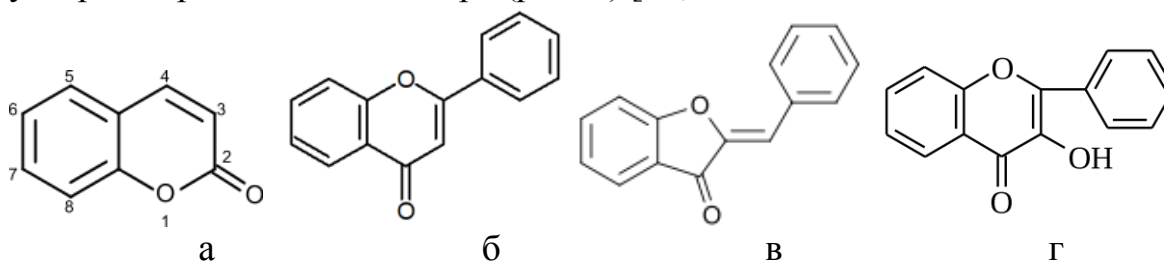


Рис. 1. Общие структурные формулы некоторых фенольных соединений: кумарины (а), флавоны (б), ауруны (в), флавонолы (г)

Кроме того, известно [12], что отдельные группы фенольных соединений (флавононы, флавоны, флавонолы, изофлавоны, антоцианы, оксибензойные кислоты и др.) различаются по спектральным характеристикам (табл. 2).

Таблица 2. УФ спектральные характеристики некоторых фенольных соединений [12]

Группа соединений	Основной максимум, нм	Дополнительный максимум, нм
Кумарины	220 – 230, 310 – 350	≈ 260 (30%), ≈ 300 (30%)
Флаваноны	275 – 290, 290 – 330	310 – 330 (30%)
Ауруны	390 – 430	240 – 270 (32%)
Флавоны	250 – 270, 310 – 350	-
Флавонолы	250 – 270, 350 – 390 (3-гликозиды: 330 – 360 нм)	≈ 300 (40%)

Для идентификации фенольных соединений записаны УФ спектры поглощения спиртовых и водных экстрактов образцов подорожника в области (200–500 нм). Поскольку в спектрах спиртовых и водных экстрактов (рис. 2 и 3) наблюдаются полосы поглощения с максимумами на длинах  $\lambda_{\max} \sim 328\text{--}340$  нм, то можно предположить, что во всех анализируемых образцах присутствуют кумарины, флавоны и 3-гликозиды. Полосы поглощения в диапазоне  $\lambda_{\max} \sim 275\text{--}288$  нм указывают на наличие в подорожнике большого содержания флаванонов (табл. 2).

Следует отметить, что в УФ спектрах водных экстрактов образцов исследуемого растения наблюдается сдвиг максимумов в сторону меньших длин волн по сравнению с максимумами в соответствующих диапазонах спектров спиртовых экстрактов. Это можно объяснить некоторым различием в химической структуре экстрагируемых фенольных соединений в зависимости от используемого растворителя. Кроме того, в спектрах спиртовых экстрактов отмечены полосы поглощения с максимумами на длинах  $\lambda_{\max} \sim 412, 413$  нм,

соответствующие ауронам (табл. 2). В спектрах водных экстрактов полосы поглощения в этой области отсутствуют, так как выделение определенных групп фенольных соединений определяется также растворителем.

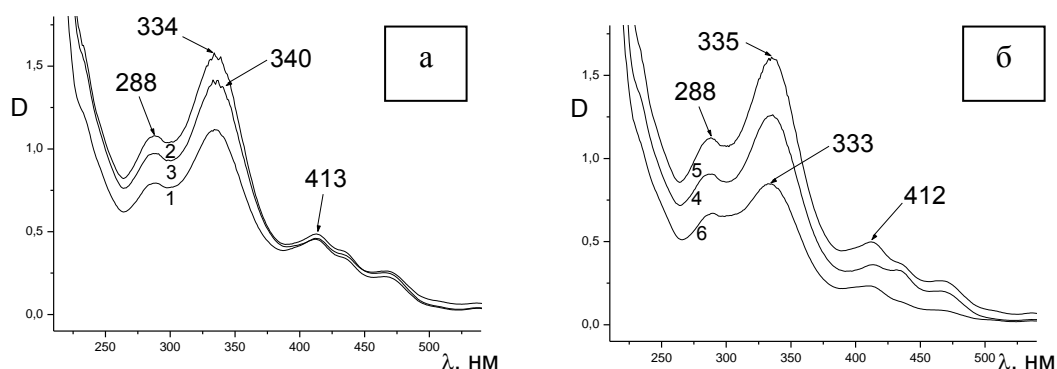


Рис. 2. УФ спектры спиртовых экстрактов образцов подорожника большого: а (1–3); б (4–6) (табл. 1)

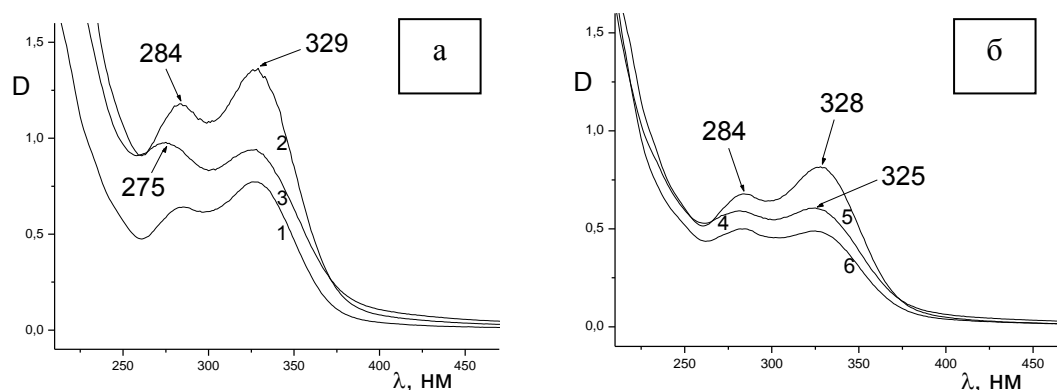


Рис. 3. УФ спектры водных экстрактов образцов подорожника большого: а (1–3), б (4–6) (табл. 1)

В УФ спектрах как водных, так и спиртовых экстрактов наиболее интенсивны полосы поглощения, полученные для образцов № 2, 3 (табл.1) и образца № 5 спиртового экстракта. Из этого следует, что подорожник большой оказывается менее устойчив к загрязнениям ТЭЦ.

#### *Атомно-адсорбционная спектрометрия*

Методом ААС было определено содержание металлов в образцах подорожника большого. Результаты анализа представлены также в работе [8]. В соответствии с данными ряд накопления металлов исследуемого растения может быть записан следующим образом: Fe>Zn>Mn>Cu>Pb>Cr. Концентрация кобальта и кадмия в анализируемых образцах оказалась ниже порога детектирования методом ААС.

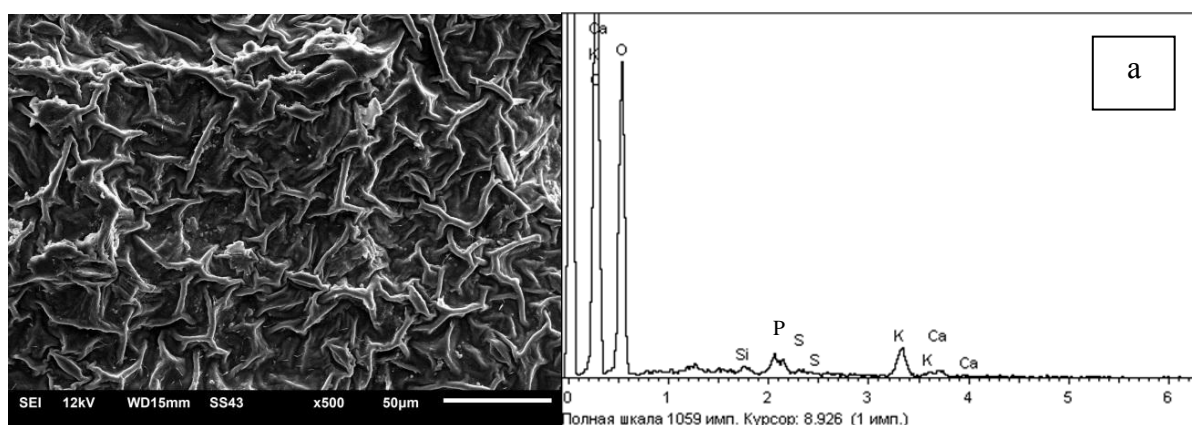
Наибольшая аккумулирующая способность у подорожника проявилась по отношению к железу. Среди рассматриваемых мест сбора как источника экологического загрязнения особо выделяется ТЭЦ-3. В

образцах подорожника большого из района ТЭЦ-3 обнаружено максимальное содержание Fe, Cd, Mn.

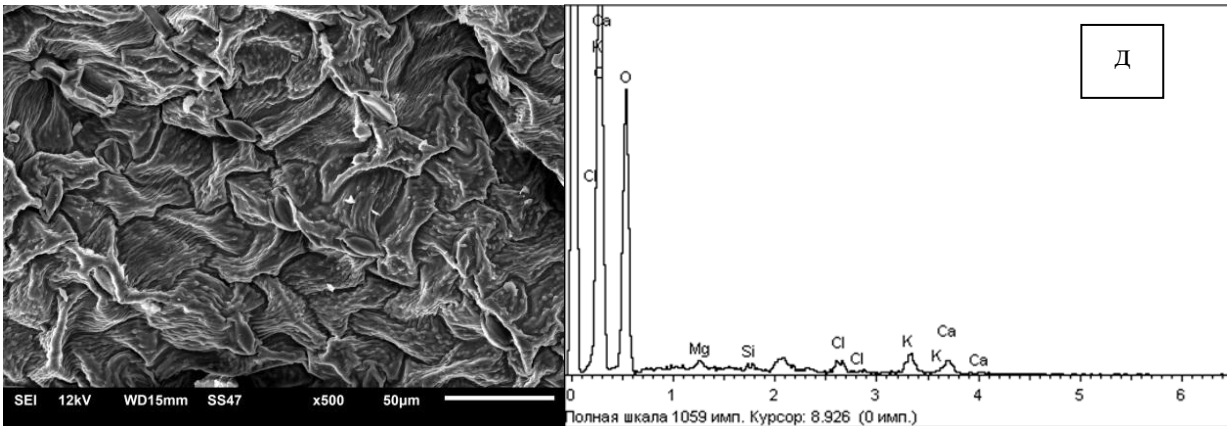
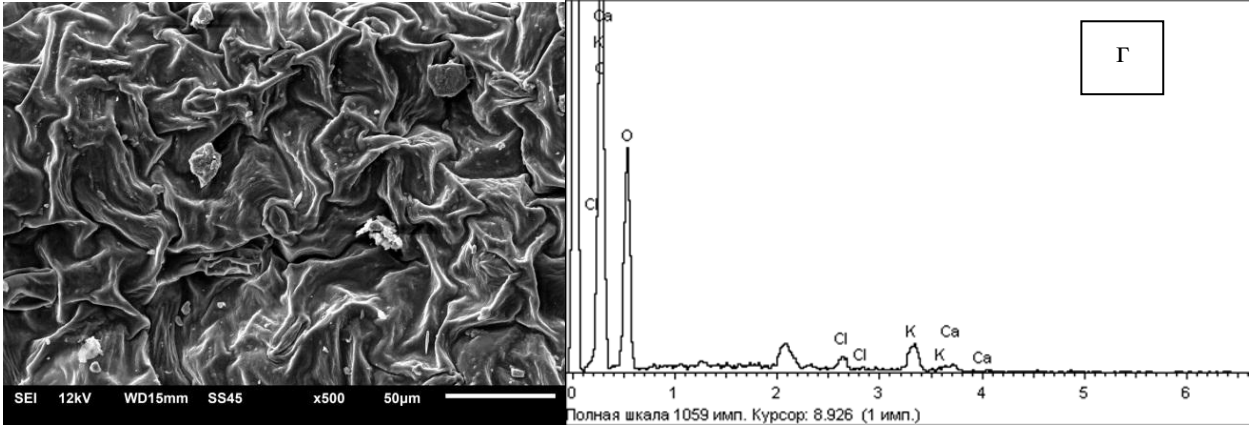
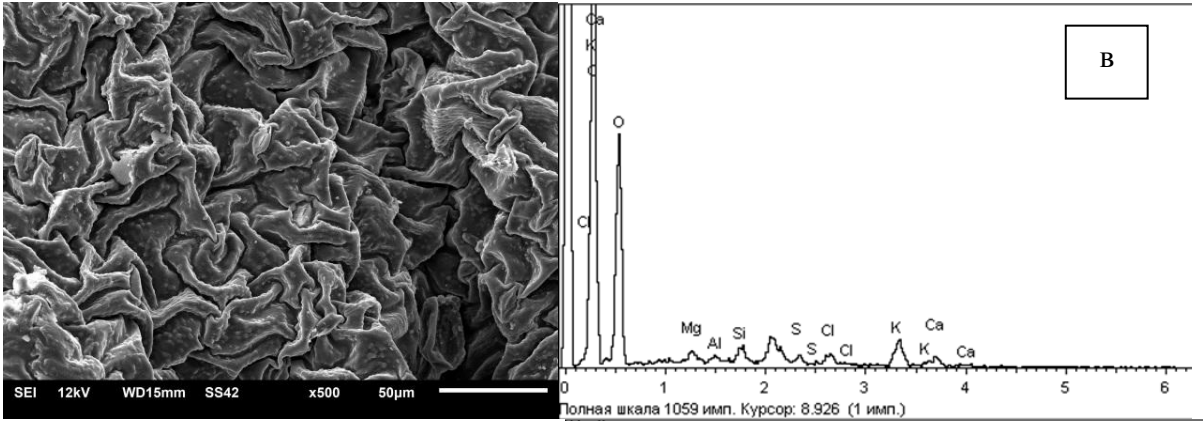
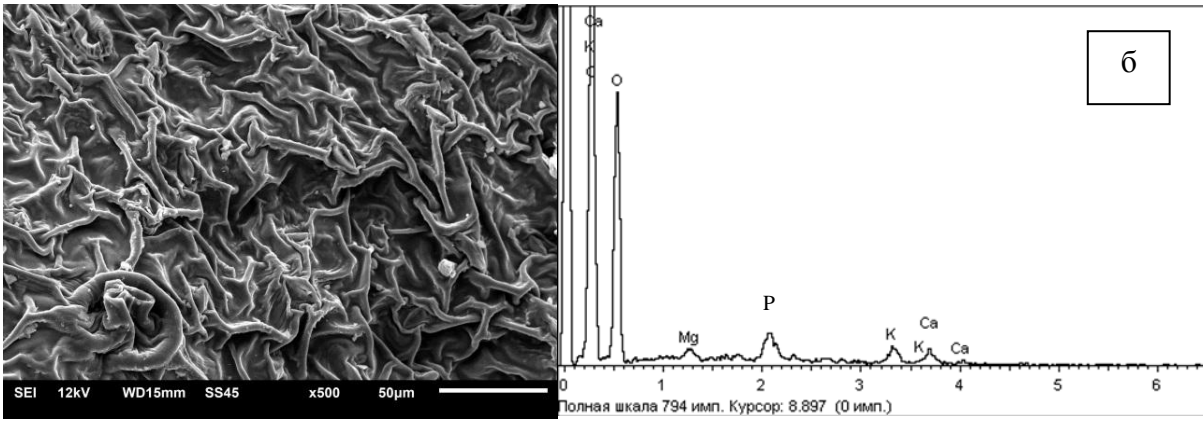
#### *Рентгеновский микроанализ*

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 представлены электронные микрофотографии (увеличение в 500 раз) и рентгеновские спектры листовых пластинок подорожника. Как правило, по мере усиления техногенной нагрузки плотность устьиц на листовой пластинке возрастает и происходит изменение их размеров и формы [13], что можем видеть на электронных микрофотографиях всех образцов (рис. 4). На поверхности образца 6 (аптечная форма) наблюдается большое количество мелких частиц, поскольку лекарственная форма подорожника большого выпускается в мелкоизмельченном виде с кусочками листьев различного размера. Другие образцы (фрагменты листьев подорожника) хранились отдельно от соответствующей порошковой формы. На поверхности образцов 2–5 в разном количестве присутствуют конкреции солей-загрязнителей (рис. 4 б–д).

Данные РМА листовых пластинок подорожника большого показали различие по концентрациям элементов, обнаруженных в образцах, в зависимости от места сбора растений. Наибольшая аккумулирующая способность у исследуемого лекарственного растения проявляется по отношению к фосфору и калию. Так, в спектрах всех пяти образцов, собранных в местах с различной антропогенной нагрузкой, наблюдаются интенсивные пики, соответствующие содержанию фосфора и калия. Однако у образца № 5 (полиграфический комбинат) полоса, характерная для фосфора, меньшей интенсивности среди мест с различной степенью загрязненности. В аптечном образце выделяется пик, указывающий на присутствие хлора в составе подорожника. Вероятно, сбор этого образца осуществлялся в местности, подверженной загрязнению соединениями хлора.







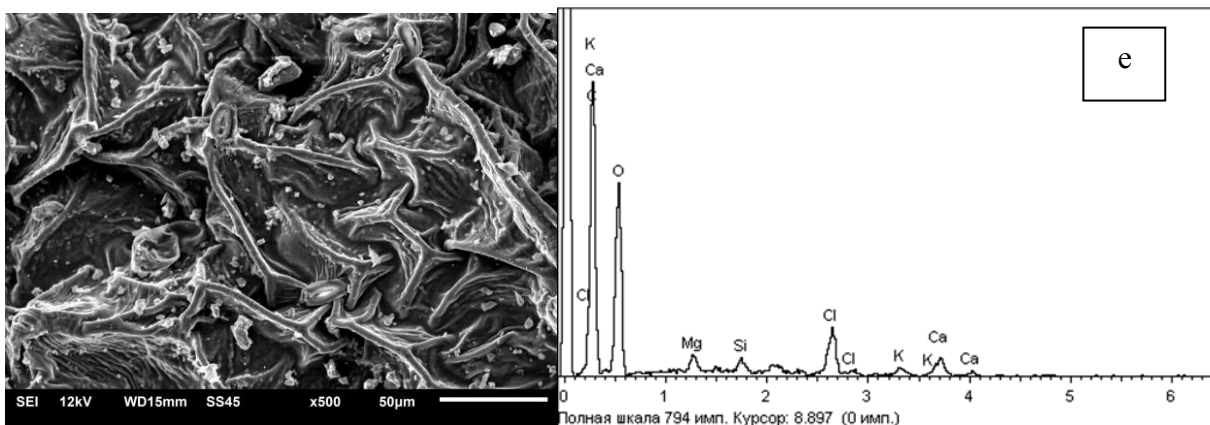


Рис. 4. Электронные микрофотографии и рентгеновские спектры листовых пластин образцов №1–6 (а–е)

Результаты проведенного исследования показали, что химический состав подорожника большого оказался чувствительным к воздействию загрязняющих веществ, особенно к загрязнениям ТЭЦ-3. Количество биологически активных веществ – фенольных соединений, определенных в образцах, зависит от места произрастания. Установлено также, что подорожник большой способен накапливать различные металлы из окружающей среды, при этом проявляется избирательность растения по отношению к тому или иному металлу.

#### 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.
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. Sample preparation for SEM of plants surfaces // Materials today, Electron microscopy special issue, 2009. V. 12. P. 43.
8. Соловьева Н.А., Торопова Д.М., Оленева Ю.Г., Хижняк С.Д., Пахомов П.М. // Вестник ТвГУ. Сер. Химия. 2014. Вып. 3. С. 113–121.
9. Запрометов М.Н. // Биохимия. 1977. Т. 42, вып. 1. С. 3–20.
10. Несмеянов А. Н., Несмеянов Н. А. Начала органической химии –2 изд. М., 1974. Т.2.
11. Семенов А.А. Очерк химии природных соединений. Новосибирск: Наука, 2000.
12. Биохимия фенольных соединений / под ред. Дж. М. Харборна. М., 1968.
13. Половникова М.Г. дис. ... канд. биол. наук. Нижн. Новгород. 2007.

### III. СИНТЕЗ И ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

УДК 677.494.675.66.081

К.Н. Бусыгин, С.Ф. Гребенников, Е.С. Цобкалло, Н.П. Лебедева,  
Н.Н. Мачалаба

Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна, г. Санкт-Петербург

#### ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ВОДЫ С АРАМИДНЫМИ ВОЛОКНАМИ

*Сорбционным и физико-механическим методами изучено влияние воды в паровой и жидкой фазах на надмолекулярную структуру частично кристаллических и жидкокристаллических полимерных систем.*

Высокопрочные арамидные волокна широко используют при создании текстильных и композитных материалов [1]. Волокна из арамидных полимеров обычно получают формованием из растворов в осадитель. При этом уже в прядильном растворе формируются упорядоченные жидкокристаллические (ЖК) структуры, которые затем переходят в готовые волокна. В зависимости от природы полимера (сополимера) и условий получения волокон надмолекулярная структура полимера может содержать аморфную фазу, кристаллиты и мезоморфную или жидкокристаллическую фазы.

Кристаллическое и ЖК фазовые состояния являются переходами первого рода и имеют свои температуры фазовых переходов. Однако ЖК состояние рентгенографически не проявляется, то есть не имеет трехмерного порядка [1].

В работах [2; 3] исследовали взаимодействие с водой арамидных волокон, полученных из ЖК растворов. Сорбцию водяного пара изучали двумя группами арамидных волокон: первые, полученные из поли-*n*-бензамида (ПБА) и из поли-*n*-фенилентерефталамида (ПФТА), имели частично-кристаллическую структуру; вторые, полученные на основе полиамид-бензил-идазола (ПАБИ), имели ЖК структуру. Изотермы сорбции измеряли для исходных образцов волокон и волокон, замоченных в воде в течение двух недель, а затем высушенных на воздухе и вакуумированных.

Длительное воздействие воды практически не изменило величину сорбции водяного пара по сравнению с исходными образцами кристаллических волокон ПБА и ПФТА, но для волокон ПАБИ после обработки их водой величины сорбции возросли примерно в 4 раза. Авторы объясняют это тем, что после длительно действия воды лабильный ЖК порядок нарушался, обеспечивая тем самым повышение сорбции паров воды вследствие структурной аморфизации. В работе [2] проведены подобные измерения сорбции водяного пара для волокон

(типа армос), полученных из сополимеров ПФТА и ПАБИ. Эти образцы волокон показали значительно меньшее влияние обработки их водой, чем волокна из ПАБИ. Исходя из анализа структуры волокон сорбционным методом, физико-механических и рентгенографических исследований, авторы предположили, что сополимерные волокна имеют структуру типа сетки, состоящей из узлов, подобных кристаллитам, т. е. имеют трехмерный порядок, и межузлий с более низким уровнем порядка, таким, как ЖК или даже аморфный.

Из работ [2; 3] следует, что степень упорядоченности в виде мезоморфной или ЖК фаз ( $X_{жк}$ ) не может быть выявлена рентгеновским методом (наши измерения степени кристалличности волокна армос также показали, что  $X_c = 0$ ), но сорбция водяного пара показывает присутствие ЖК фазы, которая, как и для кристаллитов, не доступна для сорбата. С другой стороны ЖК структура может быть разрушена (ПАБИ) или быть достаточно устойчивой (армос) к таким воздействиям, как длительное пребывание в воде.

Степень кристалличности может быть ориентировочно рассчитана при сравнении величин сорбции полимером ( $a$ ) с его аморфным аналогом ( $a_{ам}$ ) при расчете  $a_{ам}$  по аддитивным вкладам атомов и групп макромолекулы в величину сорбции методом Ван-Кревелена [4].

Нами были проведены исследования степени кристалличности волокон кевлар (ПФТА) и тварон (ПФТА) рентгеновским методом ( $X_c$ ) и методом Ван-Кревелена ( $X_c'$ ) при относительных влажностях  $p/p_0 = 0,3; 0,5; 0,7; 0,9$ :

	Кевлар (ПФТА)	Тварон (ПФТА)
$X_c$	64,5 %	70,0 %
$X_c'$ (среднее)	66,0 %	64,8 %

Таким образом, метод Ван-Кревелена удовлетворительно применим для расчёта степени кристалличности параарамидных полимерных структур.

Подобные расчеты, исходя из изотерм сорбции водяного пара волокнами ПАБИ, приведенных в работе [3], показали, что обработанные в течение двух недель волокна имеют изотерму сорбции, практически совпадающую с вычисленной по методу Ван-Кревелена, т. е. являются полностью аморфными ( $X_{жк} = 0$ ), а исходные волокна имеют степень изоморфности  $X_{жк} = 66 \pm 5$  %. Подобные расчеты для волокон армос, имеющих ЖК структуру, показали, что  $X_{жк} = 65$  % [5].

Изотермы сорбции водяного пара волокнами ПАБИ, армос и другими жесткоцепными полимерами имеют  $\sigma$ -образную форму [6] и удовлетворительно подчиняются термическому уравнению сорбции паров воды набухающими полимерами

$$a = a_0^0 \exp\left(-\left(\frac{-\Delta\mu_1}{E}\right)^{0.7} - \alpha(T - T_0)\right), \quad (1)$$

где  $a$  – величина сорбции при парциальном давлении пара  $P$  и температуре  $T$ ;  $a_0^0$  – предельная величина сорбции при давлении насыщенного пара  $P_0$  и температуре  $T_0$ ;  $\Delta\mu_1 = -RT \ln(P/P_0)$  – изменение химического потенциала водяного пара при сорбции;  $E$  – характеристическая энергия сорбции;  $\alpha = (\partial \ln a / \partial T)_{\Delta\mu_1}$  – термический коэффициент сорбции, для полиамидов он равен  $-(3,5 \div 5) \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$  [6].

Из уравнения (1) следуют уравнения для парциальных величин термодинамических функций сорбата и полимера, которые приведены в [6].

Это позволило рассчитать изменение значений парциальных энтальпий ( $\Delta H_2$ ) энтропийного фактора ( $T\Delta S_2$ ) макромолекул в ПАБИ при сорбции водяного пара по изотермам, приведенным в работе [3]. Так как ЖК часть структуры исходного ПАБИ практически не участвует в сорбции молекул воды, то данные относили только к аморфной части полимера ( $a_{ам}$ ). Результаты вычислений представлены на рис. 1.

После обработки волокон водой энтропия макромолекул значительно возросла, т. е. произошло некоторое нарушение упорядоченного состояния макромолекул. Одновременно уменьшились и абсолютные значения энтальпии взаимодействия цепей  $|\Delta H_2|$ , что вполне закономерно. Эти количественные данные сорбционного эксперимента подтверждают качественные выводы авторов [3]. Дополнительную информацию о структуре полимеров дают явления гистерезиса сорбции и кинетики процесса.

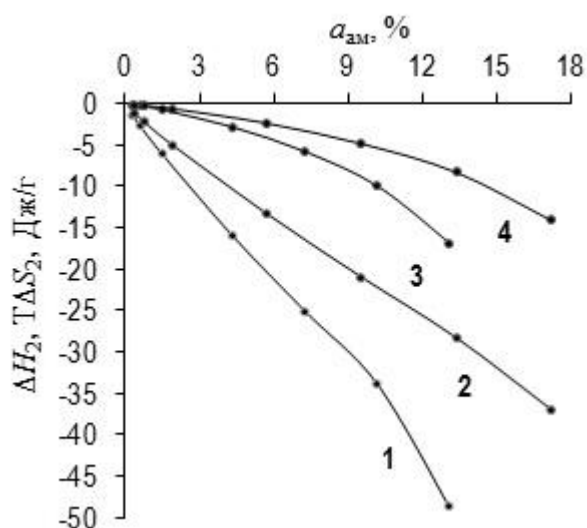


Рис. 1. Изменение энтальпий (1, 2) и энтропий (3, 4) макромолекул в исходном ПАБИ (1, 3) и ПАБИ, обработанном водой (2, 4) при сорбции водяного пара

структуре волокна армос под действием воды, возможно, произошло серьезное нарушение упорядоченности макромолекул. При десорбции

Параметры уравнения (2) при сорбции (индекс  $c$ ) и десорбции (индекс  $d$ ) водяного пара приведены в таблице. В результате сорбции происходит пластификация аморфных областей, структура кристаллитов при этом не изменяется. Процесс десорбции связан с обратным переходом из пластифицированного состояния в стеклообразное, что сопровождается гистерезисом сорбции, как и в других полимерных материалах. Но в

необходимы бóльшие затраты энергии для восстановления надмолекулярной структуры полимера – этому соответствует широкая петля гистерезиса.

Работа, затраченная на процесс нарушения исходной структуры и ее восстановление, может быть охарактеризована термодинамической работой процесса – величиной, обратной энергии Гиббса. Подобно интегральной теплоте сорбции введем понятие интегральной работы сорбции:

$$A_i = - \int_0^{a_0} \Delta\mu_1 da = -a_0 \int_0^1 \Delta\mu_1 d\theta. \quad (2)$$

Подставляя химический потенциал из уравнения (1) в уравнение (2), получим после интегрирования

$$A_i = a_0 E n^{-1} \Gamma(n^{-1}), \quad (3)$$

где  $\Gamma(1/0,7)$  – гамма-функция, равная 0,886.

Из таблицы видно, что для всех полимеров, образующих волокна, работа восстановления структуры  $A_i^{\circ}$  значительно превышает работу «разрушения»  $A_i^c$ . Причем при сорбции воды в аморфных областях полимеров, образующих волокна кевлар, тварон и капрон, затраты на восстановление структуры превышают таковые по сравнению с сорбцией на 15–20 %. Однако работа восстановления ЖК структуры волокна армос уже более чем в два раза превышает работу сорбции.

Интегральные работы сорбции и десорбции воды полиамидными материалами

Волокно	$a_0$	$W_0$	$E_c$	$E_{\circ}$	$A_i^c$	$A_i^{\circ}$	$A_i^{\circ}/A_i^c$
	моль/г		Дж/моль		Дж/г		
Армос	5,7	8,7	1180	2750	8,5	19,8	2,33
Кевлар	4,4	4,6	1690	1950	9,4	10,8	1,15
Тварон	4,9	4,9	1610	1930	10,0	12,0	1,20
Капрон	5,5	5,9	1190	1390	6,5	7,6	1,17

На рис. 2 приведены удельные функции смешения: работа ( $A^M = -G^M$ ), энтальпия  $H^M$  и энтропия  $S^M$  в системе вода–армос, рассчитанные по уравнениям, приведенным в [6]. Здесь видно, что в работу восстановления структуры значительный вклад вносит энтальпия процесса. Таким образом, можно предположить, что некоторые области ЖК образований под действием воды переходят в менее упорядоченное,

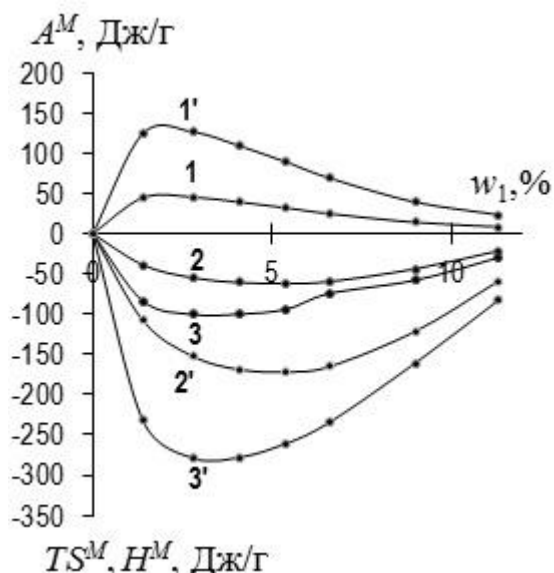


Рис. 2. Функции смешения в системе вода – ароматический полиамид армос (работа (1, 1'), энтропия (2, 2'), энтальпия (3, 3')) в процессе сорбции(1, 2, 3) и десорбции (1', 2', 3') воды

изменением механических свойств этих волокон при обработке их водой, которые рассмотрели на основе диаграмм растяжения, измеренных на универсальной установке «Instron-1122». Образцами для исследования служили нити «армос» ( $T = 59$  текс) и «тварон» ( $T = 110$  текс). Проводили сравнение характеристик механических свойств исходных нитей, нитей в мокром состоянии после выдерживания в воде в течение 10 суток и нитей, высушенных на воздухе после выдерживания в воде. Диаграммы растяжения этих образцов представлены на рис. 3.

Диаграммы растяжения исходных нитей имеют близкую к линейной форму кривой растяжения (в большей степени для нити «тварон»), что говорит об ограниченности сегментальной подвижности в процессе растяжения образцов. Тем не менее можно заметить на диаграммах исходных нитей некоторое изменение модуля жесткости (определяемого по углу наклона участков кривых к оси деформации) на различных участках растяжения до разрыва образца.

После обработки водой кривые растяжения исследуемых нитей меняют форму. У нити «армос» диаграммы приобретают достаточно хорошо выраженную  $\sigma$ -образную форму с перегибом в области  $1,5 \leq \epsilon \leq 2,5\%$ . У нити «тварон» также увеличивается нелинейность

но обратимое состояние. Однако обратный процесс требует большего количества энергии. Величина сорбции из жидкой фазы ( $W_0$ ) для кристаллических образцов осталась на уровне сорбции из паровой фазы ( $a_0$ ) (см. таблицу), для волокна армос она значительно возросла. То же можно отметить о скорости восстановления структуры по данным о коэффициентах диффузии воды при ее десорбции из волокон: армос –  $5,7 \cdot 10^{-17} \text{ м}^2/\text{с}$ , кевлар –  $22,9 \cdot 10^{-17} \text{ м}^2/\text{с}$ , тварон –  $(17 \div 30) \cdot 10^{-17} \text{ м}^2/\text{с}$ .

Рассмотренные результаты сорбционного метода изучения особенностей структуры арамидных волокон согласуются и с

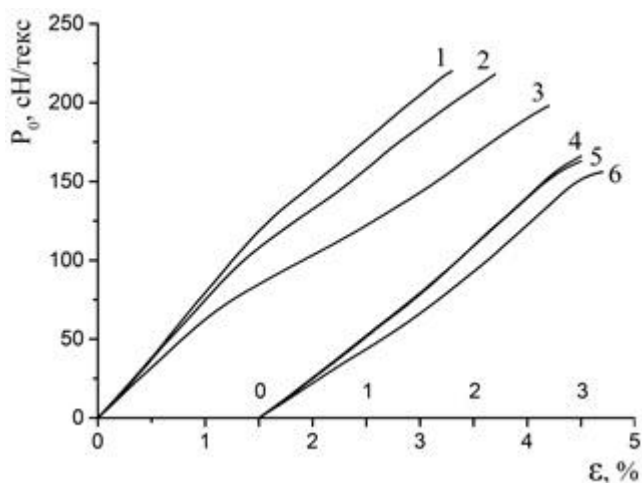


Рис. 3. Диаграммы растяжения нити «русар» (1, 2, 3) и нити тварон 1000 (4, 5, 6):

1, 4 – исходная нить; 2, 5 – нить, высушенная при нормальных климатических условиях после выдерживания в воде в течение 10 суток; 3, 6 – нить в мокром состоянии, после выдерживания в воде в течение 10 суток

аморфных областях существенно падает, т.е. наблюдается процесс частичного обратного застекловывания этих областей. У высушенной нити «тварон», полученной на основе аморфно-кристаллического полимера, диаграмма растяжения после сушки образца возвращается к исходному виду. Можно полагать, что структурные процессы, связанные с расстекловыванием и обратным процессом стеклования аморфных областей, полностью обратимы для аморфно-кристаллических арамидных полимеров. В ЖК полимере (нить «армос») обработка водой и высушивание на воздухе не приводят к полному восстановлению исходной структуры, о чем свидетельствует несовпадение диаграмм высушенного и исходного образцов (рис. 3).

В выдержанных в воде нитях на диаграмме растяжения наблюдается область перегиба, которая более протяжённая у нити «армос» по сравнению с нитью «тварон». Модуль жёсткости «армоса» в зоне перегиба ниже, чем у «тварона», хотя начальные модули у «армоса» (исходной и выдержанной в воде) значительно выше, чем у «тварона». Указанные особенности можно объяснить процессом распада узлов структурной сетки, протекающего более интенсивно в ЖК структуре. Обработка водой, молекулы которой образуют водородные связи с амидными группами полимера в аморфных областях и пограничных областях ЖК, а, возможно, и проникают в слабые узлы ЖК структуры, резко снижает модуль в области перегиба. Таким образом, можно считать, что в области перегиба диаграммы растяжения

кривых растяжения. В работе [6] показано, что в области перегиба  $\sigma$ -образной изотермы сорбции параарамидных волокон начинаются расстекловывание и переход стеклообразных аморфных областей частично кристаллических полимеров в высокоэластическое состояние. Отметим, что область перегиба изотермы десорбции  $\phi = 50$ – $60$  %. Таким образом, можно полагать, что аморфные области полимеров после обработки водой находятся в состоянии, близком к высокоэластическому.

При сушке на воздухе (при  $\phi = 60$ – $80$  %) подвижность макромолекулярных сегментов в



начинается процесс распада узлов флуктуационной сетки под действием все возрастающего напряжения.

Третья область кривой деформации отвечает «доориентации» структуры в направлении деформации. Интересно отметить, что модуль на третьей стадии деформации значительно меньше зависит от обработки нитей водой, чем на первой стадии. Можно полагать, что на третьей стадии деформации уже работают более прочные узлы ЖК структуры, поэтому модуль нити «армос» изменяется значительно меньше под действием воды подобно частично-кристаллическому «тварону».

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Папков С. П. Жидкокристаллическое состояние полимеров / С. П. Папков, В. К. Куличихин. М.: Химия, 1977. – 246 с.
2. Иовлева М. М., Коновалова Л. Я. и др. // Хим. волокна. 2001. №1. С. 22–25.
3. Иовлева М. М., Коновалова Л. Я. и др. // Высокомолек. соедин. 1983. Т. Б25, №10. С. 776–778.
4. Van Krevelen D. W. Properties of Polymers. Amsterdam: Elsevier, 1990. 898 p.
5. Перепелкин К. Е., Гребенников С. Ф., Лебедева Н. П. // Хим. волокна. 2007. № 5. С. 50–52.
6. Гребенников С. Ф., Эльтеков Ю. А. Сорбция в полимерных системах. СПб.: СПГУТД, 2014. 286 с.

М.С. Федосеев<sup>1</sup>, Л.Ф. Державинская<sup>1</sup>, А.А. Санников<sup>2</sup>, С.А. Койтов<sup>2</sup>,  
В.Н. Мельников<sup>2</sup>

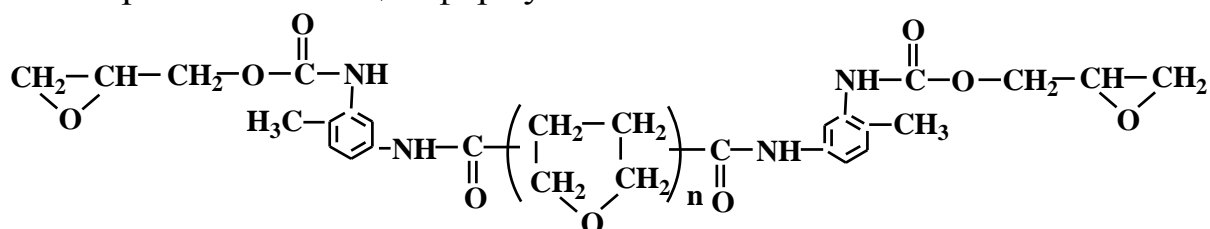
<sup>1</sup>Институт технической химии Уральского отделения РАН, г. Пермь

<sup>2</sup>ОАО ОКБ «Новатор», г. Екатеринбург

## СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ЭЛАСТОМЕРОВ, ПОЛУЧЕННЫХ РЕАКЦИЕЙ ПОЛИПРИСОЕДИНЕНИЯ ПОЛИТЕТРАГИДРОФУРАНУРЕТАНДИЭПОКСИДА С ДИАМИНАМИ И АНГИДРИДАМИ КИСЛОТ

*Из числа исследованных аминных и ангидридных отвердителей эпоксидного олигомера ПЭФ-3А наибольший интерес для практического применения в клеях представляет жидкий 3,5-диэтилтолуиленадиамин. Проведенные испытания клеев на его основе на предприятии ОКБ «Новатор» показали его преимущество перед используемым отвердителем – м-фенилендиамином.*

Низкомолекулярный политетрагидрофурануретандиэпоксидный олигомер ПЭФ-3А общей формулы



представляет интерес при создании эластичных праймеров в изоляции трубопроводов [1], клеевых составов для крепления теплозащиты к металлическому корпусу гиперзвуковых летательных аппаратов [2], различных ремонтных клеев [3; 4].

Синтез эластомеров и клеевых составов по реакции полиприсоединения можно проводить с помощью традиционных для эпоксидных смол отвердителей аминного и ангидридного типа. Целью настоящей работы – выявление наиболее эффективных отвердителей олигомера ПЭФ-3А при синтезе эластомеров. В качестве отвердителей были изучены различные по структуре диамины и ангидриды. Их выбор был обоснован тем, что многие из них уже были исследованы в качестве отвердителей эпоксидной смолы ЭД-22 [5]. Было установлено, что клеевые соединения на основе ЭД-22 и ароматических диаминов обладают достаточно высокой адгезионной прочностью на сдвиг в широком температурном диапазоне.

Смешение олигомера ПЭФ-3А с отвердителями (стехиометрия) проводили в лабораторном смесителе под вакуумом при температуре 50°C в течение 15–20 мин. Реакционную смесь заливали в металлические щелевые формы, покрытые антиадгезивом, и помещали в

воздушный термостат с температурой 80°C на 72 ч. После соблюдения режима отверждения формы выдерживали 24 ч при комнатной температуре, извлекали пластины материала эластомера толщиной 2 мм и вырубали образцы в форме лопаток для определения физико-механических характеристик при разрыве. Приготовленную реакцию смесь одновременно использовали для изготовления адгезионных соединений с алюминием. Склеенные образцы алюминия отверждали в термостате по заданным режимам, выдерживали при комнатной температуре и испытывали для определения адгезионной прочности на сдвиг. В обоих случаях испытания проводили на универсальной машине INSTRON 5382 при температурах 25 и 100°C. Результаты испытаний приведены в табл. 1 и 2.

Таблица 1. Физико-механические свойства эластомеров на основе ПЭФ-3А при разрыве

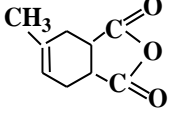
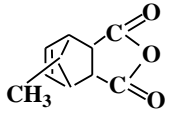
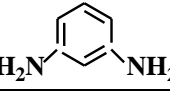


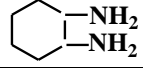
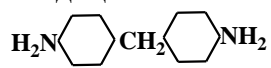
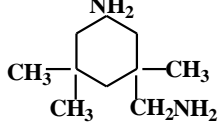
Отвердитель (структурная формула)	Режим отверждения	25°C		100°C	
		$\sigma$ , МПа	$\epsilon$ , %	$\sigma$ , МПа	$\epsilon$ , %
ИМТГФА 	80°C 3 суток	20	125	2,5	65
МЭА 	80°C 3 суток	20	110	5	80
МФДА 	80°C 3 суток	20	220	1,5	100
ДАДФМ 	80°C 3 суток	18	200	1,5	50
Е-100 	80°C 3 суток	22	340	1,5	100
1,2-диаминоциклогексан 	80°C 3 суток	14	320	1	100
4,4'- диаминодициклогексилметан 	80°C 3 суток	17	170	2	110
ИФД 	80°C 3 суток	16	300	1,5	120

Таблица 2. Адгезионные свойства эластомеров на основе ПЭФ-3А

Отвердитель (структурная формула)	Угол смачивания	25°С		100°С	
		$\sigma$ , МПа	$\epsilon$ , %	$\sigma$ , МПа	$\epsilon$ , %
ИМТГФА	32	8,5	10	0,7	2
МЭА	30	13	8	2	4
МФДА	30	12	10	1,5	5
Е-100	28	12	10	2	7
ИФД	35	12	5	1,5	7

Анализ результатов испытаний эластомеров позволил выявить наиболее эффективные отвердители олигомера ПЭФ-3А: диэтилтолуилендиамин (Е-100) и 1,2-диаминоциклогексан. Эластомеры на их основе обладают наилучшими деформационными свойствами. По адгезионным характеристикам по отношению к алюминию все исследованные эластомеры имеют примерно одинаковую прочность при сдвиге. Это связано с тем, что небольшая доля отвердителя в составе материала практически не изменяет угол смачивания и поверхностные свойства эпоксидных адгезивов.

Для повышения адгезии клеев к теплозащитным материалам и металлам были проведены испытания применяемых в ОКБ «Новатор» клеев, заменив в них кристаллический отвердитель м-фенилендиамин на жидкий аминный отвердитель 3,5-диэтилтолуилендиамин. Последний хорошо химически и термодинамически совмещается с ПЭФ-3А. Изготовление и испытание образцов клеевых соединений, представляющих собой «слоеный пирог» ТЗП – клей – металл, проводили в условиях опытного производства в ОКБ «Новатор» по существующим методикам. Результаты определения прочности на отрыв приведены в табл. 3.

Таблица 3. Сравнительные адгезионные характеристики клеев

Марка клея	Прочность на отрыв $\sigma$ , МПа
Штатный 51-2153	7,9
Штатный 51-2153 с отвердителем Е100	17,1
Штатный 51-2156	11,2
Штатный 51-2156 с отвердителем Е100	19

Результаты испытаний клеевых соединений показали преимущество выбранного отвердителя Е100 перед используемым в настоящее время МФДА [6]. Увеличение адгезионной прочности в 1,5–2 раза при использовании нового отвердителя Е100 связано с его лучшей химической и термодинамической совместимостью с ПЭФ-3А, что позволило в процессе отверждения сформировать клеевое соединение с оптимальными параметрами сетки химических связей. Как известно, в формировании адгезионного соединения значительную роль играет

поверхность субстрата. В данном случае в роли субстрата был использован стеклопластик ТЗ МКТ-8В на основе полимерного связующего ЭДТ-10, сформированного ионной полимеризацией эпоксидной смолы КДА триэтаноламинобутоксититанатом. Степень полимеризации смолы, как правило, не достигает 100% в связи с диффузионными ограничениями после прохождения гель-точки. Поэтому оставшиеся непрореагировавшие компоненты на границе раздела могут вступать в реакции с компонентами клеевого состава. Появление дополнительных связей между химически совместимыми компонентами адгезива и субстрата приводит к повышению адгезионной прочности клеевого соединения. Кроме образования химических связей в контактирующих полимерных слоях имеет место межмолекулярное взаимодействие между полярными молекулами, которое также приводит к повышению адгезионных характеристик. Образование химических и водородных связей между совместимыми компонентами в контактирующих слоях адгезива и субстрата происходит как при полимеризации клея на поверхности субстрата, так и при естественных условиях.

*Работа выполнена при финансовой поддержке УрО РАН (проект 13-3-001-НО).*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Строганов В.Ф., Строганов И.В., Ахметшин А.С. // Известия Казанского государственного архитектурно-строительного университета. 2010. №1(13). С. 342–346.
2. Койтов С.А., Санников А.А.// Современные достижения в области клеев и герметиков. Материалы, сырье, технологии: сб. трудов Междунар. научно-техн. конф. Дзержинск, 2013.
3. Петрова А.П., Куликов В.В. // Клеи. Герметики. Технологии. 2008. №8. С. 2–12.
4. Гейнрих Н.И., Мельников В.Н. // Клеи. Герметики. Технологии. 2007. №4. С. 2–6.
5. Федосеев М.С., Ситников П.А., Державинская Л.Ф. // Материаловедение. 2014. №10. С. 42-47.
6. Санников А.А., Федосеев М.С., Державинская Л.Ф. и др.// Техническая химия. От теории к практике: сб. тезисов IV Междунар. конф. г. Пермь, 2014.

М.С. Федосеев<sup>1</sup>, О.А. Носкова<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт технической химии Уральского отделения РАН», г. Пермь, Россия

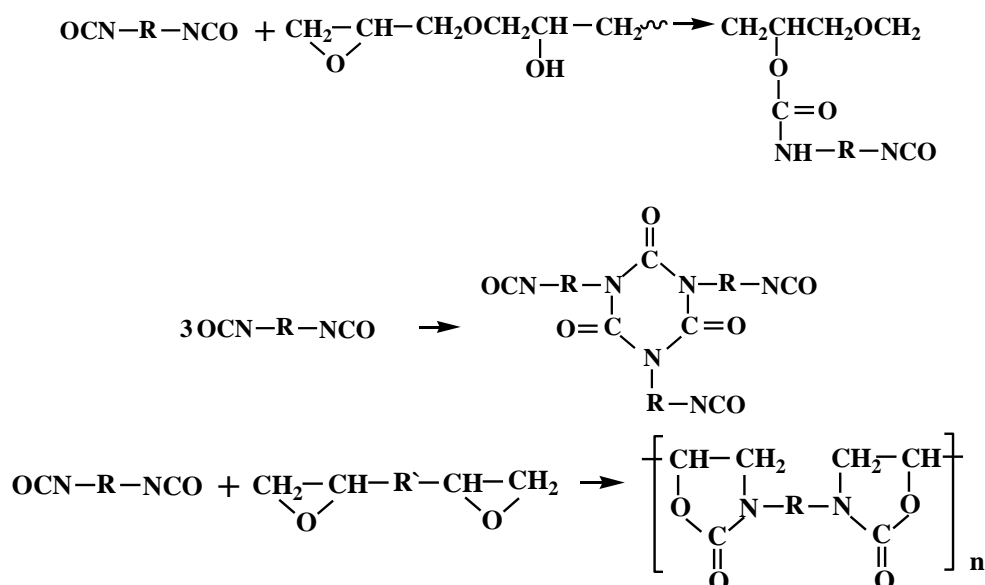
<sup>2</sup>Пермский национальный исследовательский политехнический университет, г. Пермь

## СИНТЕЗ ЛАТЕНТНЫХ ОТВЕРДИТЕЛЕЙ ПОЛИЭФИРНЫХ И ЭПОКСИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ И РАЗРАБОТКА НА ИХ ОСНОВЕ ЭЛЕКТРОИЗОЛЯЦИОННЫХ ЛАКОВЫХ ПОКРЫТИЙ

*Синтезированы и изучены в реакциях превращения с полиэфирными олигомерами ди- и полиизоцианаты, блокированные фенолом, крезолами, оксимом циклогексанола,  $\epsilon$ -капролактамом. Выявлены наиболее перспективные для применения в электроизоляционных лаках латентные отвердители, синтезированные на основе трикрезола, трехфункционального полиоксипропиленгликоля (лапрола 373) и 2,4-толуилендиизоцианата (ПТКЛ), позволяющие с успехом заменить импортный отвердитель «Десмодур АП-Стабиль». На основе ПТКЛ и промышленных смол ТС-1 и ТС-2 разработаны и испытаны в производственных условиях с положительным результатом лаковые композиции для эмалирования проводов.*

Изоцианаты, блокированные фенолами, оксимами, лактамами и другими соединениями с активными ОН- и NH-группами, широко используются в термоотверждаемых эпоксиуретановых композициях в качестве латентных отвердителей [1-4]. При этом в полученном полимере обычно удачно сочетаются положительные свойства полиуретанов и эпоксидов. Эпоксиуретановые материалы имеют более высокую тепло- и термостойкость по сравнению с эпоксидными материалами и полиуретанами, повышенную эластичность, адгезию, химическую стойкость и улучшенные физико-механические свойства [5; 6]. Благодаря этому они с успехом используются в качестве покрытий, лаков, электроизоляционных материалов, а также как клеи, пенопласты, волокна, пленки [1; 5; 6].

При разработке методов целенаправленного синтеза эпоксиуретановых материалов с заданными свойствами большое внимание уделяется проблеме установления химизма взаимодействия компонентов реакционных смесей [5; 8–11]. Однако эти работы были выполнены в основном применительно к свободным, а не блокированным изоцианатам. Было установлено [5; 8], что основными реакциями, ответственными за формирование структуры сшитого полимера в системе изоцианат – олигоэпоксид, являются реакции уретанобразования, циклотримеризации и образования 2-оксазолидоновых циклов:



Кроме того, с учетом условий проведения процесса (температура, влага воздуха, катализатор) возможны образование мочевиновых и карбодиимидных структур, гомополимеризация эпоксидного олигомера [5].

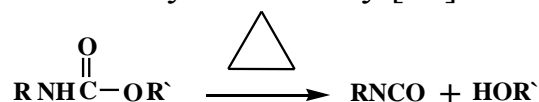
Авторами показано [8;12;13], что в эпоксид-изоцианатных системах без катализатора основной реакцией при температуре не более 60°C является реакция уретанобразования за счет взаимодействия NCO-групп изоцианата и OH-групп эпоксидного олигомера. При этом эпоксидные группы при низких температурах с изоцианатами не взаимодействуют.

Реакция циклотримеризации изоцианатов происходит при 90–150°C в присутствии катализаторов [14; 15] и даже в отсутствии катализаторов при наличии третичного атома азота в структуре компонентов [16]. Известно, что эпоксисоединения катализируют процесс образования изоциануратов из изоцианатов в присутствии третичных аминов [17; 18].

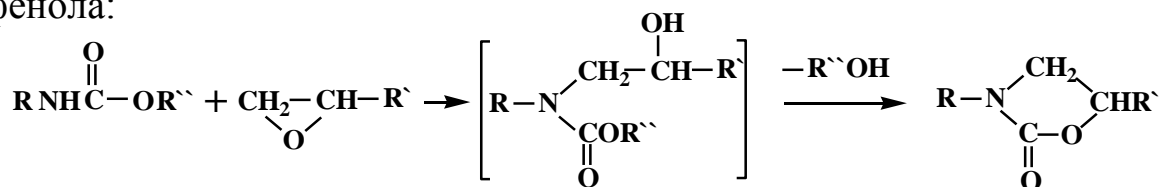
Особый интерес представляет взаимодействие изоцианатных и эпоксидных групп с образованием оксазолидоновых циклов, с наличием которых связывают обычно наблюдаемое увеличение теплостойкости, физических и электрических свойств эпоксиуретановых полимеров. Образование оксазолидоновых циклов характеризуется экзотермическими пиками на кривых ДТА в интервале температур от 137 до 280°C в зависимости от природы эпоксида и изоцианата и поглощением в ИК-спектрах в области 1740–1760см<sup>-1</sup> при прогреве системы до 200–250°C [5]. Возможность образования оксазолидонов подтверждена также исследованием модельных систем на основе моноэпоксидов и моноизоцианатов [11; 18]. В качестве катализаторов образования оксазолидоновых циклов предложены разнообразные соединения: третичные амины [12; 19], четвертичные аммониевые

основания [5; 20], фосфониевые соединения [21], комплексные соединения металлов [22], соли карбоновых кислот и металлов K, Cu, Zn, Ti, Mn, Ni, Co [23], галогениды Li, Al [11; 24]. Наиболее реакционноспособны в данной реакции эпоксидные группы алифатических диэпоксидов. Наличие ароматических звеньев снижает реакционную способность эпоксидных групп; оксирановый цикл алициклической системы в отсутствие катализатора вообще не вступает в реакцию с NCO-группами [5; 24]. Активность диизоцианатов снижается в следующей последовательности: толуилендиизоцианат > 4,4'-диизоцианатдифенилметан > гексаметилен-диизоцианат [7].

Все из рассмотренных направлений взаимодействия эпоксидных олигомеров с изоцианатами могут иметь место и в системах блокированный изоцианат – олигоэпоксид, поскольку блокированные изоцианаты при повышенной температуре регенерируют свободный изоцианат по диссоциативному механизму [24]:



В работах [5; 27] рассматривается также прямой механизм образования оксазолидонов из уретанов и эпоксидов, включающий присоединение уретана к эпоксиду с образованием промежуточного продукта, циклизующегося в оксазолидон с отщеплением спирта или фенола:



На модельных системах установлено [25], что в уретанах имидная группа недостаточно нуклеофильна, чтобы реагировать с эпоксидным кольцом без катализатора. При нагревании N-фенилуретана с фенилглицидиловым эфиром без катализатора оксазолидон не образуется в температурном интервале от 90 до 200°C. При высокой температуре отмечалась только гомополимеризация эпоксидов. Эффективными катализаторами данной реакции являются третичные амины и четвертичные аммониевые соли. Образование оксазолидонового цикла наблюдается лишь в том случае, если у азота уретановой группы имеется арильный заместитель. Наличие алкильной группы или двух атомов водорода исключает циклизацию. Тип заместителя у кислородного атома не влияет на образование оксазолидонов [25]. Позже было установлено образование 2-оксазолидоновых циклов и в реакции алифатических уретанов с эпоксидами [26], однако, следует отметить, что приведенные доказательства их образования по поглощению в ИК-спектрах в области



1735 $\text{cm}^{-1}$  недостаточно убедительны, так как эта область перекрывается поглощением уретановой группы.

Таким образом, отверждение эпоксидных олигомеров блокированными изоцианатами может включать ряд химических реакций, характерных как для свободных изоцианатов, так и для уретанов, протекание которых определяется природой исходных компонентов и условиями проведения процесса. Эти реакции отличаются между собой энергетическими и кинетическими параметрами, что дает возможность изменением температуры и катализатора существенно регулировать протекание в системе той или иной реакции и, как следствие, изменять структурные и физико-механические характеристики полимеров. Поэтому проведение исследований в этом направлении представляет интерес как в теоретическом, так и в практическом плане.

Таблица 1. Характеристики блокированных изоцианатов

№	Формула	Т <sub>пл</sub> , °C	ИК-спектр, $\text{cm}^{-1}$			ПМР-спектр, м.д.			
			$\nu$ NH	$\nu$ C=O	$\nu$ COC	$\delta$ CH <sub>3</sub> <sup>a</sup>	$\delta$ CH <sub>3</sub> <sup>b</sup>	$\delta$ CH <sub>3</sub> <sup>c</sup>	$\delta$ NH
I		137- 140	3306	1730 1719	1217	2,21	2,28	-	-
II		130- 135	3300	1746 1716 1700	1250	2,16	-	-	9,28 9,98
III		170- 175	3251	1712 1687	1243	2,16	-	3,7	6,40 6,77
IV		110- 115	3307	1722 1705	1236	2,19	-	3,7	6,40 6,77
V	$\text{CH}[\text{C}_6\text{H}_4-\text{NHC(O)O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3^b]_3$	75- 80	3301	1717 1702	1221	-	2,23	-	8,94
VI	$\text{CH}[\text{C}_6\text{H}_4-\text{NHC(=O)-C}_6\text{H}_9]_3$	138	3300	1770 1730	-	-	-	-	-
VI I		233	3365	1718 1701	-	-	-	-	-

*Синтез и свойства блокированных изоцианатов.* С целью поиска технологичных латентных отвердителей для эпоксидных и полиэфирных олигомеров и создания на их основе термоотверждаемых лаковых композиций для электроизоляционных покрытий нами был проведен синтез ряда блокированных изоцианатов на основе 2,4-толуилنديизоцианата (2,4-ТДИ), 4,4',4''-трифенилметантриизоцианата и некоторых других полиизоцианатов, представленных в табл. 1 и 2. Синтез проводили по известным или разработанным нами методикам. В качестве блокирующих агентов были использованы фенол, п-крезол, оксим циклогексанона, ε-капролактам. Для блокирования свободных NCO-групп в полиизоцианатах нами впервые был использован трикрезол, представляющий собой техническую смесь изомеров крезола. Достоинством трикрезола как блокирующего агента является то, что он традиционно служит растворителем в электроизоляционных композициях. Это позволяет совместить стадии синтеза и приготовления лака, исключая при этом операции выделения и растворения блокированного изоцианата. Кроме того, блокированные трикрезолом изоцианаты имеют более низкую температуру плавления и лучше растворимы в органических растворителях, что расширяет возможности их применения, в частности, в лаковых композициях с высоким содержанием сухого остатка.

*Синтез соединений I – IV, VII.* В реакционную колбу помещают 0,44 моль обезвоженного блокирующего агента, 50 мл сухого бензола и 0,05г катализатора реакции дилаурата дибутилолова (ДЛДБО). При работающей мешалке прикапывают 0,20 моль 2,4-ТДИ, поддерживая температуру не выше 80°C. По окончании добавления изоцианата реакционную массу оставляют на ночь при комнатной температуре. Затем разбавляют гексаном, фильтруют и полученный продукт очищают перекристаллизацией из бензола.

*Синтез соединения V, VI.* 9,3г п-крезола помещают в реакционную колбу, нагревают на масляной бане до 80°C и прикапывают при помешивании 100г 20% раствора 4,4',4''-трифенилметантриизоцианата в дихлорэтано в течение 1 часа. Выдерживают при 80°C 5 ч, затем растворитель отгоняют. Смолообразный остаток растирают с гексаном до образования твердого продукта.

*Синтез соединения VI.* Соединение получают аналогично V, только без нагревания реакционной смеси.

*Синтез соединения VIII.* В реактор с мешалкой, термометром, системой охлаждения и нагрева и системой защиты от влаги воздуха загружают 170 г 2,4-ТДИ и постепенно добавляют при перемешивании и охлаждении проточной водой 127г предварительно осушенного трикрезола. Скорость подачи трикрезола регулируют так, чтобы

температура в реакторе не превышала 60–70°C. После добавления всего трикрезола смесь перемешивают 10–15 мин и добавляют 100 г осушенного лапрола-373. Охлаждение реактора заменяют на обогрев, нагревают реактор до 70°C и перемешивают в течение 30 мин. Затем реакционную смесь расфасовывают не охлаждая в полиэтиленовые ёмкости и выдерживают при 60°C в термошкафу до образования твердого продукта. Выход продукта – 99%, температура плавления продукта 55–70°C, содержание блокированных NCO-групп 12,5%. Продукт хорошо растворим в ацетоне, этилацетате, трикрезоле.

Термостабильность синтезированных блокированных изоцианатов изучали методом дериватографии. Кривые ДТА и ТГА были получены на дериватографе системы Паулик–Паулик–Эрдей нагреванием навески вещества в керамическом тигле со скоростью 10° в мин. Количественная интерпретация процессов термораспада по кривым ДТА затруднена вследствие малых экзотермических эффектов. Кривые ТГА позволяют оценить температуру разблокирования исследуемых образцов и её зависимость от природы изоцианата и блокирующего агента (табл.2). Полученные соединения VIII–X были рекомендованы как латентные отвердители эпоксидных и полиэфирных олигомеров в однокомпонентных лаковых системах.

Таблица 2. Свойства блокированных трикрезолом изоцианатов

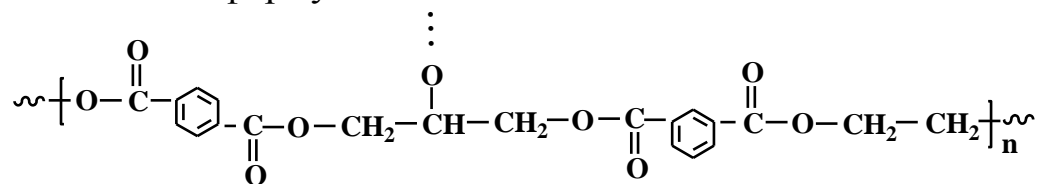
№	Полиизоцианат	Содержание блокированных NCO-групп	Температура, °С		
			начала плавления	начала разложения	интенсивного разложения
VIII	Преполимер на основе 2,4-ТДИ и лапрола 373	12,5	55	173	250
IX	Полиизоцианат В	15,0	50	150	225
X	4,4',4''-трифенилметан-триизоцианат	18,2	55	150	248
XI	*Суризон БТП	16,1	85	130	220
XII	**Десмодур АП-Стабиль	11,8	78	138	230

\* - циклотример ТДИ, блокированный фенолом,

\*\* - аддукт ТДИ с триметилпропаном, блокированный фенолом.

*Разработка лаковых композиций на основе блокированных полиизоцианатов.* Полиуретановые лаки на основе блокированных изоцианатов находят применение в различных областях техники, в частности, для эмалирования проволоки [27; 28]. Однако ассортимент полиуретановых лаков, выпускаемых отечественной промышленностью для эмалирования проводов, ограничен в связи с отсутствием выбора промышленных блокированных изоцианатов. В настоящее время для

этих целей используется лак УР-9119 на основе аддукта толуилендиизоцианата (ТДИ) с триметилпропаном, блокированный фенолом, и лак УР-9144 на основе блокированного фенолом циклотримера ТДИ. В обоих случаях пленкообразователем являются полиэтиленгликольтерефталатные смолы марок ТС-1 и ТС-2 в растворе трикрезола общей формулы:



Полиэфир ТС-1 – продукт конденсации диметилтерефталата адипиновой кислотой, этиленгликолем и глицерином с добавкой небольшого количества эпоксидной и бутоксикрезолформальдегидной смол. Полиэфир ТС-2 – продукт переэтерификации глицерином расплава полиэтилентерефталата.

Синтезированные нами блокированные полиизоцианаты (соединения VIII – X в табл.2) были испытаны в качестве латентных отвердителей полиэфирных смол ТС-1 и ТС-2 в композициях для эмалирования проводов [29]. Лаковые композиции были приготовлены по технологии изготовления лака УР-9119. Эмалирование медной проволоки проводили на промышленном эмаль-агрегате NORE-MFC за 8 проходов для проводов крупного сечения и 13 проходов для проводов тонкого сечения. Эмальпровод испытывали на соответствие основным требованиям ТУ 16.505.446-77.

Полимерные покрытия на основе блокированных изоцианатов IX – X недостаточно эластичны. Более эластичными являются покрытия на основе блокированного олигомера из 2,4-ТДИ и лапрола 373 (образец VIII в табл.2). Лаковые композиции, содержащие 14–16,4% этого отвердителя, дают покрытия, характеризующиеся высокой эластичностью и достаточной величиной пробивного напряжения в исходном состоянии. Они выдерживают тепловой удар 135°C. Полученные провода имели ровную блестящую поверхность желто-коричневого цвета и облуживались без предварительного удаления изоляции при температуре 370°C.

Таким образом, блокированный трикрезолом полиизоцианат на основе 2,4-ТДИ и трехфункционального полиоксипропиленгликоля с молекулярной массой 360–390 был рекомендован в качестве латентного отвердителя полиэфирных смол взамен импортного блокированного изоцианата Десмодур АП-Стабиль в лаковых композициях для эмалирования проводов [30].

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Адгзивы и адгезионные соединения / под ред. Л. Х. Ли. М., 1988.
2. Благоднарова А.А., Непомнящий А.И. Лаковые эпоксидные смолы М., 1970.
3. Сорокин М.Ф. // ЛКМ. 1983. №1. С. 9.
4. Ubaghs L., Keul H., Hocker H. // Polymer. 2005. V.46, No.5 (14). P. 1459.
5. Омельченко С.И., Кадурина Т.И. Модифицированные полиуретаны. Киев: Наукова думка, 1988.
6. Гольдберг М.М. Материалы для лакокрасочных покрытий. М.: Химия, 1972.
7. Коршак В.В. и др. // Пластмассы. 1986. №8. С.13.
8. Кадурина Т.И. и др. // ЛКМ. 1988. №6. С.23.
9. Прокопенко В.А. и др. // ЖПХ. 1989. Т.62, №6. С. 1342.
10. Громаков Н.С. и др. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1976. Т.19, №3. С.440.
11. Гридунова Г.В. и др. // Изв. АН СССР. С.Х. 1986. №4. С.870.
12. Кадурина Т.И. и др. // ЛКМ. 1985. №4. С.5.
13. Козлова Р.И. и др. // Пластмассы. 1979. №5. С.19.
14. Бляхман Е.М. и др. // ВМС. 1980. Т Б22, №5. С.346.
15. Scuger J.S. et all // Am. Chem. Soc. Polymer Prep. 1985. V.26, No.1. P. 244.
16. Кадурина Т.И. и др. // Укр. хим. журнал. 1986. Т.52, №7. С.767.
17. Житинкина А.К. и др. // Успехи химии. 1985. Т.54, вып.11. С. 1866.
18. Weiner M.L. // J. Org. Chem. 1961. V.26, No.3. P.951.
19. Iwakura W.St. // J. Polym. Sci. 1966. A1. V. 4, No. 4. P.751.
20. Speranza G.P. et all // J. Org. Chem. 1958. V. 23. P.1922/
21. Патент США № 3687897.
22. Заявка Япония 52-42432.
23. Заявка Япония 52-32998.
24. Саундерс Дж. Х., Фриш К.К. Химия полиуретанов. М., 1968.
25. Iwakura W., Izava S. // J. Org. Chem. 1964. V.29, No. 2. P.379.
26. Михеев В.В. и др. // ЛКМ. 1986. №4. С.11.
27. Астахин В.В., Трезвов В.В., Суханова И.В. Электроизоляционные лаки, пленки, волокна. М., 1986.
28. Майофис И.М. // ЛКМ. 1989. №1. С.18.
29. Сурков В.Ю., Федосеев М.С., Макарова Л.В. // ЛКМ. 1995. №10. С.43.
30. Суков В.Д., Федосеев М.С. Патент РФ №2044002, 1995.

УДК 541.64:539(2+3)

В.Ю. Сеничев, В.В. Терешатов, М.А. Макарова, М.С. Федосеев,  
Р.М. Якушев, С.Ф. Красносельских

Институт технической химии УрО РАН, г. Пермь

## ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ СШИТЫХ СЕГМЕНТИРОВАННЫХ ПОЛИУРЕТАНОВ И ПОЛИУРЕТАНМОЧЕВИН

*Рассмотрены зависимости напряжение – деформация сегментированных эластомеров полиуретанового типа. Установлено для четырех серий образцов, имеющих химическую сшивку, что данная зависимость адекватно описывается с помощью обобщенного подхода, предложенного ранее для аморфных эластомеров. Величину эффективной плотности сетки, одного из основных параметров модели, предлагается определять с использованием растворителей, не разрушающих доменов жестких блоков.*

Сегментированные полиуретановые эластомеры широко используются в промышленности благодаря широкому разнообразию своих физико-механических свойств и невысокой цене [1–3]. Для них свойственно наличие отдельных надмолекулярных структур, полимерные цепочки которых состоят из сегментов, сильно различающихся по химическому строению и образующих при фазовом разделении домены жестких и мягких блоков [4; 5]. Домены жестких блоков в таких эластомерах играют роль усиливающего наполнителя. Будучи связаны друг с другом через эластичные цепочки, эти домены играют роль узлов пространственной сетки. В условиях повышенных температур и высоких степеней деформирования, при воздействии растворителей или пластификаторов они могут частично или полностью разрушаться [6; 7].

Деформационное поведение сегментированных эластомеров может быть рассмотрено с использованием величин эффективной плотности сетки, которые могут быть определены экспериментально [8; 9]. В нашей предшествующей работе описан подход, с помощью которого удалось адекватно описать зависимость напряжения от деформации для аморфных полиуретанов [10]. Подход учитывает эффекты, связанные с изменением упругости полимерных цепей на разных стадиях деформирования.

Целью настоящей работы является изучение возможности описания деформационного поведения широкого круга сшитых сегментированных эластомеров, отличающихся как по плотности пространственной сетки, так и химической природе полимерных цепей с

использованием модели, которая была предложена ранее для описания аморфных аналогов.

Авторы исследовали образцы полиуретанмочевин и полиуретанов с различным содержанием жестких сегментов. Они были изготовлены на основе соответствующих олигомерных диолов: олигобутадиендиола СКД-ГТР-А ( $M_n=2000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), олиготетраметиленоксиддиола (полифурита) с  $M_n=1000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  и олигоэфира ОМА-2100 на основе адипиновой кислоты и эквимольной смеси этиленгликоля и бутандиола. В качестве изоцианатов использовали 2,4-толуилендиизоцианат (ТДИ) и 4,4'-дифенилметан диизоцианат (МДИ). В качестве сшивающего агента использовали олигооксипропилентриол с  $M_n=370 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  (лапрол 373).

Синтез эластомеров проводили в два этапа. На первом этапе получали форполимеры на основе олигомерных диолов и диизоцианата. В случае использования ТДИ применялось соотношение  $\text{NCO}/\text{OH}=2.04$ , а в случае МДИ вышеуказанное соотношение составляло 3. При этом форполимеры обозначены: СКУ-ДФ2 (на основе СКД-ГТР-А), ОМА-МДИ (на основе ОМА-2100 и МДИ), ОМА-ТДИ (на основе ОМА-2100 и ТДИ), СКУ-ПФЛ (на основе полифурита и ТДИ). На втором этапе проводили реакцию форполимеров со смесями ароматического диамина МОСА (4,4'-метилена-бис-(о-хлоранилин)) с олигомерными диолами (при получении полиуретанмочевин), либо реакцию форполимера со смесями олигомерных и низкомолекулярных диолов (при получении полиуретанов). Соотношения компонентов при синтезе приведены в табл. 1–4. Режимы изготовления образцов приведены в работах [10; 11].

Температуру стеклования исследуемых образцов определяли методом ДСК на калориметре DSC 822<sup>е</sup> фирмы «Mettler Toledo» при скорости сканирования  $0.08 \text{ Kc}^{-1}$ . Механические испытания эластомеров проводили на испытательной машине «Instron 3365» при скорости растяжения  $0.0028 \text{ c}^{-1}$  и температуре  $25\pm 1^\circ\text{C}$ . Значения эффективной плотности сетки определяли по модулю растяжения образцов, набухших в растворителях [12]. Одновременно ее контролировали по равновесному набуханию  $Q$  в двух растворителях (в том числе после механических испытаний).

Ранее авторы вывели уравнение для зависимости напряжения от деформации при простом растяжении эластомеров для сетки с трехфункциональными узлами [10]

$$\sigma = N_c kT (\lambda - \lambda^{-2}) [(1 + 3b)(\lambda^{-1} - d) + \gamma_s \alpha^2 (1 - \phi)(\alpha^2 \phi - 2) / (1 - \alpha^2 \phi^2)], \quad (1)$$

где  $N_c$  – эффективная плотность сетки,  $\gamma_s$  – структурный параметр ( $0 < \gamma_s < 1$ ), который можно отнести к относительной доле цепей, ориентирующихся при воздействии высоких деформаций. Параметры

$b, d$  – постоянные для сеток, обычно  $d \approx 0.2$  и  $b$  – постоянная для определенных серий образцов.

В рамках настоящей работы была установлена закономерность применимости этого уравнения для сегментированных эластомеров. Были исследованы полиуретановые и полиуретанмочевинные эластомеры.

Таблица 1. Составы серии ГДЛ и их основные характеристики

	СКУ-ДФ2	СКД-ГТР	Лапрол 373	МОСА	$C_{HS}$	$Q_v$ , % об		Растяжен ие	$N_c \cdot 10^4$ , моль/см <sup>3</sup>	
						ЭАц	толуол		набухание	
									этилацетат $\chi=0.45$	толуол $\chi=0.34$
ГДЛ-1	1.08	0.925	0.075	0	0	413	554	1.11	1.10	1.11
ГДЛ-2	1.09	0.825	0.075	0.1	0.013	382	516	1.28	1.28	1.26
ГДЛ-3	1.1	0.725	0.075	0.2	0.026	347	450	1.59	1.56	1.61
ГДЛ-4	1.1	0.525	0.075	0.4	0.057	284	373	2.3	2.33	2.25

В табл. 1–4 приведены мольные соотношения между компонентами композиций и расчетное массовое содержание жестких сегментов в полимерной системе  $C_{HS}$ . Все образцы исследованных материалов имели температуру стеклования существенно ниже температуры испытаний, что обеспечивает правомерность отнесения исследованных материалов к эластомерам.

Так, для образцов на основе полидиендиола данная температура ниже  $-60^\circ\text{C}$  [9], для образцов на основе олиготетраметилэтиленгликоля ниже  $-50^\circ\text{C}$  [11], для полиуретанов и полиуретанмочевин на основе сложных полиэфиров были определены температуры стеклования для образцов с максимальным содержанием жестких блоков, они составляли  $-35^\circ\text{C}$  для композиции БТЛ-5 и  $-32^\circ\text{C}$  для ВРЛ-28.

Таблица 2. Составы серии ПБЛ и их основные характеристики

	ОМА-МДИ	ОМА-2100	Лапрол 373	БД	$C_{HS}$	$Q_v$ , % об.		Растяжение	$N_c \cdot 10^4$ , моль/см <sup>3</sup>	
						ЭАц	диоксан		набухание	
									этилацетат $\chi=0.53$	диоксан $\chi=0.23$
ПБЛ-1	1.08	0.95	0.05	0	0	263	685	1.44	1.44	1.44
ПБЛ-2	1.1	0.75	0.1	0.1	0.03	256	639	1.56	1.55	1.57
ПБЛ-3	1.1	0.7	0.1	0.2	0.05	243	580	1.80	1.77	1.86
ПБЛ-4	1.08	0.6	0.05	0.35	0.09	224	534	2.16	2.18	2.16



Таблица 3. Составы серии БТЛ и их основные характеристики

#	OMA/TDI	OMA-2100	Лапрол 373	МОСА	$C_{HS}$	$Q_V$ , % об.		$N_C \cdot 10^4$ , моль/см <sup>3</sup>		
						ЭАц	ТГФ	Растяжен ие	набухание	
									этилацета т $\chi=0.50$	ТГФ $\chi=0.17$
БТЛ-1	1.08	0.8	0.1	0.1	0.013	360	1101	0.9	0.92	0.9
БТЛ-2	1.08	0.7	0.1	0.2	0.027	335	975	1.11	1.09	1.11
БТЛ-3	1.08	0.6	0.1	0.3	0.042	307	862	1.35	1.35	1.37
БТЛ-4	1.08	0.4	0.1	0.5	0.077	290	805	1.53	1.54	1.54
БТЛ-5	1.08	0.2	0.1	0.7	0.12	239	614	2.4	2.41	2.44

Известно, что при набухании сегментированных эластомеров разные растворители вызывают разное действие на структуру полимера. Доменная структура полиуретанов не разрушается в ароматических углеводородах или сложных эфирах карбоновых кислот. Некоторые амины, амиды и сложные эфиры минеральных кислот (трибутилфосфат и диметилформамид) способны полностью растворять домены жестких блоков в полиуретанах и полиуретанмочевинах [8].

Таблица 4. Составы серии ПФЛ и их основные характеристики

№	СКУ- ПФЛ	полифури т	Лапрол 373	МОСА	$C_{HS}$	$Q_V$ , % об.		$N_C \cdot 10^4$ , моль/см <sup>3</sup>		
						ЭАц	диокса н	Растяж ение	набухание	
									этилацета т $\chi=0.42$	диоксан $\chi=0.39$
ПФЛ-1	1.076	0.95	0.05	0	0	421	495	1.3	1.30	1.31
ПФЛ-2	1.076	0.76	0.05	0.19	0.05	393	462	1.5	1.49	1.49
ПФЛ-3	1.076	0.57	0.05	0.38	0.11	315	357	2.4	2.29	2.43
ПФЛ-4	1.076	0.38	0.05	0.57	0.17	203	234	5.4	5.38	5.49
ПФЛ-5	1.076	0.19	0.05	0.76	0.24	139	158	10.9	11.1	10.8

Были установлены оптимальные растворители для определения эффективной плотности сетки у всех исследованных серий образцов: толуол (для ГДЛ), этилацетат, диоксан и тетрагидрофуран (ТГФ) для образцов полиэфируретанмочевин.

Величины эффективной плотности пространственной сетки, полученные с использованием данных по модулю набухших образцов, были использованы для расчета зависимости напряжения от деформации по уравнению (1). Величины параметров данного уравнения были определены с использованием программы OriginPro 8.6.0. Для дополнительного подтверждения величин плотности сетки исследованных эластомеров все исследованные образцы набухали до

равновесия в двух растворителях. При этом в одном из растворителей набухание проводилось и для образцов после механических испытаний, что было необходимо для подтверждения постоянства плотности сетки после механических испытаний.

По величине равновесного набухания рассчитывали величину эффективной плотности сетки с использованием уравнения Флори–Ренера. При этом использовали величины параметра Хаггинса  $\chi$ , полученные при сопоставлении данных равновесного набухания эластомеров, не содержащих жестких блоков, и данных по модулю упругости соответствующих набухших образцов. Полученные данные по величине  $N_e$  исследованных полимеров, полученные в различных растворителях, весьма близки друг к другу (табл.1–4), что свидетельствует не только об отсутствии деградации сетки в избранных растворителях, но и об отсутствии заметной концентрационной зависимости параметра  $\chi$  в исследованных системах полимер–растворитель.

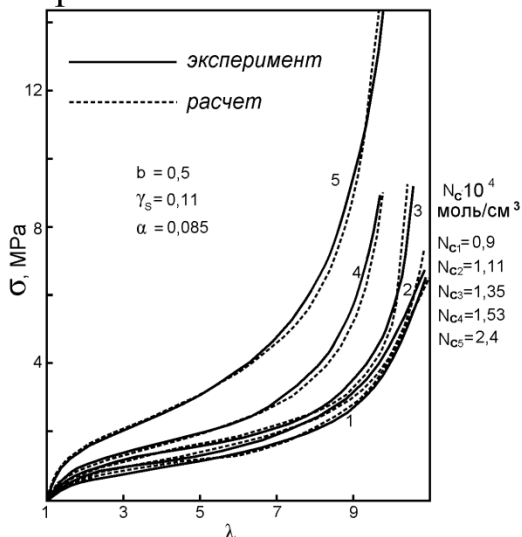


Рис.1. Графики  $\sigma = f(\lambda)$  для образцов БТЛ

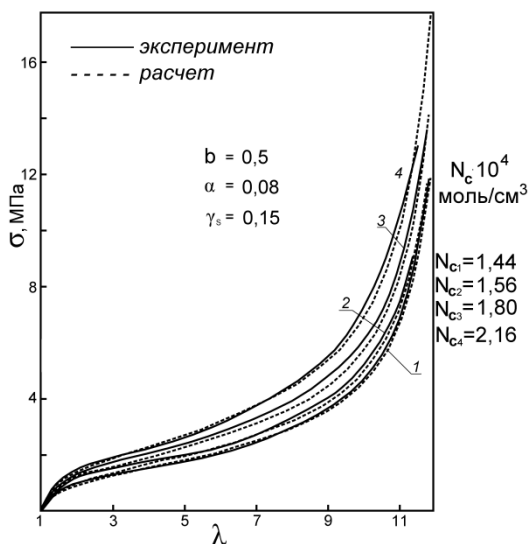


Рис.2. Графики  $\sigma = f(\lambda)$  для образцов ПБЛ

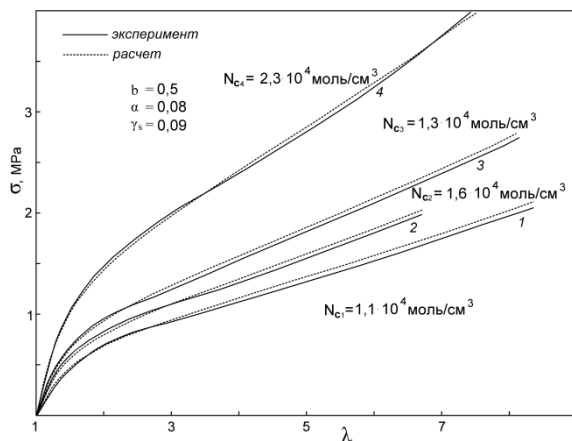


Рис.3 Графики  $\sigma = f(\lambda)$  для образцов ГДЛ

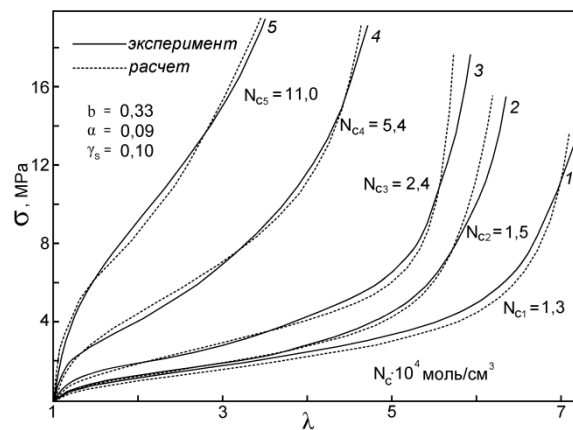


Рис.4 Графики  $\sigma = f(\lambda)$  для образцов ПФЛ

Отсутствие заметного изменения величины равновесного набухания эластомеров после механических испытаний подтверждает постоянство плотности сетки в данных условиях. Как показано на рис. 1-4, совпадение экспериментальных кривых и зависимостей, рассчитанных по уравнению (8), достаточно удовлетворительное, что позволяет сделать вывод о безусловной применимости соответствующего подхода для сегментированных эластомеров. На наш взгляд, полученные результаты являются правомерным итогом, отражающим соответствие структуры рассматриваемых объектов условиям существования высокоэластичного состояния.

*Работа была выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 13-03-00101)*

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Prisacariu C. Polyurethane elastomers from morphology to mechanical aspects. Wien; New York, 2011.
2. Thomson T. Polyurethanes as specialty chemicals: principles and applications, CRC Press: Boca Raton, 2005.
3. Oprea S. // Advances in Polymer Technology. 2009. V. 28. P. 165.
4. Hadjichristidis N., Pispas S., Floudas G. Block copolymers: synthetic strategies, physical properties, and applications. John Wiley & Sons, Hoboken, 2003.
5. Lodge T.P. // Macromol. Chem. Phys. 2003. V. 204. P. 265.
6. Laity P.R., Taylor J.E., Wong S.S., Khunkamchoo P., Cable M., Andrews G.T., Johnson A. F., Cameron R. E. // J. Appl. Polym. Sci. 2006. V. 100. P. 779.
7. Krol P., Pilch-Pitera B. // J. Appl. Polym. Sci. 2007. V. 104. P. 1464.
8. Tereshatov V.V., Tereshatova E.N., Volkova E.R. // Polym. Sci. 1995. V. 37 A. P. 1157.
9. Tereshatov V.V. // Polym. Sci. A. 1995. V. 37. P. 946.
10. Tereshatov V.V., Senichev V.Y. // J. Macrom. Sci. Part B: Phys. 2014. V. 53. P. 575.
11. Tereshatov V.V., Makarova M.A., Senichev V.Yu., Slobodinyuk A.I. // Coll. and Polym. Sci. 2012. V. 290. P. 641.
12. Cluff E.F., Gladding E.K., Pariser R. // J. Polym. Sci. 1960. V. 45. P. 341.

УДК 541.6:539.4

М.А. Макарова, В.В. Терешатов, Ж.А. Внутских, В.Ю. Сеничев,  
Е.Р. Волкова, А.И. Слободинюк, Д.М. Кисельков

ИТХ УрО РАН, г. Пермь

## ПЛАСТИФИЦИРОВАННЫЕ ПОЛИУРЕТАНОВЫЕ ЭЛАСТОМЕРЫ ДЛЯ ЭКСТРОЕМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ АРКТИКИ

*Разработаны микрогетерогенные пластифицированные полиуретаны с температурой структурного стеклования от минус 82 до минус 100 °С. Показано, что в условиях механического нагружения такие материалы работоспособны до минус 60...70 °С.*

Благодаря большому набору компонентов для синтеза – олигодиолов, диизоцианатов, низкомолекулярных диолов и диаминов в качестве удлинителей цепи – широкое применение в различных областях промышленности находят полиуретаны и композиты на их основе [1–6]. Новые представления о пластификации микрогетерогенных полиуретановых эластомеров [7] создают потенциальную возможность построения полимерных систем, работоспособных в экстремальных условиях Арктики.

Особенности климата Арктики предъявляют повышенные требования к работоспособности полимерных материалов. Прежде всего это относится к нижнему температурному пределу их эксплуатации. Минимальная температура в наиболее холодном месяце – январе – может достигать минус 60°С, а некоторых случаях до –70 °С.

В настоящее время получены уплотнительные резины на основе пластифицированных каучуков и ультрадисперсных наполнителей для техники Севера, устойчиво работающие при температуре минус 40 °С, что явно недостаточно в условиях Арктики. Невысокая прочность указанных композитов также ограничивает их применение [8].

Следует отметить, что с учетом ширины температурного интервала стеклования эластомеров до 20...25°С и влияния механического нагружения на температуру стеклования полимерной матрицы, для обеспечения работоспособности эластичных изделий необходима низкая температура стеклования полимерной матрицы.

Целью настоящей работы являлось формирование микрогетерогенных сегментированных полиуретанов с температурой структурного стеклования гибкой фазы  $T_g^s$  до минус 82...минус 100°С, работоспособных при температурах до минус 60 – минус 70 °С.

Для выявления структурных факторов, определяющих температуру стеклования полиуретановых материалов, методом ДСК определены значения температуры структурного стеклования  $T_g$  олигодиолов,

используемых для получения уретансодержащих эластомеров (УСЭ). Из данных табл. 1, видно, что сложный полиэфир Пб-БА (сополимер 1,4-бутандиола, этиленгликоля и себаценовой кислоты) имеет наибольшую температуру стеклования  $T_g = -58$  °С. Температура стеклования олигобутадиеنديола  $-77$  °С, несколько больше температура стеклования олигопропиленоксиддиолов – Лапролов ( $T_g = -72$  °С). Наименьшую температуру стеклования имеет олиготетраметиленоксиддиол (полифурит) минус  $90$  °С.

Таблица 1. Значения температуры структурного стеклования исходных олигомеров и УСЭ на их основе

<b>Олигодиолаы</b>	$T_g$ , °С
Олигопропиленоксиддиол: Лапрол 1052 ( $MM = 1000$ ), Лапрол 2102 ( $MM = 2000$ )	$-72$ $-71$
Олиготетраметиленоксиддиол: полифурит ( $MM = 1000; 1400; 2000$ )	$-90$
Олигобутадиеنديол СКД-ГТР«А» ( $MM = 2000$ )	$-77$
Сложный полиэфир Пб-БА ( $MM = 2000$ )	$-58$
<b>Полиуретанмочевины</b>	
на основе Лапрола 1052	$-10$
на основе Лапрола 2102	$-45$
на основе СКД-ГТР«А»	$-75$
на основе полифурита ( $MM = 1000$ )	$-50$
на основе полифурита ( $MM = 1400$ )	$-68$
на основе полифурита ( $MM = 2000$ )	$-72$

Вследствие различия в полярности гибких и жестких сегментов (блоков) для сегментированных полиуретанов (СПУ) и полиуретанмочевин (СПУМ) характерно микрофазовое разделение с образованием нанодисперсной жесткой фазы – доменов жестких блоков. Растворение части уретановых или уретанмочевинных блоков – доноров протонов – способствует повышению температуры стеклования гибкой фазы  $T_g^s$  УСЭ. Смешиваемость гибких и жестких сегментов зависит от полярности и молекулярной массы гибких блоков, что отчетливо видно из табл. 1. Значение  $T_g^s$  гибкой фазы полибутадиенуретанмочевины –  $75$ °С с неполярными гибкими сегментами мало отличается от температуры стеклования олигобутадиеنديола. При одинаковой молекулярной массе политетраметиленоксидных гибких блоков  $T_g^s = -72$  °С.

На основании полученных данных в качестве объектов исследования для построения морозостойких УСЭ выбраны полимерные системы с политетраметиленоксидными (полифуритными) и полибутадиеновыми гибкими сегментами.

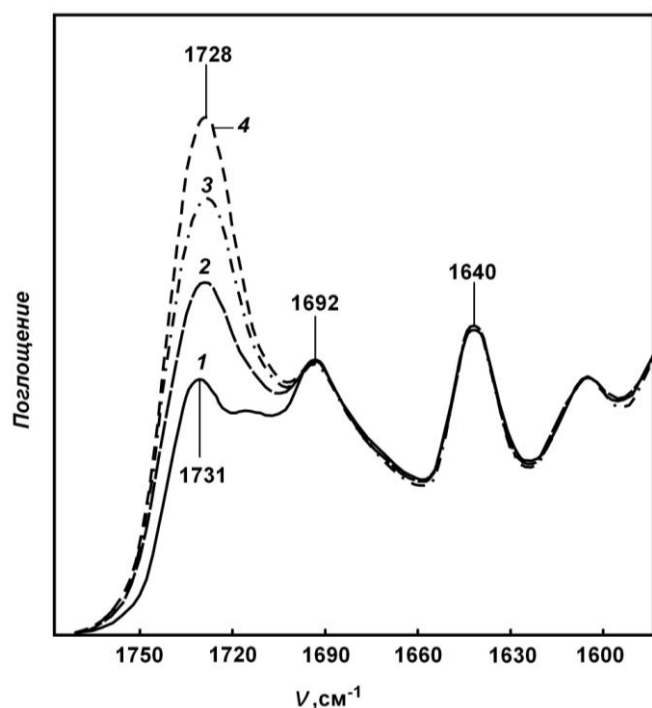


Рис. 1. ИК спектр политетраметиленоксидуретанмочевины с различным содержанием ДЭГС: 0 (1), 10 % (2), 20 % (3) и 25 % (4)

Для создания морозостойких гетерогенных УСЭ использованы новые представления о пластификации данного класса блоксополимеров, развиваемых авторами проекта [7; 9]. В соответствии с этими представлениями можно выделить три типа пластификаторов: жидкости – растворители жестких блоков, способствующие повышению  $T_g^s$ ; жидкости – «осадители» жестких блоков и соединения, практически не влияющие на микрофазовое разделение в полимере. Последний тип пластификаторов при низкой их температуре стеклования достаточно эффективен для снижения температуры  $T_g^s$  выбранных нами гетерогенных УСЭ с высокой степенью микрофазового разделения жестких блоков и полибутадиеновых или политетраметиленоксидных сегментов (использование «осадителей» жестких блоков для таких систем проблематично). В качестве такого пластификатора был взят ди(2-этилгексил)себацат (ДЭГС) с температурой стеклования  $-107^\circ\text{C}$ , который не оказывает отрицательного влияния на микрофазовое разделение в УСЭ [10]. Это видно на примере политетраметиленоксидуретанмочевины с различным содержанием ДЭГС. Из ИК спектров образцов такого эластомера в области карбонильного поглощения (спектры нормированы по полосе при  $1600\text{ cm}^{-1}$ ) следует, что степень микрофазового разделения при введении пластификатора в материал практически не изменяется (Рис. 1). Интенсивность полосы при  $1640\text{ cm}^{-1}$  поглощения карбонила самоассоциатов мочевиновых групп, локализованных в жесткой фазе [10; 11], практически не изменяется при повышении концентрации ДЭГС в эластомере.

Для создания морозостойких гетерогенных УСЭ использованы новые представления о пластификации данного класса блоксополимеров, развиваемых авторами проекта [7; 9]. В соответствии с этими представлениями можно выделить три типа пластификаторов: жидкости – растворители жестких блоков, способствующие повышению  $T_g^s$ ; жидкости – «осадители» жестких блоков и соединения, практически не влияющие на микрофазовое разделение в полимере. Последний тип пластификаторов при низкой их температуре стеклования достаточно эффективен для

В табл. 2 приведены значения физико-механических характеристик и температуры структурного стеклования пластифицированной полибутадииенуретанмочевины СПБУМ и пластифицированного политетраметиленоксидуретана СПУ ( $M \approx 2000$ ) с уретановыми жесткими блоками, образующимися в результате реакции диизоцианата и 1,4-бутандиола.

Определяли условную прочность при растяжении  $\sigma_k$  (максимальное напряжение, рассчитанное на начальное сечение образца), относительную критическую деформацию  $\epsilon_k$  и условный (секущий) модуль упругости  $E_{100}$  при деформации 100% (рассчитанный на начальное сечение образца) на универсальной испытательной машине «INSTRON 3365» при скорости растяжения  $0,28 \text{ с}^{-1}$ .

Таблица 2. Физико-механические характеристики и температура структурного стеклования  $T_g^s$  гибкой фазы пластифицированных гетерогенных УСЭ

Материал	$T_g^s, \text{ }^\circ\text{C}$	$\sigma_k, \text{ МПа}$		$\epsilon_k, \%$		$E_{100}, \text{ МПа}$	
		25° С	-60 (- 70)°С	25° С	-60(- 70)°С	25° С	-60 (- 70)°С
СПБУМ+15%ДЭГ С	-83	11,5	22,4	508	409	6,8	15,3
СПБУМ+20%ДЭГ С	-86	10,4	21,6	526	456	5,9	14,8
СПУ	-70	26,3	-	552	-	2,7	-
СПУ + 15%ДЭГС	-82	27,5	50,7	620	412	2,5	15,7
СПУ + 20%ДЭГС	-85	26,0	46,3	634	417	2,4	14,9
СПУ + 25%ДЭГС	-89	24,1	39,2	667	437	2,4	15,0
СПУ + 35%ДЭГС	-96	21,5	40,8 (35,8)	702	503 (452)	1,6	13,1(20,4)
СПУ + 40%ДЭГС	- 100	16,4	(32,0)	740	(463)	1,8	(16,1)

Анализ полученных данных показывает, что все варианты предложенных пластифицированных связующих обеспечивают температуру структурного стеклования полимерной матрицы не выше минус  $82^\circ\text{C}$ . Следует, однако, отметить, что пластифицированная полибутадииенуретанмочевина существенно уступает по прочности политетраметиленоксидуретанмочевине с тем же количеством пластификатора. Лучшее сочетание морозостойкости и физико-механических свойств достигается при пластификации СПУ. Получены образцы СПУ с температурой структурного стеклования до минус  $100^\circ\text{C}$ . Важно подчеркнуть, что при низкой температуре стеклования новый материал с 35% и 40% ДЭГС более чем в 2 раза превосходит по прочности существующие аналоги на основе полипропиленоксидного каучука при большей морозостойкости [8].

Таким образом, пластифицированные ДЭГС–полиуретаны с политетраметиленоксидными гибкими сегментами являются перспективными материалами для экстремальных условий Арктики.

*Исследования выполнены при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках проекта 15-03-02221\_а.*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Petrovic Z. S., Ferguson J. Polyurethane elastomers // J. Prog. Polym. Sci. 1991. V. 16. P.695.
2. Randall D., Lee S. The polyurethanes book. New York: Wiley, 2003. 494p.
3. Prisacariu C. Polyurethane Elastomers. From Morphology to Mechanical Aspects. New-York: SpringerWien, 2011. 255 p
4. Терешатов В.В., Внутских Ж.А., Макарова М.А. // Журнал прикладной химии. 2010. Т. 83, вып. 8. С.1246
5. Волкова Е.Р., Терешатов В.В., Внутских Ж.А. // Журнал прикладной химии. 2010. Т. 83, вып. 8. С. 1266.
6. 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.
7. Терешатов В.В., Макарова М.А, Терешатова Э.Н. // Высокомолек. соед. 2004. Т. 46А, № 12. С. 2019–2027.
8. Портнягина В.В. Разработка уплотнительных резин на основе морозостойких каучуков и ультрадисперсных наполнителей для Севера: автореф. дис. ... канд. хим. наук. М. 2010.
9. Handbook of Plasticizers / Georg Wypych / editor/ Toronto, 2012. 748 p.
10. Tereshatov V.V., Makarova M.A., Senichev V.Yu. and Slobodinyuk A.I. // Colloid and Polymer Science. 2012. V. 290, Issue 7. P. 641.
11. Терешатов В.В., Терешатова Э.Н., Макарова М.А., Терешатов С.В. // Высокомолек. соед. 2002. Т.44А, № 3. С. 443.



Е.Р. Волкова, В.В. Терешатов, М.А. Макарова, А.И. Слободинюк

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

## ВЛИЯНИЕ ТРИБУТИЛФОСФАТА И ЕГО КОМПЛЕКСА С ДИХЛОРИДОМ ЦИНКА НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ПОЛИУРЕТАНОВ

*Синтезированы полиуретановые композиции на основе смеси гидроксилсодержащих олигомеров и полиизоцианата в присутствии трибутилфосфата и дихлоридного комплекса цинка. Исследованы реологические свойства и структура полиуретанов методами ДСК и КР-спектроскопии.*

Одним из наиболее простых способов изменения свойств полиуретановых композитов без изменения состава полимерной матрицы является их модификация. В качестве модификаторов полиуретанов (ПУ) традиционно используются микро- и нанонаполнители, пластификаторы, комплексные соединения. В работах [1–4] рассмотрены наполнители, которые способны не только улучшать физико-механические свойства готового материала, но и ускорять реакцию уретанообразования, а следовательно, и процесс отверждения полиуретановых композитов при температуре  $25 \pm 2$  °С. Пластификаторы, как правило, используют для улучшения реологических свойств неотвержденных полимерных композиций (вязкость и жизнеспособность) с целью оптимизации технологического процесса [5; 6].

На этапе подбора каталитической системы при формировании быстроотверждающегося при комнатной температуре ПУ на основе гидроксилсодержащих олигомеров и изоцианата [7] был синтезирован комплекс трибутилфосфата (ТБФ) с хлоридом цинка ( $\text{ZnCl}_2$ )  $[(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_3\text{P}=\text{O}]_2\text{ZnCl}_2$  и исследовано его влияние на кинетику взаимодействия индивидуальных олигополиолов и фенилизотиоцианата [8]. В процессе исследования каталитической активности комплекса возник вопрос, а не играет ли роль катализатора собственно чистый ТБФ. В связи с этим было исследовано влияние как самого ТБФ, так и его комплекса на структуру и реологические свойства быстроотверждающихся ПУ низкотемпературного отверждения.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве полимерной матрицы исследуемых ПУ была выбрана система на основе олигомерной смеси «Лапрол 402 ( $M = 420$ ,  $f = 2$ ) :

Лапрол 373 ( $M = 370, f = 3$ ) : Лапрамол 294 ( $M = 290, f = 4$ )», взятых в мольном соотношении 0.4 : 0.4 : 0.2 и полиизоцианата (ПИЦ).

Количество реагентов в системе рассчитывали исходя из эквимольного соотношения NCO и OH-групп. Образцы ПУ синтезировали одностадийно при температуре  $25 \pm 0.5$  °С без модификатора (ПУ-1), в присутствии ТБФ  $(C_4H_9O)_3P=O$  (ПУ-2) и комплекса  $[(C_4H_9O)_3P=O]_2ZnCl_2$  (ПУ-3) в течение 2 мин, отверждали при комнатной температуре. Содержание ТБФ и комплекса в реакционной смеси составляло 0.5 мас. %.

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

Спектры комбинационного рассеяния (КР) записывали на многофункциональном спектрометре комбинационного рассеяния света SENTERRA (Bruker, Германия), возбуждение – линией 785 нм полупроводникового лазера.

Вязкость  $\eta$  и жизнеспособность полимерной композиции определяли на ротационном вискозиметре «RHEOTEST 2.1» (Германия) при температуре  $25 \pm 0.5$  °С и скорости сдвига  $180$  с<sup>-1</sup>. Константу скорости реакции  $k$  определяли по коэффициенту наклона начального участка реологической кривой, построенной в координатах ( $t; \ln \eta$ ). За время жизнеспособности принято время достижения динамической вязкости композиции  $100$  Па·с.

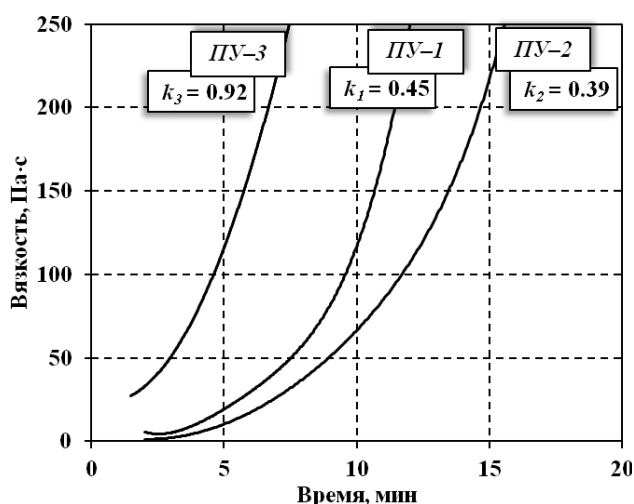


Рис. 1. Зависимость вязкости от времени отверждения полиуретановых композиций

Результаты исследования реокинетики формирования полиуретановых композитов представлены на рис. 1. Видно, что вязкость композиции ПУ-2, содержащей в своем составе ТБФ, ниже вязкости композиций ПУ-1 и ПУ-3 на протяжении всего времени испытаний. Время жизнеспособности для реакционной массы ПУ-2 составило 12 мин, в то время как для ПУ-1 и ПУ-3 – 9.5 и 4.5 мин соответственно. Расчетные значения константы скорости реакции, определенные по реологическим кривым, составили 0.39, 0.45 и 0.92 для систем ПУ-2, ПУ-1 и ПУ-3.

Таким образом, в рассматриваемых композициях ТБФ ведет себя

подобно пластификатору, понижая вязкость и увеличивая живучесть реакционной смеси, а его комплекс  $[(C_4H_9O)_3P=O]_2ZnCl_2$ , выступает в качестве катализатора, ускоряя процесс гелеобразования в 2 раза.

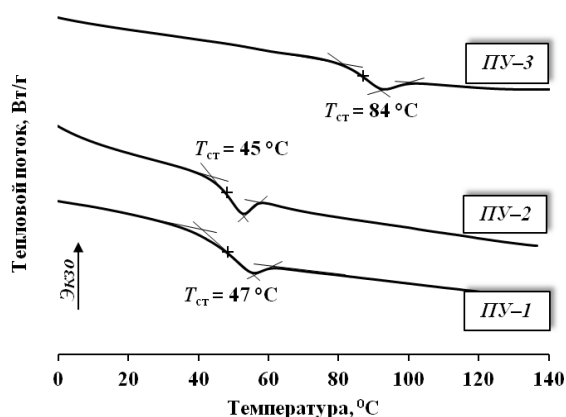


Рис. 2. Кривые ДСК полиуретановых композитов

изоцианатов существенное влияние оказывает скорость взаимодействия ОН-групп олигомера и NCO-групп отвердителя [9]. При высоких скоростях взаимодействия исключаются или минимизируются реакции взаимодействия NCO-групп ПИЦ с ОН-группами воды или влаги воздуха, в результате которого выделяется  $CO_2$  и повышается дефектность материала. В результате того, что некоторые NCO-группы изоцианата расходятся на «побочные» реакции, часть ОН-групп олигомера остается несвязанной, образуется меньше жестких уретановых сегментов, что в конечном итоге сказывается на структуре жесткого ПУ и его температуре стеклования.

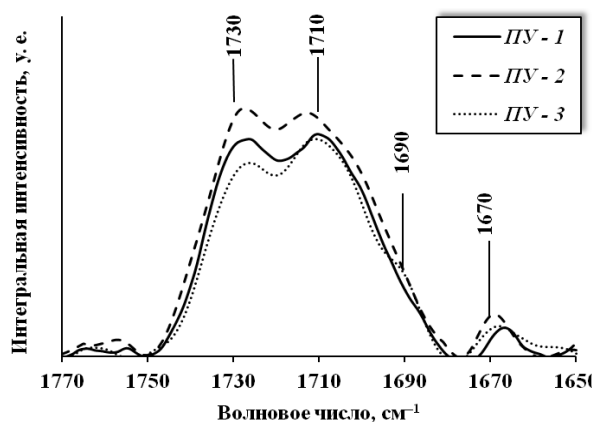


Рис. 3. КР-спектры полиуретановых композитов

связью с кислородом полиэфира по NH-группам (карбонил в водородных связях не участвует) [10]. Из рис. 3 видно, что спектры исследуемых ПУ отличаются соотношением интенсивностей двух карбонильных пиков  $1730$  и  $1710$   $cm^{-1}$ , которые характеризуют степень

На рис. 2 приведены ДСК-кривые полиуретановых образцов. Видно, что присутствие ТБФ в составе композиции ПУ-2 приводит к незначительному понижению  $T_{ст}$  готового материала, в то время как  $T_{ст}$  ПУ-3, синтезированного в присутствии  $[(C_4H_9O)_3P=O]_2ZnCl_2$ , в 1.8 раза выше  $T_{ст}$  немодифицированного полимера ПУ-1. Это объясняется тем, что на формирование ПУ на основе гидроксилсодержащих олигомеров и

На рис. 3 представлены КР-спектры исследуемых ПУ в области валентных колебаний C=O (Амид I),  $1690-1750$   $cm^{-1}$ . Структуру водородных связей анализировали по полосам  $1709-1712$   $cm^{-1}$  и  $1728-1730$   $cm^{-1}$ , относящимся соответственно к самоассоциированным уретановым группам (водородная связь реализуется в виде самоассоциатов) и уретановым группам, связанным водородной

участия карбонил в водородных связях или степень упорядоченности жестких сегментов [11]. Так, интегральная интенсивность «связанных» водородной связью уретановых групп (пик  $1710\text{ см}^{-1}$ ) материала ПУ–3 превышает интенсивность «свободных» уретановых групп (пик  $1730\text{ см}^{-1}$ ). Для материала ПУ–2 характерно обратное соотношение этих интенсивностей. Смещение максимума полосы  $1710$  до  $1714\text{ см}^{-1}$  образца ПУ–2 следует отнести к образованию уретановых групп, включенных в менее прочные водородные связи.

Учитывая вышеизложенное, можно сделать вывод, что полиуретановый композит, полученный в присутствии  $[(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_3\text{P}=\text{O}]_2\text{ZnCl}_2$  (ПУ–3), характеризуется высокой скоростью отверждения реакционной массы и отличается повышенным содержанием жестких уретановых сегментов, способных к образованию сильных водородных связей между собой и кислородом простого полиэфира. Увеличение концентрации водородных связей и усиление межмолекулярного взаимодействия, как известно, приводит к формированию полиуретанов с более регулярной структурой, чем объясняется повышение в 1.8 раза температуры стеклования ПУ, полученного в присутствии  $[(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_3\text{P}=\text{O}]_2\text{ZnCl}_2$ , по сравнению с исходным немодифицированным материалом.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 14–03–00051).*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gao X., Zhu Y., Zhao X., Wang Z., An D., Ma Y., Guan S., Du Y., Zhou B. // Applied Surface Science. 2011. V. 257. P. 4719.
2. Melissa A. Ver Meer, Balaji Narasimhan, Brent H. Shanks, Surya K. Mallapragada // Applied materials & Interfaces. 2010. V. 2, № 1. P. 41.
3. Волкова Е.Р., Кондрашова Н.Б., Терешатов В.В., Вальцифер В.А. // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2011. № 7. С. 21.
4. Волкова Е.Р., Кондрашова Н.Б., Карманов В.И., Терешатов В.В. // Перспективные материалы. 2013. № 10. С. 5.
5. Волкова Е.Р., Терешатов В.В., Макарова М.А., Ламзина И.С. // Пластические массы. 2009. № 8. С. 38.
6. Волкова Е.Р., Терешатов В.В. // Пластические массы. 2009. № 5. С. 39.
7. Волкова Е.Р., Терешатов В.В., Внутских Ж.А. // Журнал прикладной химии. 2010. Т. 83, № 8. С. 1266.
8. Волкова Е.Р., Карманов В.И., Терешатов В.В. // Журнал прикладной спектроскопии. 2013. Т. 80, №4. С. 519.
9. Волкова Е.Р., Терешатов В.В., Карманов В.И. // Журнал прикладной химии. 2011. Т. 84. № 8. С.1350.
10. Zharkov V.V., Strikovskiy A.G., Verteletskaya T.E. // Polymer. 1993. V. 34, Iss. 5. P. 938.
11. Ватулёв В.Н., Лаптий С.В., Керча Ю.Ю. Инфракрасные спектры и структура полиуретанов. Киев: Наук. думка, 1987.

Д. В. Соломатин, О. П. Кузнецова, У. Г. Зверева, Э. В. Прут

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук», г. Москва

## МЕХАНИЧЕСКИЕ И РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ИЗОТАКТИЧЕСКОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА И РЕЗИНОВОГО ПОРОШКА

*Было изучено влияние резинового порошка (РП) на основе этилен-пропилен-диенового каучука (СКЭПТ) с различным содержанием парафинового масла и плотностью сшивок, полученного методом высокотемпературной сдвиговой деформации (ВТСД), на реологические и механические свойства композиций изотактический полипропилен (ПП)–резиновый порошок. Определены значения плотностей сшивок и механических характеристик (модуль упругости, предел прочности, удлинение при разрыве) композиций ПП-РП в зависимости от плотности сшивок РП и содержания масла в каучуке. Найдено, что введение РП в ПП при определенном содержании приводит к улучшению реологических свойств двойных смесей.*

Значительное загрязнение окружающей среды отходами полимерных материалов происходит вследствие постоянного увеличения ассортимента и количества изделий из них. Анализ отечественного и зарубежного опыта переработки и утилизации показал, что на сегодняшний день наиболее перспективным методом утилизации отходов резиновой промышленности является измельчение методом высокотемпературной сдвиговой деформации (ВТСД) с целью получения резиновых порошков (РП) различной дисперсности и их дальнейшим использованием в качестве добавки или основного компонента при получении смесевых полимерных композиций. Перспективными материалами являются композиции, которые представляют исключительный интерес как при использовании резиновых отходов, позволяющих в значительной степени реализовать ценные свойства эластомеров, так и изучении нового класса композиционных материалов, находящихся на границе между дисперсно-наполненными термопластами, ударопрочными полимерами и динамическими термопластичными эластомерами [1].

Поскольку изношенные РТИ и шины являются сложным композитом, состоящим из нескольких типов каучуков, технического углерода и разных наполнителей, что затрудняет анализ экспериментальных результатов, то в данной работе были использованы охарактеризованные каучуки – тройные этилен-пропилен-диеновые эластомеры (СКЭПТ) с различным содержанием парафинового масла для получения РП с определенной структурой и плотностью сшивок.

В работе использовали полипропилен (ПП) марки 210310–16 (Россия) и следующие этилен-пропилен-диеновые эластомеры фирмы «Polimeri Europa» (Италия): Dutral TER 4044 (СКЭПТ 4044) с содержанием пропиленовых звеньев 35%; Dutral TER 4334 (СКЭПТ 4334) с содержанием пропиленовых звеньев 27% и парафинового масла 30%; Dutral TER 4535 (СКЭПТ 4535) с содержанием пропиленовых звеньев 32% и парафинового масла 50%. Диеновым компонентом в каучуке являлся 5-этилиден-2-норборнен в количестве 3–5%. Вулканизацию СКЭПТ проводили с помощью сероускорительной вулканизирующей системы (ВС).

Характеристики полученных вулканизатов СКЭПТ и процесс их измельчение подробно описаны в [2–7].

Композиции на основе ПП–РП при содержании РП от 5 до 30 мас. ч. получали в смесителе закрытого типа «Plastograph® EC» (Brabender®, Germany) при 190°C в течение 10 мин и скорости вращения ротора 100 об/мин. Далее эти смеси были отпрессованы на лабораторном прессе «Carver CH 4386.4010» (Carver Inc, США) в течение 10 мин при температуре 190°C и давлении 10 МПа.

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 «Instron-1122» (Instron, США) при комнатной температуре и скорости перемещения верхнего траверса 50 мм/мин. Напряжение рассчитывали на начальное сечение.

Реологические измерения проводили в режиме постоянной нагрузки при 190°C на капиллярном вискозиметре ИИРТ-5 (Россия). При течении образцов через капилляр с отношением его длины  $L$  к диаметру  $D$ , равное 16, были получены зависимости эффективной сдвиговой вязкости  $\eta$ .

Механические свойства композиций ПП–РП были исследованы при содержании РП в диапазоне от 5 до 30 мас. ч. На рис. 1 приведены значения модуля упругости  $E$ , прочности  $\sigma_p$  и относительного удлинения при разрыве  $\varepsilon_p$  для композиций на основе ПП–РП 4044, ПП–РП 4535 с различным содержанием РП. Аналогичные зависимости наблюдали и для композиций на основе ПП–РП 4334. Как видно из рис. 1, независимо от количества парафинового масла и плотности сшивок РП  $E$ ,  $\sigma_p$  и  $\varepsilon_p$  резко падают при введении небольшого количества РП (до 5–10 мас. ч.). При дальнейшем увеличении содержания наполнителя происходит линейное уменьшение  $E$ ,  $\sigma_p$  и  $\varepsilon_p$ . Такое изменение характера зависимости механических параметров от содержания РП в композиции при 5–10 мас. ч., по-видимому, связано со сменой механизма деформирования

дисперсно-наполненной композиции.

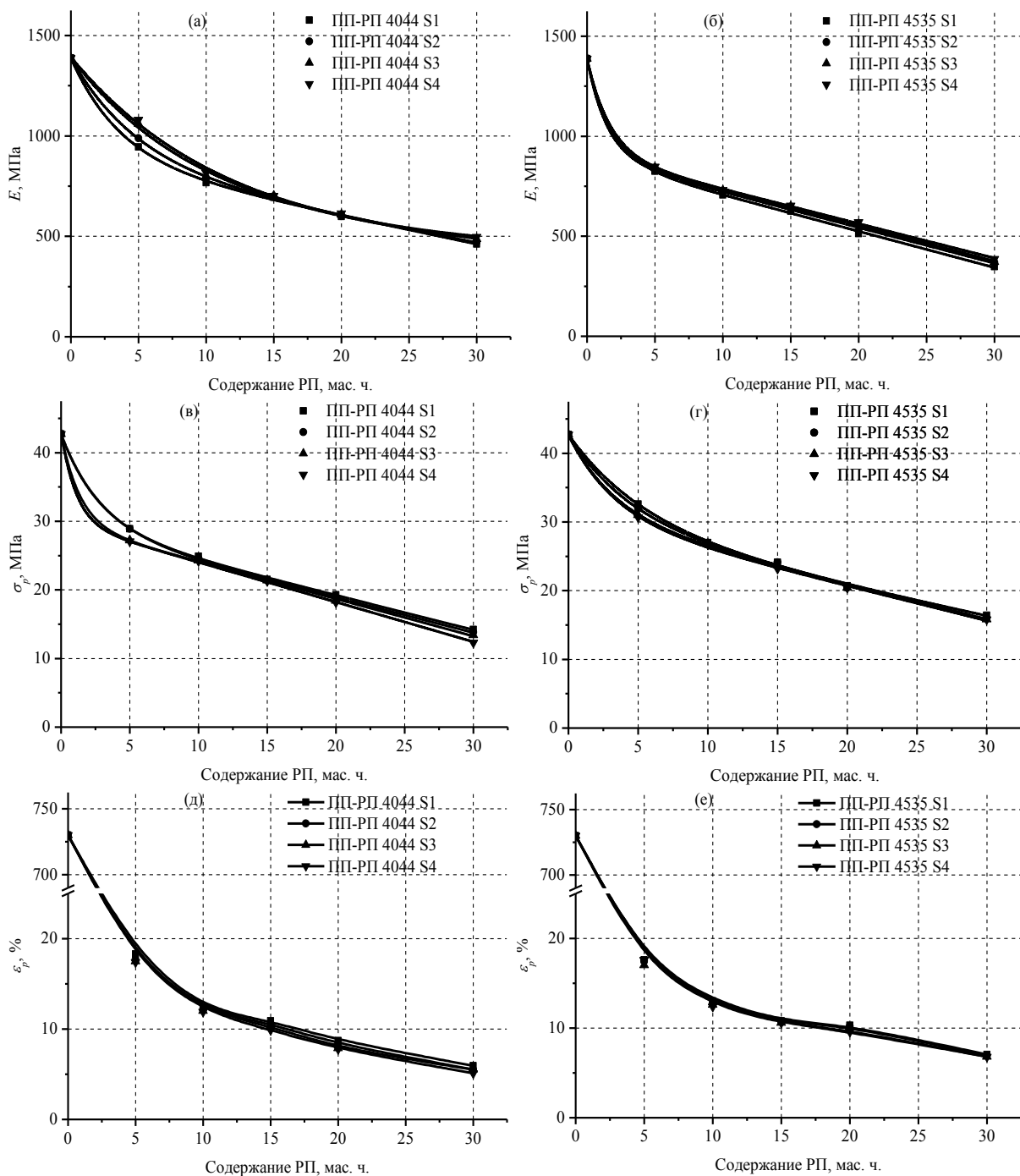


Рис. 1. Зависимости модуля упругости  $E$  (а, б), предела прочности  $\sigma_p$  (в, г) и удлинения при разрыве  $\epsilon_p$  (д, е) от содержания РП для композиций ПП–РП 4044 (а, в, д), ПП–РП 4535 (б, г, е).

Из литературных данных известно, что с увеличением содержания эластичного наполнителя происходит изменение вида диаграмм растяжения [8]. Так, для диаграммы растяжения ПП характерно наличие зуба текучести с образованием шейки, которая в дальнейшем распространяется по всему образцу. При введении в ПП до 10 мас. ч. РП диаграмма растяжения композиции аналогична диаграмме растяжения ненаполненного ПП, т.е. на диаграмме также имеется характерный зуб

текучести и соответственно деформирование образца композиции протекает с образованием и распространением шейки. При содержании РП 10 мас. ч. разрушение образца происходит в момент образования шейки, а дальнейшее увеличение содержания эластичного наполнителя в композиции приводит к исчезновению зуба текучести на диаграмме растяжения, что соответствует однородному деформированию образца.

Следовательно, в зависимости от концентрации эластичного наполнителя наблюдаются различные механизмы деформирования и разрушения композиции: пластический – образование и рост шейки при концентрации наполнителя до 5-10 мас. ч. и квазихрупкий – разрушению до образования шейки при концентрации наполнителя более 10 мас. ч.

Помимо модуля упругости, прочности и относительного удлинения при разрыве важной эксплуатационной характеристикой является твердость. На рис. 2 представлена зависимость твердости по Шору для композиций ПП-РП 4044 (а), ПП-РП 4535 (б) от содержания РП с различной плотностью сшивок и количеством парафинового масла.

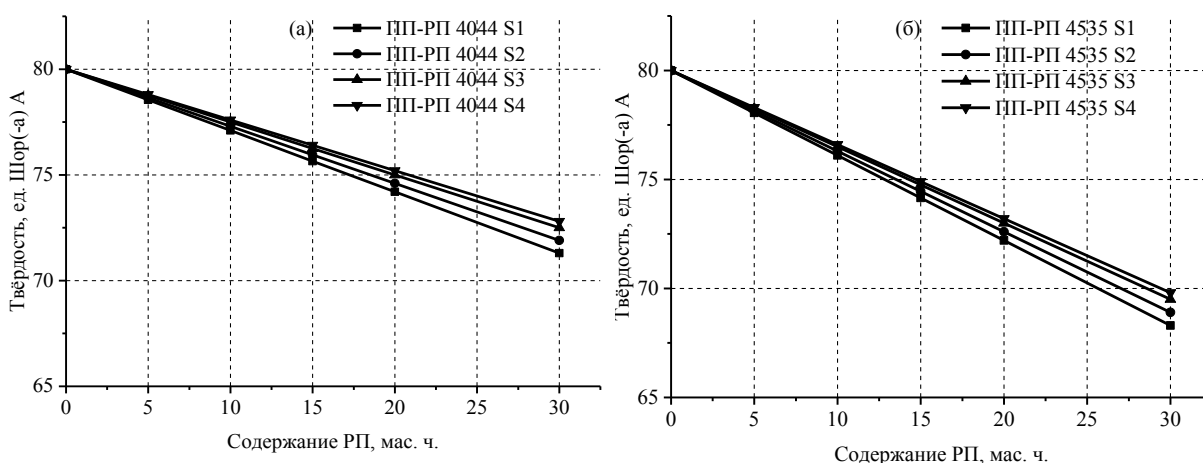


Рис. 2. Зависимость твердости от содержания РП для композиций ПП-РП 4044 (а), ПП-РП 4334 (б), ПП-РП 4535 (в) с различной плотностью сшивок РП.

Видно, что независимо от плотности сшивок и содержания парафинового масла в РП твердость наполненных композиций уменьшается с ростом количества эластичного наполнителя до 10 мас. ч. При дальнейшем увеличении содержания РП наблюдается влияние плотности его сшивок и концентрации парафинового масла, и кривые не совпадают.

Реологические свойства наполненных композиций имеют большое значение при выборе условий их переработки в изделия. На рис. 3 представлены зависимости эффективной сдвиговой вязкости  $\eta$  от напряжения сдвига  $\tau$  для композиций, содержащих РП с разной плотностью сшивок и концентрацией парафинового масла.

Увеличение плотности сшивок и уменьшение количества



парафинового масла в РП приводит при одном и том же напряжении сдвига к некоторому росту абсолютных значений вязкости для композиций. С ростом содержания РП при одном и том же напряжении сдвига наблюдается аномальное явление: уменьшение вязкости, достигая минимума при концентрации РП 10 мас. ч. При дальнейшем повышении РП величина вязкости композиции возрастает и значение эффективной вязкости превышает  $\eta$  исходного ПП. Дальнейшее увеличение содержания РП до 20 и 30 мас. ч. приводит к монотонному росту значений вязкости.

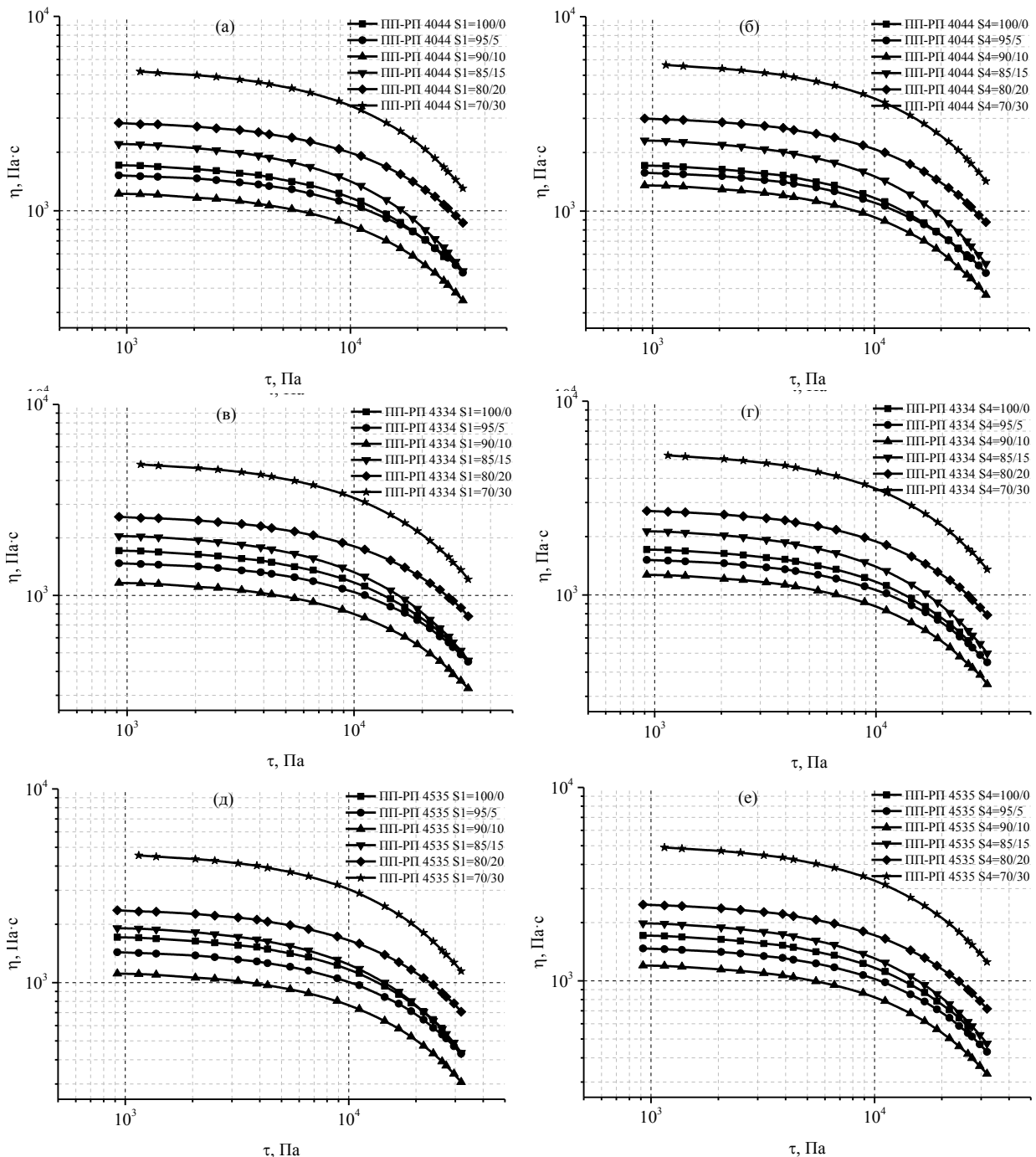


Рис. 3. Зависимости вязкости  $\eta$  от напряжения сдвига  $\tau$  для композиций на основе ПП-РП 4044 S1 (а), ПП-РП 4044 S4 (б), ПП-РП 4334 S1 (в), ПП-РП 4334 S4 (г); ПП-РП 4535 S1 (д), ПП-РП 4535 S4 (е).

Такое аномальное снижение вязкости дисперсно-наполненных композиций при степени наполнения 10 мас. ч. наблюдали и в работах [8–10]. Возникновение минимума вязкости может быть связано с образованием дополнительного свободного объема в слоях ПП на границе с частицами РП. Так, принимая во внимание строение граничного слоя, состоящего из двух подслоев с разными степенями упаковки РП, можно предположить, что наблюдаемый эффект снижения вязкости расплава под действием напряжения сдвига при течении композиции происходит преимущественно по разрыхленному слою, имеющему больший свободный объем. При концентрациях РП, при которых весь ПП может оказаться вовлеченным в граничный слой, а разрыхленные подслои соседних частиц придут в соприкосновение, вязкость расплава становится минимальной. По мере дальнейшего увеличения содержания РП вязкость расплава начинает возрастать.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (проект № 14-13-00803).*

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Karger-Kocsis J., Mészáros L., Bárány T. Ground tyre rubber (GTR) in thermoplastics, thermosets, and rubbers // *Journal of Materials Science*. 2013. Vol. 48, Issue 1. p. 1–38
2. Соломатин Д.В, Кузнецова О.П., Прут Э.В. Влияние пластификатора на процессы вулканизации этилен-пропилен-диеновых каучуков // *Физико-химия полимеров: синтез, свойства и применение*. Тверь, 2014. Вып. 20. С. 64–69.
3. Соломатин Д.В, Кузнецова О.П., Прут Э.В. Влияние пластификатора на механические свойства пресс-материалов, полученных на основе резинового порошка // *Физико-химия полимеров: синтез, свойства и применение*. Тверь, 2013. Вып. 19. С. 299–303.
4. Соломатин Д.В, Кузнецова О.П., Прут Э.В. Измельчение этилен пропилен диенового каучука методом высокотемпературной сдвиговой деформации // *Каучук и резина*. 2012. № 1. С. 11–14.
5. Соломатин Д.В, Кузнецова О.П., Прут Э.В. Влияние парафинового масла на процесс измельчения этиленпропилендиеновых каучуков // *Каучук и резина*. 2012. № 5. С. 29–33.
6. Solomatin D.V., Kuznetsova O.P., Prut E.V. The grinding of ethylene-propylene rubber by the high-temperature shear strain method // *International Polymer Science and Technology*. 2012. V. 39, No. 9. P. 19–22.
7. Prut E.V., Solomatin D.V., Kuznetsova O.P., Tkachenko L.A., Khalilov D. A. Grinding of EPDM Vulcanizates: High-Temperature Sintering of Rubber Powder // *Journal of Elastomers and Plastics*. 2013.
8. Гончарук Г. П. Резинопласты-композиционные материалы на основе полиэтилена низкой плотности и измельченных резин: дис. ... канд. хим. наук. М., 2001.
9. Prut E.V., Kuznetsova O.P., Karger-Kocsis J., Solomatin D.V. Rheological Properties of Ground Rubber Tire Filled Isotactic Polypropylenes of Different Molecular Weight Characteristics // *Journal of Reinforced Plastics and Composites*. 2012. V. 31. Issue 24. P. 74 – 87.
10. Prut E.V., Medintseva T.I., Solomatin D.V., Kuznetsova O.P. Rheological behavior of thermoplastic vulcanizates // *Macromol. Symp*. 2012. Vol. 321-322. Issue 1. P.59–63

Сусанин А.И., Сашина Е.С., Голубихин А.Ю.

ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна», г. Санкт-Петербург

## ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ НА ОСНОВЕ ИМИДАЗОЛИЙ-КАТИОНА В СМЕСЯХ С ВОДОЙ И ПОЛЯРНЫМИ ОРГАНИЧЕСКИМИ РАСТВОРИТЕЛЯМИ

*Приведены результаты экспериментального изучения электропроводности смесей хлорида и ацетата 1-бутил-3-метилимидазолия с водой и некоторыми полярными органическими растворителями при 90 °С.*

Ионные жидкости (ИЖ), состоящие из несимметричных объемных катионов и анионов, широко используются в химии и технологии, в том числе в процессах синтеза и растворения полимеров [1–9]. Их уникальные свойства обусловлены химическим строением: эти жидкости в отличие от традиционно применяемых растворителей невоспламеняемы, нелетучи, имеют низкую температуру плавления. Анионы в составе растворителя способны образовывать прочные сольватные комплексы с протонодонорными группами макромолекул труднорастворимых природных полимеров – полисахаридов и полипептидов, что объясняет их высокую растворяющую способность [10; 11]. Растворяющие целлюлозу и фиброин имидазолий-содержащие ионные жидкости, как правило, обладают значительной вязкостью, поэтому для ее уменьшения (и удешевления растворителя) целесообразно использовать бинарные смеси с другими органическими растворителями. Органические растворители и вода применяются и в процессах регенерации полимеров из растворов в ИЖ.

Несмотря на повышенный интерес и значительное количество работ, посвященных физико-химическим свойствам ИЖ на основе имидазолий-катионов и их смесям, в научной литературе мало данных о такой их фундаментальной характеристике как электропроводность. Имеются ограниченное число исследований электропроводности имидазолийсодержащих ИЖ в смесях с водой и некоторыми органическими растворителями [12–16]. В целом удельная электропроводность ионных жидкостей исследована недостаточно, данные разных авторов не всегда согласуются между собой. Несмотря на то, что ИЖ устойчивы в широком интервале температур, большинство исследователей измеряют их электропроводность при температуре, как правило, не выше 40°С. Мало данных и по электропроводности смесей ИЖ с органическими растворителями. Между тем, величины электропроводности служат показателем

подвижности ионов и процессов комплексообразования в растворах, и необходимы при проведении термодинамических расчетов протекающих в растворах процессов. Этот важный показатель позволяет судить о структуре смесей и взаимном влиянии компонентов, о подвижности ионов и процессах образования заряженных и незаряженных комплексов и ассоциатов.

Цель данного исследования сосредоточена на изучении электропроводности бинарных смесей ИЖ на основе имидазолий-катиона с водой и полярными органическими растворителями при 90 °С. В работе были исследованы хлорид и ацетат 1-бутил-3-метилимидазолия (БМИХ и БМИА, соответственно), имеющие одинаковый катион. Эти ИЖ потенциально применимы в процессах переработки природных полимеров, протекающих при температуре не менее 90 °С.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Ионные жидкости – хлорид и ацетат 1-бутил-3-метилимидазолия взяты от Aldrich; вода дистиллированная, одно- и многоатомные спирты *n*-пентанол, этиленгликоль, глицерин марки, диметилсульфоксид (ДМСО), диметилформамид (ДМФА) марки х.ч. Некоторые физико-химические свойства использованных растворителей даны в табл. 1.

Таблица 1. Вязкость и диэлектрическая проницаемость использованных растворителей при 25°С [18]

Растворитель	Диэлектрическая проницаемость, $\epsilon$	Вязкость, мПа*с
Вода	78,3 [19]	0,894
Диметилсульфоксид	45,0	2,473 (20°)
Глицерин	42,4 [19]	950
Этиленгликоль	38,7(20°) [19]	16,5
Диметилформамид	36,7	0,796
<i>n</i> -Пентанол	14,4 [19]	2,99 (30°) [19]

Для определения удельной электропроводности смесей использовался лабораторный кондуктометр КЛ-С-1 (Россия). Измерения проводили при постоянном перемешивании магнитной мешалкой, при температуре 90°С. Использовали проточную ячейку с константой 9804м<sup>-1</sup>, диапазоном измерений (0,1 ÷ 150 См/м), погрешностью не более 0,25% и наливную ячейку с константой 14,70м<sup>-1</sup>, диапазоном измерений (10<sup>-6</sup> ÷ 0.1 См/м) и погрешностью не более 1%.

Для определения вязкости ИЖ использовали ротационный вискозиметр «Brookfield» модели DV-II+PRO (момент пружины 0,0673 мН\*м) с измерительным шпинделем CP-51. Измерения проводили при температуре 90°. Точность измерения вязкости ±1,0%.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 2 и 3 приведены экспериментальные результаты изучения удельной электропроводности бинарных смесей исследуемых ИЖ с водой и полярными органическими растворителями во всем диапазоне составов при 90 °С.

Таблица 2. Удельная электропроводность  $\kappa$  (мкмСм/см) растворов БМИХ в воде, глицерине, этиленгликоле, ДМСО, ДМФА, н-пентаноле при разном содержании БМИХ в растворе  $\omega$  (мольн. %)

Вода		Глицерин		Этиленгликоль		ДМСО		ДМФА		Пентанол-1	
$\omega$	$\kappa \cdot 10^{-3}$	$\omega$	$\kappa \cdot 10^{-3}$	$\omega$	$\kappa \cdot 10^{-3}$	$\omega$	$\kappa \cdot 10^{-3}$	$\omega$	$\kappa \cdot 10^{-3}$	$\omega$	$\kappa \cdot 10^{-3}$
0	0,0284	0	0,0011	0	0,0018	0	0,0011	0	0,0009	0	0,036
0,2	22,9	0,9	0,8	1,1	5,6	1,3	0,9	2,3	10,0	2,2	1,2
0,5	52,3	3,6	3,0	3,7	15,9	3,0	15,0	4,4	14,3	6,6	2,4
1,1	102	6,4	5,3	7,9	28,7	5,3	20,0	9,3	20,5	13,1	7,7
2,0	138	11,4	9,3	13,7	39,4	9,9	25,0	15,0	24,6	18,8	9,6
4,1	193	18,8	14,3	18,9	43,8	11,5	25,8	18,5	25,7	24,9	10,8
5,4	208	28,2	17,3	20,2	43,9	12,7	26,4	21,5	26,3	32,2	11,3
6,1	211	29,7	17,7	22,5	44,8	16,0	27,0	25,4	26,4	33,4	11,4
6,8	212	32,5	18,4	23,8	44,7	18,6	27,2	29,8	26,1	37,8	11,5
7,7	213	34,2	18,8	25,9	44,3	23,1	26,7	34,0	24,9	43,6	11,3
8,1	212	36,4	19,0	28,5	43,4	25,7	26,1	38,5	23,6	54,8	10,6
9,3	209	38,9	18,5	27,7	44,1	30,0	24,8	49,0	19,9	66,8	9,2
9,6	202	41,2	18,1	31,7	42,4	35,3	22,7	64,5	14,1	75,4	8,2
10,1	203	51,4	15,6	38,9	37,4	40,0	20,8	77,9	10,0	90,0	6,4
11,2	199	64,9	11,7	45,7	31,7	50,1	17,0	87,7	7,5	95,1	5,6
13,5	184	82,8	7,6	58,3	22,0	64,7	12,1	100	5,1	100	5,1
19,4	143	91,5	6,1	75,6	12,5	80,2	8,1				
30,5	85,1	100	5,1	83,7	9,4	88,2	6,7				
48,0	36,4			100	5,1	100	5,1				
67,2	15,9										
100	5,1										

Электропроводность чистых ИЖ при данной температуре составила 5100 и 12500 мкмСм/см соответственно. Выполненные авторами [14-16] исследования электропроводности некоторых ИЖ на основе имидазолий-катиона с разными анионами показали, что в равных условиях величина удельной электропроводности определяется в основном природой катиона ИЖ. Независимо от вида аниона эта величина одного порядка. Наши результаты показывают существенное отличие электропроводности хлорида и ацетата 1-бутил-3-метилимидазолия. Хотя предполагается, что подвижность хлорид-аниона в БМИХ выше чем таковая ацетат-аниона в БМИА, но последнее соединение жидкость при комнатной температуре, а БМИХ плавится после 66°С [20]. Измеренная нами при 90°С вязкость БМИА составила

17 мПа (для сравнения, при 80 °С 22,4 мПа [21]), БМИХ 79 мПа, в результате в более вязкой жидкости подвижность ионов оказалась ниже.

Таблица 3. Удельная электропроводность  $\kappa$  (мкСм/см) растворов БМИА в воде, глицерине, этиленгликоле, ДМСО, ДМФА, н-пентаноле при разном содержании БМИХ в растворе  $\omega$  (мольн. %)

Вода		Глицерин		Этиленгликоль		ДМСО		ДМФА		Пентанол-1	
$\omega$	$\kappa \cdot 10^{-3}$	$\omega$	$\kappa \cdot 10^{-3}$	$\omega$	$\kappa \cdot 10^{-3}$	$\omega$	$\kappa \cdot 10^{-3}$	$\omega$	$\kappa \cdot 10^{-3}$	$\omega$	$\kappa \cdot 10^{-3}$
0	0,0284	0	0,0011	0	0,0018	0	0,0011	0	0,0009	0	0,036
0,2	16,5	2,0	1,6	0,2	0,5	0,6	4,1	2,0	1,6	0,2	0,5
3,4	111	5,4	3,2	1,2	4,3	2,0	8,9	5,4	3,2	1,2	4,3
3,9	115	10,5	5,4	1,7	6,0	3,3	12,1	10,5	5,4	1,7	6,0
4,7	118	16,1	7,8	3,7	11,5	4,4	14,1	16,1	7,8	3,7	11,5
5,7	120	19,8	8,8	5,9	16,1	6,5	17,0	19,8	8,8	5,9	16,1
7,0	118	23,2	9,6	7,0	18,0	8,6	19,6	23,2	9,6	7,0	18,0
8,4	117	33,3	11,5	9,4	22,0	14,3	22,7	33,3	11,5	9,4	22,0
10,1	111	41,7	12,2	12,5	24,9	20,7	24,3	41,7	12,2	12,5	24,9
11,9	105	52,6	12,2	17,4	28,2	29,3	25,2	52,6	12,2	17,4	28,2
16,9	85,3	66,2	12,0	20,4	28,6	32,6	24,9	66,2	12,0	20,4	28,6
26,0	59,2	79,5	12,0	24,0	28,4	36,1	24,5	79,5	12,0	24,0	28,4
44,6	31,5	90,7	12,4	27,9	27,6	47,8	22,5	90,7	12,4	27,9	27,6
53,4	25,1	100	12,5	31,5	26,5	58,9	20,3	100	12,5	31,5	26,5
62,5	20,7			41,3	23,1	77,5	16,8			41,3	23,1
100	12,5			50,7	20,5	87,0	15,2			50,7	20,5
				60,4	17,5	96,6	13,7			60,4	17,5
				74,1	15,1	100	12,5			74,1	15,1
				87,1	13,1					87,1	13,1
				100	12,5					100	12,5

В целом полученные значения несколько выше, чем известные из литературы и полученные при более низких температурах. Это согласуется с классическими представлениями, поскольку при возрастании температуры уменьшается диэлектрическая проницаемость. Таким образом, при прочих равных условиях значение вязкости для ИЖ оказывается решающим вкладом в величину электропроводности.

При повышении концентрации ИЖ в растворе значения удельной электропроводности вначале увеличиваются, достигая некоторого максимума, абсолютные значения которого и концентрация раствора в точке максимума определяются главным образом природой растворителя. Известно, что с увеличением концентрации удельная электропроводность растворов электролитов вначале возрастает, достигая некоторого максимального значения, затем начинает уменьшаться. Эта зависимость очень чётко выражена для сильных электролитов и значительно хуже для слабых. Наличие максимума объясняется тем, что в разбавленных растворах сильных электролитов скорость движения ионов мало зависит от концентрации и электропроводность вначале растёт пропорционально количеству ионов.

С ростом концентрации усиливается взаимодействие ионов, что уменьшает скорость их движения. Для слабых электролитов наличие максимума обусловлено тем, что с ростом концентрации уменьшается степень диссоциации и при достижении определенной концентрации число ионов в растворе начинает увеличиваться медленнее, чем концентрация.

Для исследованных ионных жидкостей характер увеличения электропроводности раствора с увеличением концентрации ИЖ в воде напоминает поведение сильных электролитов. В остальных изученных растворителях ИЖ ведут себя подобно слабым электролитам. Для растворов ИЖ существование максимума удельной электропроводности связано с процессами межмолекулярной ассоциации. Эта ассоциация наблюдается в концентрированных растворах, когда молекул растворителя не хватает для полной сольватации молекул растворенного вещества. По положению максимума нетрудно провести подсчет количества молекул растворителя в ближайшем окружении ионной пары. Для воды это количество составило 12 молекул. Эта величина коррелирует с полученными ранее выводами, сделанными при изучении смесей ИЖ с водой методами термического анализа [17]. Приблизительная оценка показала, что в смесях на одну молекулу ИЖ при концентрации, отвечающей максимуму удельной электропроводности, приходится 3–4 молекулы ДМСО, 3–4 молекулы ДМФА, 3 молекулы этиленгликоля, 1–2 молекулы глицерина.

Приведенные выше значения могут соответствовать числам сольватации молекул ИЖ в соответствующих растворителях.

Анализ результатов подтверждает, что вязкость растворителя и в еще большей степени его диэлектрическая проницаемость определяют подвижность ионов ИЖ в смесях. Так, в воде с ее аномально большой диэлектрической проницаемостью достигается наибольшая диссоциация ионной жидкости. Значения удельной электропроводности наибольшие из всех исследованных смесей. Остальные растворители в меньшей степени обеспечивают диссоциацию ионов ИЖ и подвижность ионов меньше.

Таким образом, удельная электропроводность смесей ИЖ с водой и различными по природе органическими растворителями определяется свойствами самого растворителя, в частности его диэлектрической проницаемостью и вязкостью.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Welton T. // Chem. ReV. 1999. V. 99. P. 2071–2083.
2. MacFarlane D. R.; Seddon K. R. // Aust. J. Chem. 2007. V. 60. P. 3–5.
3. Wasserscheid P., Welton T. Ionic Liquids in Synthesis. Wiley-VCH: Weinheim. 2003.

4. Marsh K. N.; Boxall J. A.; Lichtenthaler R. // *Fluid Phase Equilib.* 2004. V. 219. P. 93–98.
5. Phillips D. M., Drummy L. F., Conrady D. G., Fox D. M. e.a. // *J. Amer. Chem. Soc.* 2004. V. 126, № 9. P. 14350–14351.
6. Heinze T., Schwikal K., Barthel S. // *Macromolecular Bioscience.* 2005. T. 5. C. 520–525.
7. Голубихин А.Ю., Сашина Е.С., Новоселов Н.П. // *Физико-химия полимеров: синтез, свойства и применение.* Тверь, 2012. № 18 С. 201–204.
8. Сашина Е.С., Голубихин А.Ю., Новоселов Н.П. // *Журнал общей химии.* 2012. Т. 82, № 8. С. 1374–1377.
9. Голубихин А.Ю., Сусанин А.И., Сашина Е.С. // *Дизайн. Материалы. Технология.* 2013. Т. 5, № 3. С. 40–42.
10. Сашина Е.С., Новоселов Н.П. // *Журнал общей химии.* 2009. Т. 79, № 6. С. 885.
11. Сашина Е.С., Каширский Д.А. // *Химические волокна.* 2013. № 5. С. 9–14
12. Comminges C., Barhdadi R., Laurent M., Troupel M. // *J. Chem. Eng. Data.* 2006. V. 51. P. 680–685.
13. Bester-Rogac M., Hunger J., Stoppa A, Buchner R. // *J. Chem. Eng. Data.* 2010. V. 55. P. 1799–1803.
14. Артёмкина Ю.М., Ворошилова Ю.В., Плешкова Н.В., Калугин О.Н., Седдон К.Р., Щербаков В.В. // *Успехи в химии и химической технологии.* 2008. Т. 22, № 3. С. 11–15.
15. Артёмкина Ю.М., Плешкова Н.В., Седдон К.Р., Ситина Т.С. // *Успехи в химии и химической технологии.* 2008. Т. 22, № 3. С. 53–56.
16. Артёмкина Ю.М., Плешкова Н.В., Седдон К.Р., Щербаков В.В. // *Успехи в химии и химической технологии.* 2008. Т. 22, № 3. С. 49–52.
17. Сашина Е.С., Трошенкова С.В., Новоселов Н.П., Арндт К.-Ф., Янковски С. // *Журнал общей химии.* 2010. Т. 80, № 1. С. 111–116.
18. Барон Н. М., Пономарев А. М. и др. // *Краткий справочник физико-химических величин.* 8-е изд., перераб. /под ред. А. А. Равделя, А.М. Пономаревой. Л.: Химия, 1983.
19. Никольский Б.П. // *Справочник химика.* Л.: Химия. 1966. Т. 1.
20. Mazza M., Catana D-A, Vaca-Garcia C., Cecutti C. // *Cellulose.* 2009. V. 16 № 2. P. 207–215.
21. Bogolitsyn K.G., Skrebets T.E., Makhova T.A. // *Russian Journal of General Chemistry.* 2009. V. 79, № 1. P. 125–128.



Ю.Н. Сазанов<sup>1</sup>, Е.М. Куликова<sup>1</sup>, Т.А. Костерева<sup>1</sup>, Г.Н.Федорова<sup>1</sup>,  
С.М. Крутов<sup>2</sup>, Е.В. Ипатова<sup>2</sup>, Д.С. Косяков<sup>3</sup>, Н.В. Шкаева<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Институт высокомолекулярных соединений РАН, г. Санкт-Петербург.

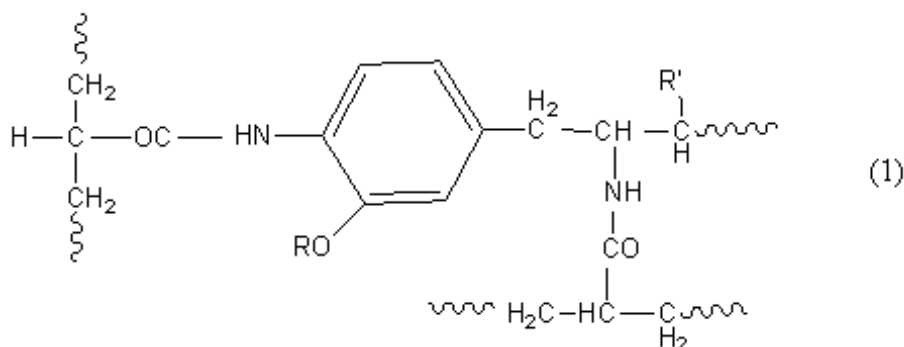
<sup>2</sup>Лесотехнический университет им. С.М. Кирова, г. Санкт-Петербург.

<sup>3</sup>Северный (Арктический) федеральный университет им. М.В. Ломоносова,  
г. Архангельск.

## КИНЕТИКА ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ КОМПОНЕНТОВ КОМПОЗИТА ГИДРОЛИЗНЫЙ ЛИГНИН – ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛ

*Проведено испытание совместимости компонентов композита гидролизный лигнин – полиакрилонитрил с бинарной смесью диметилсульфоксид – вода (80:20) установлено, что внедрение бинарной смеси растворителей в структуру композита зависит от времени и температуры выдержки формовочного раствора перед приготовлением композитных волокон. Предложен механизм взаимодействия составных частей формовочного раствора.*

Как показали результаты исследования смесей гидролизного лигнина (ГЛГ) с полиакрилонитрилом (ПАН), между этими соединениями происходит взаимодействие, приводящее к образованию композита [1–3]. Анализ полученного композита позволяет считать, что структура этого соединения является статистическим блоксополимером разветвленного строения [4]. Вероятная формула композита представлена на схеме (1).



Образование такого соединения по реакции Риттера должно проходить в гомогенной среде, для которой наиболее подходит, как показано в работе [5], бинарная смесь растворителей диметилсульфоксид (ДМСО) – вода. Особенность взаимодействия этой смеси с компонентами композита ГЛГ–ПАН связана со специфичностью поведения каждой составной части бинарной смеси и композита друг с другом. Известно, что диметилсульфоксид образует достаточно стабильные ассоциаты, состоящие из двух или трёх молекул.

Водородные связи, обеспечивающие через гидроксильные группы воды и лигнина ощутимое взаимодействие бинарной смеси растворителей с ГЛГ и ПАН, заметно влияют на процессы набухания и

растворение высокомолекулярных соединений – составных частей композита. Эти и другие факторы определяют температурно-временные характеристики стабильности композитов ГЛГ–ПАН при дальнейшем использовании этих соединений в качестве перспективных материалов для углеродных прекурсоров.

В настоящем исследовании сделана попытка определить условия, обеспечивающие оптимальное взаимодействие всех участников образования композитов в широком температурно-временном интервале.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве гидролизного лигнина использовался продукт переработки древесины на ООО «Кировский БиоХимЗавод» согласно ГОСТ 18300.

Технический гидролизный лигнин (ГЛГ) с начальной влажностью 65–70% высушивали на закрытых площадках равномерным слоем толщиной 2 см в течение 7 суток при комнатной температуре до влажности 4–5%. После фракционирования проводили диспергирование на установке тонкого размола «Омикрон». В последующих испытаниях использовалась фракция с размерами частиц < 5 мкм. Образцы охарактеризованы методами ИК спектроскопии, спектроскопии ЯМР<sup>13</sup>С в твердом теле, ДТА и элементного анализа.

Элементный состав (%): С, 54,2; Н, 5,2; лигнин Класона – 65,1%. По спектрам ЯМР<sup>13</sup>С в твердом теле соотношение ароматических к алифатическим фрагментам равно 1; соотношение сиригильных к гваяциловым звеньям (S/G) – 0,4, количество COOR–групп – 0, количество целлюлозы близко к 0.

Для определения количества сорбированного ДМСО 50 мг микронизованного гидролизного лигнина вводили в 100 мл ДМСО («х.ч.», фирма «Вектон») при комнатной температуре и перемешивали в течение 24 суток. Периодически отбирали пробы, после высушивания которых определяли количество сорбированного ГЛ за определенное время.

Влияние состава бинарной смеси на растворимость ГЛ проверяли по следующей методике. Навеску ГЛ смешивали с бинарной смесью ДМСО–Н<sub>2</sub>О в различных соотношениях. Смесь выдерживали в течение 24 ч при комнатной температуре, после чего повышали температуру до 50, 70 и 120 °С (в отдельных опытах) при барботаже реакционной смеси током азота.

Образцы исследовали методами термического анализа: ТГА (дериватограф фирмы «МОМ», Венгрия, навеска 50 мг, скорость подъема температуры 10 град·мин<sup>-1</sup>, замкнутая окислительная

атмосфера) и термоволюметрического анализа (навеска образца 4 мг, скорость подъема температуры 7 град·мин<sup>-1</sup>). Перед анализом образцы тщательно перемешивали.

Для определения качественных характеристик летучих продуктов термодеструкции использовались данные термического разложения образцов с использованием пиролизера EGA/PY-3030D (Frontier Lab) с криоловушкой. Анализ продуктов пиролиза проб проводили методом газовой хроматомасс-спектрометрии на приборе GCMS-QP2010Plus (Shimadzu, Япония).

Навеска пробы (0,2±0,03мг) подвергалась ступенчатому нагреву со сбором продуктов пиролиза, выделяющихся на каждом интервале температур. Выходящие продукты накапливались в криоловушке, по завершении стадии пиролизер с остатками пробы охлаждался, криоловушка разогревалась и производилась запись хроматограммы.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как показали результаты предыдущего исследования [6] по определению времени, достаточного для гомогенизации смеси ГЛГ – ПАН с бинарным растворителем требуется более 20 суток для получения формовочного раствора с концентрацией высокомолекулярных соединений 25–30 %. Полученный раствор представляет собой вязкую жидкость темнокоричневого цвета со слабым запахом диметилсульфоксида. Для определения оптимальных условий формования волокон необходимо установить содержание свободного растворителя в формовочном растворе.

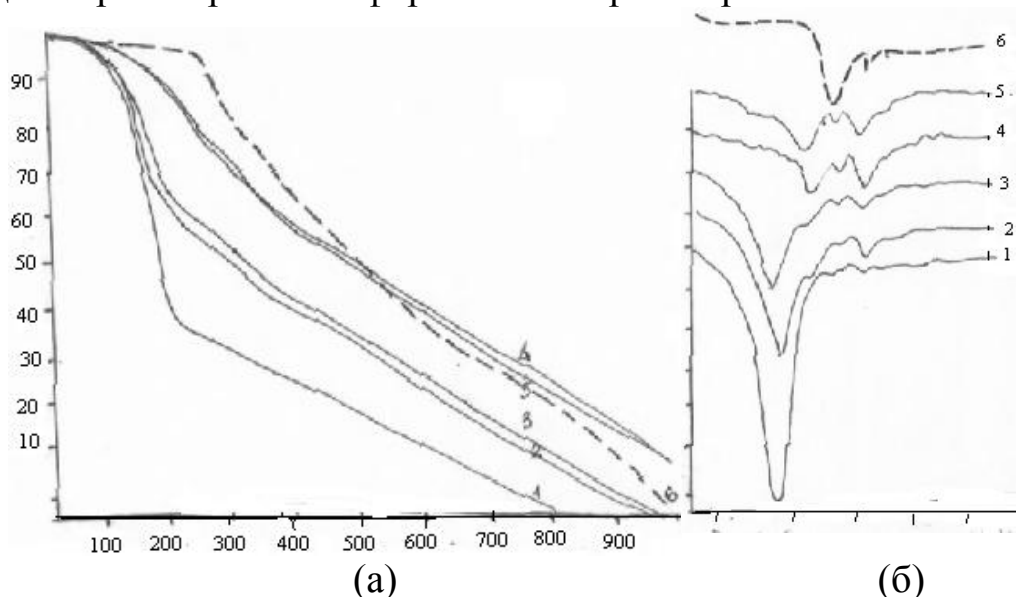


Рис.1. Кривые (а) ТГ и (б) ДТГ образцов формовочных растворов композита. ГЛГ – ПАН (80 : 20) в бинарной смеси растворителей. ДМСО : вода (70 : 30), выдержанных в течение 1 сут.(1), 2 сут.(2), 3 сут.(3) в вакууме при температуре 50°С и 1сут. (4); 2 сут. (5) при температуре 100 °С. Кривая (б) ТГ сухого исходного ГЛГ.

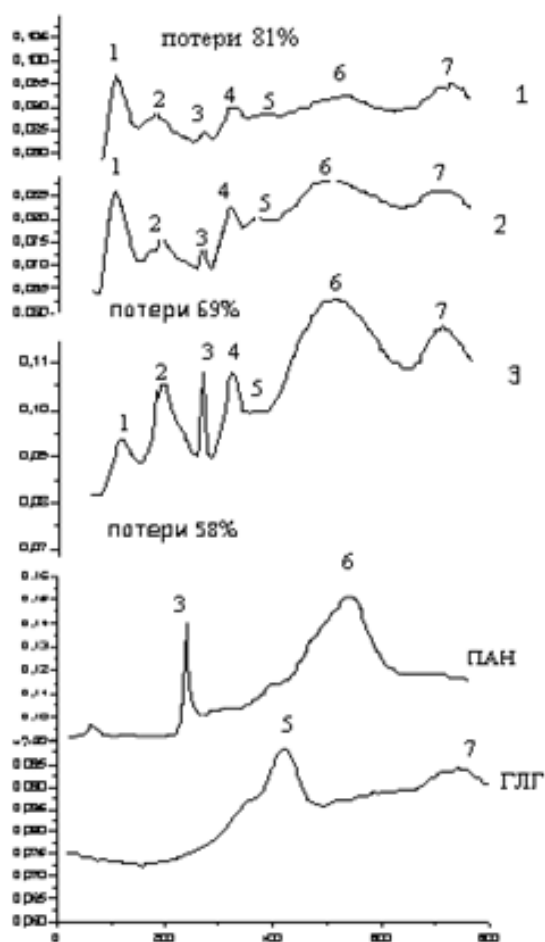


Рис. 2. Кривые ТВА термодеструкции формовочного раствора композита ПАН–ГЛГ в бинарном растворителе и компонентов композита – ПАН и ГЛГ. Обозначение кривых аналогично рис. 1.

которые удерживают растворитель только до температуры кипения. Это явление хорошо заметно по величинам потерь массы за первые сутки сушки формовочного раствора (кривая 1, рис.1а и б). Увеличение времени и температуры сушки заметно сокращают потери массы образцов, однако так же хорошо заметно, что удаление растворителя происходит при значительно более высоких температурах (около 260–270°C), сопоставимых с началом деструкции слабых связей лигнина. Это показывает, что часть бинарного растворителя (от 20 до 40 %) достаточно прочно связана со структурой композита, вероятно, за счет водородных связей и комплексного донорно-акцепторного взаимодействия активных функциональных групп композита и растворителя. Кривые ТВА (рис.2) так же позволяют наблюдать за термодеструкцией образцов формовочных растворов и по величинам пиков, характеризующих количество летучих продуктов термодеструкции, проследить влияние времени сушки образцов. Так, пик 1 соответствует выделению слабо связанного с композитом растворителя, пик 2 характеризует выделение остатков

С этой целью пробы формовочного раствора сушили в вакууме при температуре 50 и 100 °С в течение 1–3 суток. После сушки образцы исследовались методами термогравиметрического (ТГА) и термоволюметрического (ТВА) анализов в динамических условиях нагрева. На рис.1 (а и б) приведены кривые ТГ и ДТГ образцов формовочных растворов, на рис. 2 – кривые ТВА тех же образцов.

Приведенные результаты термического анализа свидетельствуют о заметном влиянии температуры и времени термообработки формовочных растворов. При сравнении с термограммами сухого лигнина хорошо заметно, что бинарный растворитель, проникая в структуру композита, образует достаточно прочные связи, значительно превышающие силы адсорбционного взаимодействия,

растворителя и начало деструкции лигнина по слабым связям, активированным диметилсульфоксидом, пик 3 служит индикатором деструкции ПАН, остальные пики характеризуют кинетику деструкции композита ГЛГ–ПАН.

Качественная картина кинетики выделения летучих продуктов деструкции компонентов композита и бинарного растворителя отражена в табл.1, в которой по данным пиролитической хромато-масс-спектрометрии определены серосодержащие продукты термодеструкции образцов ГЛГ, пропитанных бинарной смесью ДМСО-вода при разных соотношениях растворителей.

Таблица 1. Состав и количество серосодержащих соединений в продуктах пиролиза смесей ТГЛ – бинарный растворитель (в % от общего количества).

№ образца и температурный диапазон пиролиза °С	Формулы и ММ соединений					
	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> S-62	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> OS-78	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> OS-94	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> S <sub>2</sub> -94	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> OS-104	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> S <sub>2</sub> -108
<b>1</b>						
40-100	-	84,05	0,12	0,05	-	0,07
100-250	22,64	94,58	0,07	-	-	-
250-400	-	1,20	-	1,07	-	4,20
<b>2</b>						
40-100	-	82,62	0,03	-	-	-
100-250	30,42	62,95	0,06	0,68	-	0,03
250-400	-	0,76	-	0,15	-	0,06
<b>3</b>						
40-100	-	97,27	0,02	0,01	-	0,01
100-250	-	85,74	0,03	-	-	-
250-400	-	0,48	0,23	-	-	-
<b>4</b>						
40-100	-	89,18	-	-	-	-
100-250	-	82,61	-	-	-	-
250-400	-	-	-	-	-	-

Состав бинарной смеси образцов: 1 – 100% ДМСО; 2 – 70:30 (ДМСО:H<sub>2</sub>O); 3 – 50:50. 4 – 30:70. В диапазоне 450–800 не обнаружено соединений серы.

Наличие значительного количества содержащих серу продуктов деструкции образцов в интервале температур 100–250 °С свидетельствует о прочном удерживании ДМСО в структуре ГЛГ при температурах значительно выше температуры кипения ДМСО.

Другие пиролизические исследования образцов ПАН подтвердили наличие многочисленных азотсодержащих (в основном нитрилов) соединений деструкции ПАН в температурной области 100–400 °С и 400–500 °С, соответствующих пикам 3 и 6 на кривой ТВА (рис. 2). Что касается деструкции ГЛГ, то основными продуктами является вода, CO<sub>2</sub> и такие кислородсодержащие соединения, как альдегиды, спирты и производные глюкопиранозы.

*Пиролизические исследования выполнялись с использованием оборудования Центра Коллективного пользования научным оборудованием «Арктика» Северного (Арктического) федерального университета.*

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сазанов Ю.Н., Куликова Е.М., Федорова Г.Н. и др. //ЖПХ. 2009. Т.82, №9. С. 1493.
2. Сазанов Ю.Н., Попова Е.Н., Мокеев М.В. и др. //ЖПХ. 2010. Т. 83, №9. С. 1509.
3. Сазанов Ю.Н., Крутов С.М., Грибанов А.В. и др. // ЖПХ. 2011. Т. 84, №7. С. 1167.
4. Сазанов Ю.Н., Федорова Г.Н., Куликова Е.М. и др. // Физико-химия полимеров: синтез, свойства и применение: сб. науч. трудов. Тверь, 2013. Вып. 19. С. 288.
5. Сазанов Ю.Н., Костерева Т.А. Куликова Е.М. и др. // Изв.РАН. Сер. хим. 2014. №9. С. 2051.
6. Сазанов Ю.Н., Крутов С.М., Костерева Т.А. и др. // Физико-химия полимеров: синтез, свойства и применение: сб. науч. трудов. Тверь, 2014. Вып. 20. С.194.

В.А. Никифоров, Е.И. Лагусева, Е.А. Панкратов

Тверской государственной технический университет, г. Тверь

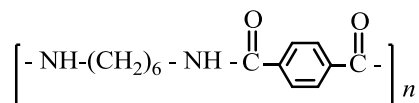
## РЕАКЦИОННОЕ ФОРМОВАНИЕ ПОЛИАМИДНЫХ ФИБРИДОВ С УПРАВЛЯЕМЫМ ЗНАЧЕНИЕМ ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА

*Изложены результаты экспериментальных исследований по выявлению зависимости между условиями синтеза (реакционного формования), величиной и знаком электрокинетического потенциала сополиамидных фибридов. Показана практическая значимость полученных результатов при очистке гальванических потоков в процессах никелирования и золочения.*

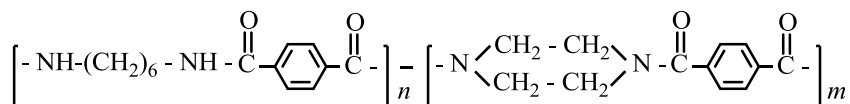
Политерефталамидные фибриды, получаемые способом газожидкостной поликонденсации в высокотурбулизованном гидродинамическом режиме, представляют собой высокоразвитые дисперсные системы с удельной поверхностью, достигающей 45 м<sup>2</sup>/г. В композиции с различными синтетическими волокнами они применяются в качестве матрицы при формовании фильтровальных элементов патронного типа для тонкой очистки полярных и неполярных жидкостей в различных областях техники [1; 2].

Применение названных фибридов в качестве фильтрующего материала электролита золочения выявило их способность в процессе фильтрования сорбировать растворенные в материальном потоке катионы металлов. Высокие сорбционные свойства гомо- и сополитерефталамидов выявлены в композиции фильтркартона, используемого для очистки от механических примесей пищевых жидкостей и одновременной сорбции продуктов брожения (микроорганизмов) [3]. Отсюда возникает необходимость системного изучения и направленного использования сорбционных свойств полиамидных фибридов.

В работе использованы типовые методики экспериментального исследования сорбционных характеристик фильтрующего материала [4]. Проведены три серии опытов, в которых в качестве сорбата был принят промышленный раствор сульфата никеля трех концентраций ( $C_{NiSO_4} = 0,01 \text{ Н}; 1 \text{ Н}; 13 \text{ мг/л}$ ), сорбента – фибриды гомополиамида 6Т



и сополиамида 6ПТ-70



В первой серии (табл. 1) фибриды загружали в делительную воронку и в течение 0,5 ч подвергали их набуханию в растворе сульфата никеля соответствующей концентрации. Затем через слой сорбента пропускали растворы сорбата соответствующей концентрации. Изменение концентрации ионов  $Ni^{2+}$  оценивали по изменению оптической плотности раствора (D).

Таблица 1. Изменение оптической плотности растворов  $NiSO_4$  при пропускании их через один слой сорбента

Количество пропущенного раствора $NiSO_4$ , л	D	Фибриды 6Т		Фибриды 6ПТ-70	
		$C_{NiSO_4} = 0,01$ Н	$C_{NiSO_4} = 1$ Н	$C_{NiSO_4} = 0,01$ Н	$C_{NiSO_4} = 1$ Н
2	исходная	0,012	0,105	0,013	0,093
	конечная	0,08	0,093	0,006	0,090
2	исходная	0,008	0,115	0,010	0,092
	конечная	0,008	0,103	0,010	0,092
2	исходная	0,016	0,095	0,013	0,094
	конечная	0,016	0,096	0,012	0,096
2	исходная	0,007	0,089	0,010	0,100
	конечная	0,06	0,089	0,012	0,098
2	исходная	0,012	0,098	0,015	0,097
	конечная	0,014	0,096	0,013	0,096
2	исходная	0,014	0,091	—	—
	конечная	0,013	0,093	—	—

Табличные данные показывают, что предел сорбции ионов никеля наступает при пропускании 4 л раствора через фибриды 6Т и 2 л раствора через фибриды 6ПТ-70.

Во второй серии опытов (табл. 2) раствор сульфата никеля пропускали последовательно через новые слои (секции) сорбента, что эквивалентно увеличению слоя фибридов. Анализ результатов второй серии опытов свидетельствует о повышении сорбционных характеристик по мере увеличения высоты и объема насадки сорбента как в случае фибридов 6Т, так и фибридов 6ПТ-70, но в последнем наблюдаются преимущества сополиамида только при сорбции из разбавленных (0,01 Н) растворов. У фибридов 6ПТ-70, полученных в отсутствие акцептора в жидкой фазе, предел сорбции не наступил и после пропускания раствора через 8 секций. Поэтому для объективной количественной оценки сорбционных характеристик сорбента 6ПТ-70 была поставлена третья серия опытов (табл. 3).



Таблица 2. Влияние высоты слоя сорбента (количество секций) на оптическую плотность растворов NiSO<sub>4</sub>

Количество секций	Фибриды 6Т		Фибриды 6ПТ-70		Фибриды 6ПТ-70 (без акцептора)
	$C_{NiSO_4} = 0,01$ Н	$C_{NiSO_4} = 1$ Н	$C_{NiSO_4} = 0,01$ Н	$C_{NiSO_4} = 1$ Н	
0	0,013	0,097	0,015	0,092	0,102
1	0,005	0,088	0,013	0,086	0,092
2	0,006	0,076	0,012	0,085	0,085
3	0,005	0,063	0,010	0,077	0,082
4	0,005	0,063	0,007	0,072	0,078
5	–	0,058	0,003	0,068	0,074
6	–	–	–	0,066	0,070
7	–	–	–	–	0,069
8	–	–	–	–	0,058

Таблица 3. Сорбция ионов никеля из растворов NiSO<sub>4</sub> сорбентом 6ПТ-70

$m_{\text{фибрид}}^{\text{секция}} = 28,5$  г;  $V_{\text{раствор NiSO}_4} = 1$  л

№№ опыта	$\frac{n_{\text{ДА}}}{n_{\text{ХА}}}$	$C_{\text{акц}}$ моль/л	Количество секций	$G_{\text{фибр}}$ г	$C_{Ni^{2+}}^{\text{исх}}$ мг/л	$C_{Ni^{2+}}^{\text{кон}}$ мг/л	$C_{Ni^{2+}}^1$ мг/л	$G_{Ni^{2+}}$ мг	$G_{Ni^{2+}}^1$ мг	$\varepsilon_{Ni^{2+}}^{\text{общ}}$ %	$\varepsilon_{Ni^{2+}}^1$ %	$Q_{Ni^{2+}}^1$ мг/г	Примечание
	моль												
	моль												
1	1 : 1	0,02	5	142,5	12,23	7,73	10,09	4,5	2,14	37,6	17,5	0,075	–
2	1 : 1	0,02	1	28,5	12,47	–	9,48	–	2,99	–	23,98	0,105	обработка HCl
3	3 : 1	0	7	199,5	13,47	9,90	12,55	3,57	0,92	26,5	6,83	0,032	–

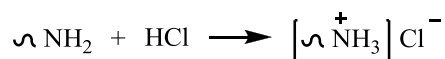
Примечание:  $m_{\text{фибрид}}^{\text{секция}}$  – масса сухих фибридов в одной секции;  $V_{\text{раствор NiSO}_4}$  – объем пропускаемого раствора NiSO<sub>4</sub>;  $G_{\text{фибр}}$  – общая масса фибридов;  $C_{Ni^{2+}}^{\text{исх}}$  – исходная концентрация ионов Ni<sup>2+</sup>;  $C_{Ni^{2+}}^{\text{кон}}$  – конечная концентрация ионов Ni<sup>2+</sup>;  $C_{Ni^{2+}}^1$  – концентрация ионов Ni<sup>2+</sup> после первого пропускания;  $G_{Ni^{2+}}$  – общее количество ионов Ni<sup>2+</sup>, поглощенное одной секцией;  $\varepsilon_{Ni^{2+}}^{\text{общ}}$  – общая степень извлечения ионов Ni<sup>2+</sup>;  $\varepsilon_{Ni^{2+}}^1$  – степень извлечения ионов Ni<sup>2+</sup> одной секцией;  $Q_{Ni^{2+}}^1$  – емкость по ионам Ni<sup>2+</sup> одной секции.

Раствор NiSO<sub>4</sub> с концентрацией ионов никеля  $C_{Ni^{2+}} = 13$  мг/л (средняя концентрация ионов никеля в сточных водах гальванического производства) пропускали последовательно через новые партии (секции) фибридов 6ПТ-70, полученных при варьируемых значениях мольных соотношений ацилируемого и ацилирующего мономеров на входе в реакционную камеру реактора-фибридатора ( $n_{\text{ДА}} / n_{\text{ХА}}$ ) и концентрации акцептора низкомолекулярного продукта ( $C_{\text{акц}}$ ).

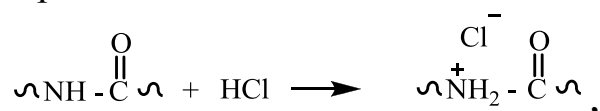
Анализ экспериментальных данных показал, что при прочих равных условиях лучшие сорбционные свойства наблюдаются у фибридов сополиамида 6ПТ-70, сформованных при мольном соотношении

$n_{\text{ДА}} / n_{\text{ХА}} = 1 : 1$  и концентрации акцептора  $C_{\text{акц}} = 0,2$  моль/л.

Полученный результат объясняется уменьшением длины полиамидных цепей при эквимольном соотношении ацилируемого и ацилирующего мономеров (оптимальное  $n_{\text{ДА}} / n_{\text{ХА}} = 1,2 - 1,5$ ), повышением доли концевых amino- и карбоксильных полярных групп, в значительной степени влияющих на сорбционную способность полиамидов. Предварительная обработка фибридов соляной кислотой также значительно повышает сорбционную способность полиамидного сорбента, так как при этом происходит солеобразование по концевым аминогруппам



и по внутримолекулярным амидным связям



поляризация развитой поверхности сорбента.

Описанный эксперимент с учетом гидродинамики процесса приводит к выводу о наличии у полиамидных фибридов объемно-поверхностного электрокинетического потенциала ( $\zeta$ -потенциала – электрического потенциала поверхности, разделяющего подвижную и неподвижную части двойного электрического слоя, мера интенсивности электрокинетических явлений) [5]. Теоретической предпосылкой такого суждения может служить механизм реакционного формования полиамидных фибридов газожидкостной поликонденсацией [7]. Реакционная система в реакционной камере реактора-фибридатора [8] и фильтровальный элемент в среде электролита гальванической ванны полностью отвечают всем признакам потенциала протекания при течении жидкости через пористые материалы [6].

В лаборатории фильтркартона общетехнического назначения измерены значения  $\zeta$ -потенциала различных партий гомополиамида 6Т и сополиамидов 6ПТ (табл. 4) при переменном составе мономерной смеси жидкой фазы. Все образцы фибридов получены в реакторе-фибридаторе с двухступенчатой реакционной камерой конфузorno-диффузорного типа при линейной скорости газовой фазы  $W_{\text{Г}} = 32-34$  м/с, концентрации терефталойлхлорида в газовой фазе  $C_{\text{ХА}}^{\text{г.ф}} = 0,9$  моль/м<sup>3</sup>, степени нагрева его на входе в реакционную камеру  $\alpha_{\text{н}} = 1,1-1,2$  и концентрации мономера в жидкой фазе  $C_{\text{ДА}}^{\text{ж.ф}} = 0,1$  кмоль/м<sup>3</sup>.

Таблица 4. Электрокинетические показатели полиамидных фибридов

Номер опыта	$C_{ГМДА}^{ж.ф}$ , %	$C_{ПП}^{ж.ф}$ , %	СВД, дг	$\zeta$ -потенциал мВ	$G_{ГХПК}^{г.ф}$	Полиамид
1	100	–	> 200	0	107	6Т
2	100	–	165	+ 4,5	109	то же
3	100	–	> 200	– 4,8	100	– « –
4	100	–	> 200	+ 9,7	100	– « –
5	100	–	> 200	+ 2,7	100	– « –
6	100	–	> 200	– 7,8	0	– « –
7	70	30	164	–3,6	50	6ПТ-70
8	70	30	157	–4,9	50	то же
9	70	30	82	0	50	– « –
10	70	30	80	– 0,27	50	– « –
11	50	50	62	– 6,8	50	6ПТ-50
12	30	70	91	– 4,6	50	6ПТ-30
13	30	70	121	– 3,1	50	то же

Примечание:  $C_{ГМДА}^{ж.ф}$  – содержание гексаметилендиамина в мономерной смеси жидкой фазы;  $C_{ПП}^{ж.ф}$  – содержание пиперазина в мономерной смеси жидкой фазы; СВД – всеневзвешенная длина фибридов; > – показатель полученных фибридов превышает шкалу прибора.

Результаты измерений показали наличие у всех образцов электрокинетического потенциала с разбросом значений от –7,8 до + 9,7 мВ (по данным [5] величина  $\zeta$ -потенциала лежит в пределах от 1 до 100 мВ). Абсолютное большинство образцов гомополиамида имеет положительный знак, в то время как у сополиамидов наблюдается отрицательный знак  $\zeta$ -потенциала. Нулевое значение потенциала (опыты 1 и 9) может быть объяснено достижением изоэлектрического состояния [6]. Вместе с тем полученные результаты не позволяют установить количественную зависимость  $\zeta$ -потенциала от химического строения полиамида и условий синтеза. Образцы фибридов (табл. 4) были получены при варьировании ряда параметров, служащих факторами, определяющими сорбционные и электрокинетические характеристики как гомо-, так и сополиамидов. Реакционное формование названных образцов фибридов проведено при мольном соотношении ацилируемого и ацилирующего мономеров на первой ступени реакционной камеры  $n_{ДА} : n_{ХА} = 0,5 : 1 - 1,2 : 1$ , скорости истечения жидкой фазы  $W_{ж.ф} = 1,5 - 3,5$  м/с, дозировке гексахлорпараоксилола в расплав терефталойлхлорида  $G_{ГХПК} = 50 - 110$  г/кг.

В ранее опубликованных работах [9] показано, что отклонение мольного соотношения от оптимального (1,1 : 1 – 1,5 : 1) и дозировка

гексахлорпараксилола в расплав ацилирующего мономера газовой фазы выше 70 г/кг хлорангидрида приводит к снижению средней молекулярной массы полиамидов, получаемых газожидкостной поликонденсацией. Для сополиамидных фибридов 6ПТ получено уравнение регрессии, связывающее приведенную вязкость, выраженную в дл/г, с содержанием гексаметилендиамина в ацилируемой смеси и дозировкой гексахлорпараксилола:

$$\eta_{\text{прив}} = 1,097337 - 9,892683 \cdot 10^{-3} G_{\text{ГХПК}} + 6,250188 C_{\text{ГМДА}}^{\text{ж.ф}}$$

Уменьшение молекулярной массы полиамидов при превышении дозировки добавки сверх расчетной повышает долю концевых ионогенных аминных и карбоксильных групп и соответственно величину  $\zeta$ -потенциала.

Графическая интерпретация функциональной зависимости  $\zeta = f(G_{\text{ГХПК}})$  по экспериментальным данным (табл. 4, рис. 1) показывает, что дозировка гексахлорпараксилола  $G_{\text{ГХПК}} = 100$  г/кг ХА и более позволяет получить полиамидные фибриды с положительным знаком  $\zeta$ -потенциала, при  $G_{\text{ГХПК}} = 50$  г/кг ХА и менее значения электрокинетического потенциала лежат в отрицательной области; изоэлектрическое состояние, установленное графопостроением, соответствует  $G_{\text{ГХПК}} \approx 100$  г/кг ХА.

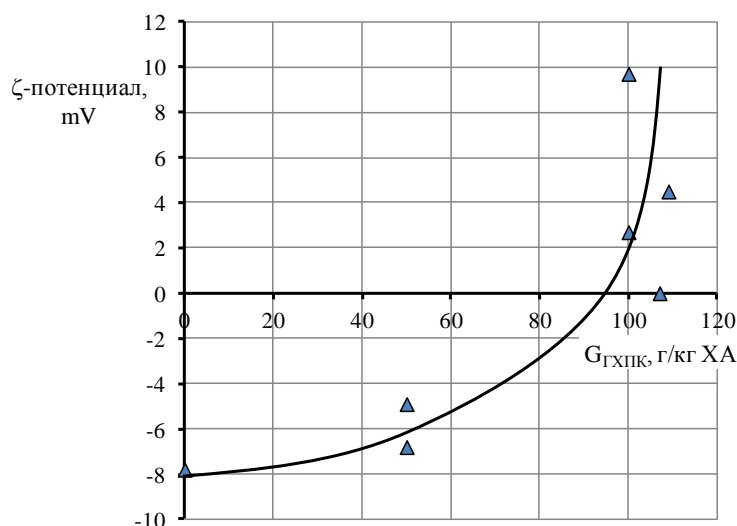
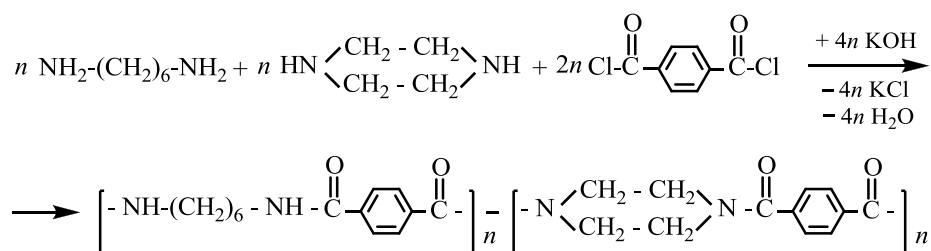


Рис. 1. Влияние гексахлорпараксилола на величину и знак  $\zeta$ -потенциала фибридов 6Т, 6ПТ

Определение методом протекания [10] величины электрокинетического потенциала сополиамидных фибридов 6ПТ-50, сформованных способом газожидкостного полиамидирования в оптимальных условиях синтеза



( $C_{\text{ДА}}^{\text{ж.ф}} = 0,1$  кмоль/м<sup>3</sup>;  $C_{\text{ХА}}^{\text{г.ф}} = 1$  моль/м<sup>3</sup>;  $C_{\text{КОН}} = 0,14$  кмоль/м<sup>3</sup>;  $W_{\text{Г}} = 36$  м/с;  $T_{\text{Г.ф}} = 200\text{--}210$  °С;  $T_{\text{ж.ф}} = 98\text{--}102$  °С;  $(n_{\text{ДА}} : n_{\text{ХА}})^{\text{общ}} = 1,5 : 1$ ;  $(n_{\text{ДА}} : n_{\text{ХА}})^{\text{I ст}} = 1,2 : 1$ ) при варьировании дозировки гексахлорпаракилола от 50 до 150 г/кг ХА показало, что большее влияние на его знак и абсолютную величину оказывает рН среды.

Анализ графической интерпретации экспериментальных данных (рис. 2) выявил, что все партии исследованных фибридов имеют изоэлектрическую точку (состояние изменения межфазового и ζ-потенциала от его максимального значения на поверхности твердой фазы до нулевого значения в пределах адсорбционного слоя фибридов) в интервале значений рН = 4,75 – 4,9. Выше этого значения рН величина электрокинетического потенциала резко изменяется в сторону электроотрицательных значений. Уменьшение рН ниже изоэлектрической точки приводит к появлению на сополиамидных фибридах положительного электрокинетического потенциала, но абсолютная величина гораздо ниже, чем в области электроотрицательных значений.

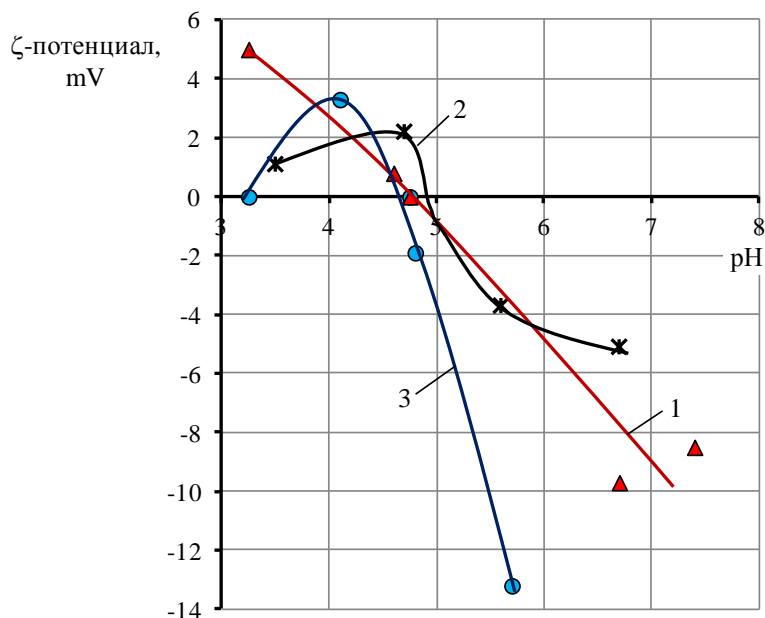


Рис. 2. Зависимость ζ-потенциала фибридов 6ПТ-50 от рН среды: 1 –  $G_{\text{ГХПК}} = 50$  г/кг ХА; 2 –  $G_{\text{ГХПК}} = 100$  г/кг ХА; 3 –  $G_{\text{ГХПК}} = 150$  г/кг ХА

Таким образом, величиной и знаком электрокинетического потенциала, определяющего сорбционную способность гомо- и сополиамидных фибридов, а также их композиций с синтетическими волокнами, используемыми для тонкой очистки технологических растворов от механических примесей, можно управлять следующими факторами:

- изменением химического строения ацилируемых мономеров (диаминов), в том числе основности (первичные и вторичные аминогруппы), природы радикала, соединяющего функциональные группы (алифатический, ароматический, жирноароматический, циклоалифатический) и его длины;
- средней молекулярной массой полиамида, определяющей долю концевых ионогенных групп и функционально зависящей, в свою очередь, от дозировки гексахлорпарааксилора в расплав ацилирующего мономера, и мольного соотношения мономеров на первой ступени реакционной камеры.

Следовательно, полиамидные фибриды, получаемые реакционным формованием, кроме традиционных областей применения (технология синтетической бумаги электротехнического и конструкционного назначения, производство фильтровальных элементов для полярных и неполярных жидкостей), могут успешно применяться в качестве сорбентов для извлечения как катионов, так и анионов из гальванических растворов, сточных вод, газовых потоков.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Никифоров В.А., Панкратов Е.А., Маркова В.А., Лагусева Е.И., Барбашинова Н.Б. // Физико-химия полимеров: синтез, свойства и применение: сб. науч. тр. Тверь; 1995. Вып. 1. С. 100.
2. Никифоров В.А., Панкратов Е.А., Лагусева Е.И. // Физико-химия полимеров: синтез, свойства и применение: сб. науч. тр. Тверь; 1995. Вып. 2. С. 140.
3. Никифоров В.А., Лагусева Е.И., Карасева Т.В., Панкратов Е.А. // Физико-химия полимеров: синтез, свойства и применение: сб. науч. тр. Тверь; 1995. Вып.18. С. 323.
4. Лурье Ю.Ю. Химический анализ производственных сточных вод // Ю.Ю. Лурье, А.И. Рыбникова. М.: Химия, 1974. – 336 с.
5. Химический энциклопедический словарь / гл. ред. И.Л. Кнунянц М.,1983. С.698.
6. Глинка, Н.Л. Общая химия. Л.: Химия, 1979.
7. Никифоров В.А., Панкратов Е.А., Лагусева Е.И. // Физико-химия полимеров: синтез, свойства и применение: сб. науч. тр. Тверь; 1995. Вып. 3. С. 81.
8. Никифоров В.А., Панкратов Е.А., Жижилев С.А. // Химич. и нефт. машиностр. 1993. Вып. 10. С. 1–4.
9. Никифоров В.А. Газожидкостная поликонденсация / В.А. Никифоров, Е.А. Панкратов, Е.И. Лагусева, А.В. Березкин. Тверь: ТГТУ, 2004. 258 с.
10. Юрьев В.И. Исследование обменно-адсорбционных и электрокинетических свойств технических целлюлозных материалов и их значение в целлюлозно-бумажном производстве: дисс.... канд.техн.наук. Л., 1962. 192 с.

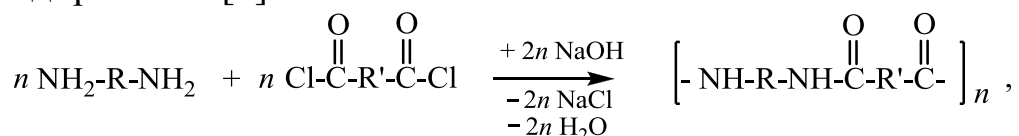
В.А. Никифоров, Е.И. Лагусева, Е.А. Панкратов

Тверской государственной технической университет, г. Тверь

## АЦИЛИРУЕМЫЕ МОНОМЕРЫ ГАЗОЖИДКОСТНОГО ПОЛИАМИДИРОВАНИЯ

*Рассмотрено влияние строения радикала алифатических, циклоалифатических, ароматических и жирноароматических диаминов на выход, молекулярную массу и морфологию линейных полиамидов, получаемых газожидкостной поликонденсацией. Установлены оптимальные параметры гетерофазного полиамидирования, условия реакционного формования полиамидных фибридов. Разработана рациональная конструкция реактора-фибридатора.*

Мономерно-сырьевая база газожидкостного линейного полиамидирования [1]



где R, R' – Alk, Ar, Alk–Ar,

протекающего на границе раздела жидкость–газ со стороны жидкой (водной) фазы в узкой реакционной зоне в условиях высокотурбулизованного пенного гидродинамического режима, ограничена требованием способности мономеров вступать в мгновенные реакции (в варианте барботажного режима достаточно быстрых реакций [2]).

Одна из важнейших проблем организации технологических процессов описываемого способа – оптимальный выбор ацилируемого мономера, диффузия которого из объема воднощелочного раствора жидкой фазы к реакционной зоне лимитирует общую скорость процесса и в известной степени определяет ряд технологических параметров, в том числе мольное соотношение ацилируемого и ацилирующего мономеров на входе в реакционную камеру реакторного устройства, его концентрацию и концентрацию акцептора низкомолекулярного продукта в жидкой фазе, фракционный состав продукта (содержание пылевидной фракции) и необходимость рецикла жидкой фазы.

Для обеспечения эквимольного соотношения функциональных групп в реакционной зоне мольное соотношение мономеров ( $n_{\text{ДА}} : n_{\text{ХА}}$ ) в контактирующих фазах на входе в реактор устанавливаются с избытком мономера диамина:

$$n_{\text{ДА}} : n_{\text{ХА}} > 1.$$

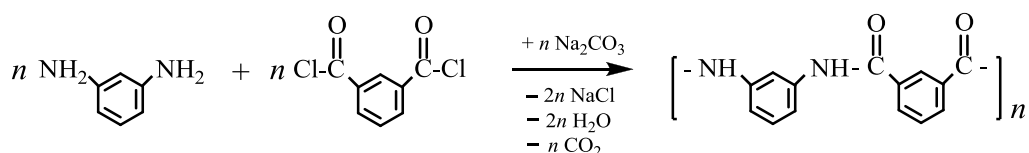
Избыток ацилируемого мономера зависит как от его поверхностной активности, так и от толщины потока жидкой фазы и степени обновления ПКФ (поверхности контакта фаз). Поверхностная активность алифатических диаминов изучена Л.Б. Соколовым и В.Б. Игониным [3].

В научной и патентной литературе приводятся свыше 600 полиамидов (алифатических, арилалифатических, ароматических), синтезированных способами неравновесной поликонденсации, однако список ацилируемых мономеров и реакционных систем для их синтеза способом газожидкостной поликонденсации сравнительно ограничен [1; 2; 7; 8].

В условиях трехфазного пенного режима на установках непрерывного действия производительностью 1 и 10 кг/ч авторами проведены серии опытов с использованием гексаметилендиамина, пиперазина и этилендиамина в качестве ацилируемого мономера (табл. 1). Было установлено практически полное соответствие полученных параметров правилу Траубе и уравнению Шишковского: с увеличением длины радикала повышаются как качественный ( $\eta_{\text{прив}}$ ), так и количественный ( $\epsilon_{\text{ХА}}$ ) показатели процесса, причем этой закономерности подчиняется и циклоалифатический мономер «пиперазин», содержащий только вторичные аминогруппы. Этилендиамин, образующий при полиамидировании полиамид-2Т с низкими показателями как молекулярной массы ( $\eta_{\text{прив}}$ ), так и выхода ( $\epsilon_{\text{ХА}}$ ), как известно, склонен в значительной степени к реакциям циклизации. Поэтому целесообразно в описываемом процессе использовать в качестве ацилируемых мономеров алифатические первичные диамины с  $\text{МЧ} \geq 4$ . Следует отметить, что все политерефталамиды на основе алифатических и циклоалифатических ацилируемых мономеров обладают морфологией, позволяющей применять их в качестве волокнисто-пленочных полимерных связующих (фибридов) в технологии синтетических бумаг [4].

Применение в качестве ацилируемых мономеров ароматических диаминов в технологии газожидкостного полиамидирования вызвано потребностью промышленности полиарамидных (фенилоновых) синтетических бумаг, связующее для которых в отечественной и мировой промышленной практике получают из растворов и расплавов полимеров [5]. Замена классической технологии формования полиарамидных фибридов, основанной на использовании гидродинамического метода в центробежном поле и дефицитных осадителей, реакционным формованием связующего, совмещающим химические процессы полиамидирования





и физический процесс формирования фибридов непосредственно в реакционной камере реактора-фибридатора способом газожидкостной поликонденсации в условиях, аналогичных технологии жирноароматических полиамидных фибридов (6Т, ПТ и сополиамидных), связана с проблемой пониженной основности (эффект сопряжения) и, следовательно, пониженной реакционной способности ароматических диаминов (в том числе м- и п-фенилендиамина).

Таблица 1. Влияние строения радикала ацилируемого мономера на свойства жирноароматических полиамидов:

$W_{г.ф} = 34 \text{ м/с}$ ;  $P_{изб} = 0,01 \text{ МПа}$ ;  $C_{ДА}^{ж.ф} = 0,1 \text{ кмоль/м}^3$ ;  $C_{КОН}^{ж.ф} = 0,14 \text{ кмоль/м}^3$ ;  
 $T_{ж.ф} = 98\text{--}102^\circ\text{C}$ ;  $W_{ж.ф}^I = 2,6\text{--}2,9 \text{ м/с}$ ;  $W_{ж.ф}^{II} = 1,5\text{--}1,7 \text{ м/с}$ ;  $T_{г.ф} = 200\text{--}210^\circ\text{C}$

№№ опы-та	Поли-амид/МЧ	Состав жидкой фазы, % мол.			$C_{ХАТК}^{ж.ф}$ моль/м <sup>3</sup>	$\alpha_n = \frac{T_{г.ф}}{T_{к}^{ХАТК}}$	n <sub>ДА</sub> /n <sub>ХА</sub> , моль/моль		$\eta_{прив}$ , $\times 10^2$ , м <sup>3</sup> /кг	$\epsilon_{ХА}$ , %	СП, °Ш-Р	$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г
		ЭД	ПП	ГМДА			I сту-пень	II сту-пень				
1	2Т/2	100	-	-	0,63	1,25	1:1	1,4:1	1,4	48,1	68	-
2	2Т/2	100	-	-	1,00	1,15	1:1	1,5:1	3,4	55,5	69	-
3	ПТ/4	-	100	-	1,00	1,10	1:1	1,5:1	6,4	64,0	71	45,0
4	6Т/6	-	-	100	1,00	1,13	1:1	1,5:1	8,0	96,0	70	40,4

Примечание:  $W_{г.ф}$  – линейная скорость газовой фазы;  $W_{ж.ф}$  – скорость истечения жидкой фазы;  $C_{ДА}^{ж.ф}$  – концентрация ацилируемого мономера (диамина) в жидкой фазе;  $C_{КОН}^{ж.ф}$  – концентрация акцептора в жидкой фазе;  $T_{ж.ф}$  – температура жидкой фазы на входе в реакционную камеру;  $T_{г.ф}$  – температура газовой фазы на входе в реакционную камеру; МЧ – метиленовое число (число метиленовых групп в радикале R);  $\alpha_n$  – степень нагрева мономера газовой фазы; СП – степень помола;  $S_{уд}$  – удельная поверхность полиамида;  $T_{к}^{ХАТК}$  – температура кипения дихлорангидрида терефталевой кислоты (ХАТК) при заданном парциальном давлении его в газовой фазе [1; 6];  $\epsilon_{ХА}$  – выход по хлорангидриду; ЭД – этилендиамин; ПП – пиперазин; ГМДА – гексаметилендиамин

На установках газожидкостной поликонденсации, оборудованных двухступенчатым конфузorno-диффузорным ( $d = 16 \text{ мм}$ ) и одноступенчатым ( $d = 50 \text{ мм}$ ) с реакционной камерой щелевого типа и решеткой реакторами-фибридаторами [9], проведены две серии опытов (табл. 2) с целью поиска путей синтеза полностью ароматических гомополиамидов: фенилон, терлон и поли-м-фенилентерефталамида.

Таблица 2. Синтез ароматических полиамидов

Номер опыта	Ацилируемый мономер	Ацилирующий мономер	Ацелирующей мономер	Акцептор	$C_{\text{ХФ}}$ , моль/м <sup>3</sup>	n <sub>ДА</sub> :n <sub>ХА</sub> , моль/моль	W <sub>r</sub> , м/с	Полиарамид	$\eta_{\text{прив}}$ , x 10 <sup>-2</sup> , м <sup>3</sup> /кг	$\epsilon_{\text{ХА}}$ , %	Реактор
1	m-FDA	ХАИК	ХАИК	NaOH	0,7	1,5 : 1	7,4	фенилон	1,9	46,3	Одноступенчатый целевой с решеткой, d = 50 мм
2	то же	то же	то же	то же	0,7	2 : 1	7,4	то же	2,2	53,0	
3	-«-	-«-	-«-	-«-	0,7	3 : 1	2	-«-	1,7	55,0	
4	-«-	-«-	ХАТК	-«-	0,7	3 : 1	2	поли-m-ФТФА	1,8	62,0	
5	-«-	-«-	ХАИК	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1,1	1,4 : 1	27	фенилон	1,1	42,7	Двухступенчатый конфузорный диффузорный d = 16 мм
6	-«-	-«-	то же	КОН	1,1	1,4 : 1	27	то же	1,0	50,3	
7	-«-	-«-	-«-	-	1,1	1,4 : 1	27	-«-	1,1	53,6	
8	-«-	-«-	ХАТК	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1,1	1,4 : 1	27	поли-m-ФТФА	1,5	73,7	
9	n-FDA	то же	то же	то же	0,8	1,9 : 1	27	терлон	1,7	60,5	
10	то же	-«-	-«-	КОН	0,8	1,9 : 1	27	то же	1,6	74,1	
11	-«-	-«-	-«-	-	0,8	1,9 : 1	27	-«-	1,9	56,1	

Примечание: m-FDA – m-фенилендиамин, n-FDA – n-фенилендиамин, поли-m-ФТФА – поли-m-фенилентерефталамид.

В ходе эксперимента варьировали природу ацилируемого и ацилирующего мономеров, акцептора, важнейшие параметры процесса, конструкцию реакционной камеры. Результаты исследований показали принципиальную возможность использования в качестве ацилируемых мономеров как мета-, так и парафенилендиамина при газожидкостном способе синтеза полиарамидов в пенном режиме. Однако их молекулярная масса, выход и морфология (во всех опытах получен полимер в виде порошка) не удовлетворяют требованиям, предъявляемым к фибридам, получаемым реакционным формованием способом газожидкостной поликонденсации.

Для достижения названной цели необходима дальнейшая разработка способа и устройства по трем направлениям: повышение основности арилсодержащих мономеров, увеличение времени контакта фаз, несущих ацилируемый и ацилирующий мономеры, в реакционной зоне и изменение физико-химических условий фазообразования в процессе газожидкостного полиамидирования. В диффузорно-пенном реакторе-фибридаторе из расплава терефталохлорида и 0,1 М воднощелочного раствора м-ксилилендиамина получен (табл. 3) гомополиамид поли-м-ксилилентерефталамид (ПА-КТ)

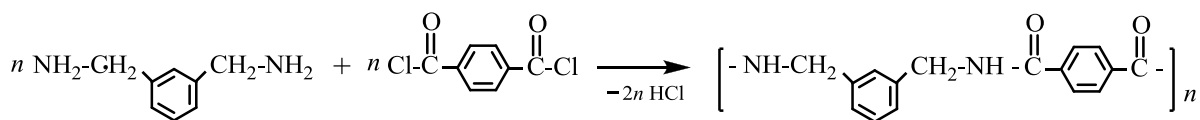


Таблица 3. Синтез гомо- и сополиамидов на основе ксилилендиаминов газожидкостной поликонденсацией:

$W_{г.ф} = 32 \text{ м/с}$ ;  $C_{ДА}^{ж.ф} = 0,1 \text{ кмоль/м}^3$ ;  $n_{ДА}/n_{ХА} = 1,5:1$ ;  $P_{изб} = 0,07 - 0,08 \text{ МПа}$ ;  $T_{ж.ф} = 99-102^\circ\text{C}$ ;  $W_{ж.ф} = 1,85 \text{ м/с}$

Но мер опы та	Состав жидкой фазы, % мол.		Состав газовой фазы, % мол.		$T_{г.ф.}$ °C	$\eta_{при}$ в, х $10^2$ , $\text{м}^3/\text{кг}$ г	$\epsilon_{ХА}$ , %	С П, Ш -Р	$T_{пл}$ , °C	Примечание
	м- КДА	п- КДА	ХА ТК	ХА ИК						
1	100	—	100	—	190	4,4	55	58	—	Длинноволокнистые эластичные фибриды
2	75	25	100	—	190	1,1	75	39	325	Мелкая крошка
3	75	25	25	75	160	3,8	42	14	210	Гидрофобные жесткие куски
4	75	25	—	100	150	3,2	45	13	—	Монолитный гидрофобный продукт

Анализ поискового эксперимента показывает, что на основе чистого *m*-ксилилендиамина в условиях поликонденсации на границе раздела жидкость–газ в пенном режиме образуются высокополимеры с одновременным формованием ВПС (фибридов).

При взаимодействии изомерной смеси ксилилендиаминов с изофталоилхлоридом фибриды в процессе полиамидирования не образуются. У ксилилендиаминов свободная пара электронов атома азота аминогруппы не сопряжена с кратными связями фенильного ядра, поэтому реакционные центры ксилилендиаминов должны быть в такой же степени подвижны, как и у алифатических диаминов. Но результаты опытов показывают, что молекулярная масса гомо- и сополиксилиленфталамидов гораздо ниже, чем у полигексаметиленфталамидов, полученных в аналогичных условиях, что объяснимо с позиции роста цепи недостаточным временем пребывания высокоароматических растущих цепей в метастабильном растворенном состоянии.

Ацилируемые мономеры активно участвуют в качестве сомономеров в процессах интербисополиамидирования, при этом интермономерами могут быть как изо-, так и терефталоилхлорид. Эксперимент выполнен на пилотной установке с реактором-фибридатором, включающим двухступенчатую реакционную камеру конфузорно-диффузорного типа с наибольшим внутренним диаметром  $d = 16$  мм [10].

Влияние состава ацилируемой смеси мономеров жидкой фазы иллюстрирует табл. 4.

Эксперимент показал, что в росте полиамидной цепи участвуют как алифатические (ГМДА) и циклоалифатические (пиперазин), так и ароматические ацилируемые мономеры (диамины). Молекулярная масса (выражена через  $\eta_{\text{прив}}$ ) и выход 6ПИ и 6ФТ монотонно возрастают по мере увеличения содержания в ацилируемой смеси гексаметилендиамина. Результат объясняется, во-первых, повышенной активностью и, следовательно, повышенной реакционной способностью первичных  $NH_2$ -групп гексаметилендиамина в сравнении с реакционными центрами пиперазина и фенилендиамина. Во-вторых, радикал его обладает относительно высокой гидрофильностью и, как следствие, повышенным временем пребывания в метастабильном растворенном состоянии, лимитирующем длину цепи полиамида. Сополиамиды 6ФТ-90 и 6ФТ-70 имеют морфологию, характерную для фибридов. Сополиамид 6ФТ-50 и все сополиизофталамиды получены в виде порошка и фибридов не содержат.

Таблица 4. Влияние состава мономерной смеси жидкой фазы на выход и свойства сополиамидов 6ПИ и 6ФТ:

$$W_{г.ф} = 32 \text{ м/с}; L = 0,372 \text{ м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{с}; C_{ДА}^{ж.ф} = 0,1 \text{ кмоль/м}^3; C_{NaOH}^{ж.ф} = 0,14 \text{ кмоль/м}^3;$$

$$T_{ж.ф} = 98\text{--}99 \text{ }^\circ\text{C}$$

Номер опыта	Состав жидкой фазы, кмоль/м <sup>3</sup>			$C_{ХА}^{ж.ф.}$ , моль/м <sup>3</sup>	п <sub>ДА</sub> /п <sub>ХА</sub> , моль/моль	Т <sub>г.ф</sub> , °С	$\eta_{при}$ в, х 10 <sup>2</sup> , м <sup>3</sup> /кг	$\varepsilon_X$ , А, %	С П, Ш-Р	W, %	Полиамид
	П П	ГМД А	П-ФД А								
1	0,01	0,09	–	1,44	0,8 : 1	190	10,8	74,7	–	53,6	6ПИ-90
2	0,02	0,08	–	1,19	1 : 1	190	9,8	67,3	–	50,9	6ПИ-80
3	0,03	0,07	–	0,88	1,4 : 1	194	9,5	66,9	–	62,8	6ПИ-70
4	0,05	0,05	–	1,17	1 : 1	196	8,5	59,9	–	63,8	6ПИ-50
5	0,07	0,03	–	1,09	1,1 : 1	191	8,0	53,9	–	52,9	6ПИ-30
6	–	0,09	0,01	1,03	1,5 : 1	210	7,8	98,0	75	84,0	6ФТ-90
7	–	0,07	0,03	1,03	1,5 : 1	210	5,0	79,7	80	84,8	6ФТ-70
8	–	0,05	0,05	1,03	1,5 : 1	210	4,0	56,6	88	85,8	6ФТ-50

Примечание: W – влажность полимера после центрифугирования; 6 – гексаметилендиамин; П – пиперазин; И – изофталоилхлорид; Т – терефталоилхлорид; Ф – п-фенилендиамин; L – плотность орошения жидкой фазой поперечного сечения реакционной камеры

Как отмечено выше, одной из важнейших характеристик реакционных систем газожидкостного полиамидирования является их способность в процессах синтеза к фибридообразованию, т.е. к самосвязыванию и формированию листовидных материалов. На это свойство оказывает влияние химическое строение как ацилирующих, так и ацилируемых мономеров. Установлено [1], что все полиизофталамиды формируются в виде свернутых газонаполненных структур, неспособных к самосвязыванию. Большинство политерефталамидов удовлетворяют требованиям, предъявляемым к фибридам [5]. Однако ряд ацилируемых мономеров при взаимодействии с терефталоилхлоридом образуют полиамиды морфологической структуры, не содержащей волокнисто-пленочных связующих. Анализируя и обобщая массив экспериментальных данных, в работе [10] графо-аналитическим способом установлены критерии фибридообразования:

– параметр растворимости полимера

$$\delta = \sqrt{\Delta E / V} < 30,6 \text{ Дж}^{0,5} / \text{см}^{1,5}$$

(E – энергия когезии; V – объем);

–  $T_c / T_{пл} < 0,78 \text{ К/К}$  – степень симметрии полимерной цепи

( $T_c$ ,  $T_{пл}$  – температуры стеклования и плавления полиамида).

В соответствии с найденными критериями определены возможности использования в процессах реакционного формования фибридов способом газожидкостного полиамидирования в качестве ацилируемых мономеров в реакционных системах, включающих дихлорангидриды терефталевой, глутаровой, адипиновой и себаценовой кислот, большого ряда алифатических, циклоалифатических и арилалифатических диаминов.

Обобщая экспериментальные данные, следует отметить факторы, определяющие реакционную способность в описанном процессе ацилируемых мономеров и свойства получаемых полиамидов:

- основность диамина (подвижность реакционного центра аминогрупп);
- длина радикала и вероятность циклизации;
- вероятность взаимодействия радикала диамина с реакционными центрами (эффект сопряжения);
- поверхностная активность мономера и скорость диффузии его к границе раздела (реакционной зоне), высота реакционной зоны;
- мольное соотношение ацилируемого и ацилирующего мономеров на входе в реакционную камеру;
- рН среды, природа акцептора и мольное соотношение акцептора и ацилируемого мономера.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Никифоров В.А., Масленникова Г.А., Панкратов Е.А., Лагусева Е.И. // Физико-химия полимеров: синтез, свойства и применение: сб. научн. тр. Тверь, 2002. Вып. 8. С. 224.
2. Соколов Л.Б. Основы синтеза полимеров методом поликонденсации. М.: Химия, 1979. 264 с.
3. Игонин В.Б. Поверхностная активность некоторых диаминов на границе вода-воздух / В.Б. Игонин, В.З. Никонов, Л.Б. Соколов // Журн. физ. химии. 1978. Т. 52, № 9. С. 2341.
4. Никифоров В.А., Панкратов Е.А., Маркова В.А., Костюкевич В.И., Смирнова С.В. // Физико-химия полимеров: синтез, свойства и применение: сб. научн. тр. Тверь, 1996. Вып. 2: С. 133–140.
5. Начинкин О.И. Волокнисто-пленочные полимерные связующие и изделия на их основе / О.И. Начинкин, Э.Б. Дьяконова, И.Г. Рубан. Л.: Химия, 1982. 80 с.
6. Лагусева Е.И., Панкратов Е.А., Никифоров В.А. // Материалы 10-й Международной научно-практической конференции «Ключевые вопросы в современной науке»-2014. Т.32. Химия и химическая технология. Физика. София: «БялГрад-БГ» ООД.
7. Коршак В.В. Неравновесная поликонденсация / В.В. Коршак, С.В. Виноградова. М.: Наука, 1972. 696 с.
8. Соколов Л.Б. // Высокомолекулярное соединение. 1964. Т. 6, № 12.
9. Никифоров В.А. // Журн. прикл. химии, 1986. Т. IX, № 1.
10. Панкратов Е.А., Березкин А.В., Никифоров В.А., Папулов Ю.Г. // Физико-химия полимеров: синтез, свойства и применение: сб. научн. тр. Тверь, 2000. Вып. 6. С. 156.

## СВЕРХСШИТЫЙ ПОЛИСТИРОЛ КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЙ НОСИТЕЛЬ ДЛЯ СИНТЕЗА КАТАЛИЗАТОРОВ РЕАКЦИИ КРОСС-СОЧЕТАНИЯ СУЗУКИ-МИЯУРА

*Представлен обзор современных проблем и достижений, связанных с использованием гомо- и гетерогенных палладиевых катализаторов реакции Сузуки–Мияура. Обнаружено, что для разработки эффективных катализаторов принципиально важны наличие сильного химического взаимодействия между лигандами и палладием либо между палладиевым комплексом и носителем, а также возможность инкапсулирования наночастиц или комплексов палладия в порах (пустотах) носителя. Показано, что сверхсшитый полистирол является перспективным носителем для синтеза катализаторов реакции кросс-сочетания Сузуки–Мияура.*

Реакция Сузуки–Мияура – важный метод формирования арил-арил связи, использующий в качестве исходных соединений арил галогениды и фенилбороновые кислоты, который находит широкое применение в синтезе активных фармацевтических ингредиентов и средств защиты растений. Многочисленные исследования, проводимые в этой области, подтверждают достоинства этой реакции по сравнению с другими методами кросс-сочетания, такие, как высокая стабильность, мягкие условия реакции, использование неорганических оснований [1].

Несмотря на факт, что гомогенные катализаторы, основанные на различных фосфиновых комплексах, интенсивно используются для проведения реакции Сузуки–Мияура, эти систем сложность отделения и повторного использования. Указанные недостатки можно устранить с помощью гетерогенных или квази-гомогенных палладиевых катализаторов, так как они могут быть легко отделены от реакционной смеси и использованы повторно [1–9].

Перспективным направлением является разработка безлигандных каталитических систем [10]. Внимание исследователей привлекает разработка новых безлигандных каталитических систем, способных проводить реакцию Сузуки в мягких условиях в водной среде. Самым известным безлигандным катализатором является Pd/C [11]. По сравнению с дорогими и нестойкими при хранении гомогенными палладиевыми комплексами Pd/C прост в изготовлении и может быть отделен от реакционной смеси с помощью обычной фильтрации или центрифугирования. К безлигандным катализаторам реакции Сузуки относят также ацетат палладия [12] и хлорид палладия [10], которые в

процессе реакции выпадают в осадок в виде металлического палладия и также могут быть отфильтрованы.

В случае безлигандных каталитических систем в настоящее время ведутся споры о том, какой тип палладия (растворимые комплексы, молекулярные формы, кластеры, наночастицы или массивный металлический палладий) отвечает за каталитическую активность, так как было обнаружено, что имеют место вымывание палладия в раствор в виде гомогенных комплексов с исходными веществами (окислительное присоединение арил-галлида к палладию) и его рекристаллизация на массивный палладий или на носитель. При этом небольшие кластеры палладия, образующиеся в результате распада комплексов палладия с арил-галлидом, остаются в растворе и не принимают дальнейшего участия в реакции, что приводит к постепенному падению активности исходного катализатора. Важно учитывать, что стабильность комплексов палладия в растворе повышается при снижении температуры (например, с 140 °С до 65 °С), тогда как более высокие температуры ускоряют восстановление палладия и его осаждение.

Таким образом, главной проблемой, связанной с использованием безлигандных катализаторов, является необратимое вымывание палладия, а наиболее активной формой палладия считаются молекулярные формы, источником которых, в свою очередь, служат наночастицы [13]. Причем ключевым фактором, влияющим на поведение катализатора, является диаметр наночастиц [14]. Так, например, было показано [15], что наночастицы палладия диаметром 4 нм, синтезированные в пористом оксиде кремния, обладают большей активностью в реакции Сузуки по сравнению с наночастицами диаметром 7 нм. В этой связи следует отметить, что коммерческий Pd/C, который наиболее часто используется в промышленности для проведения реакции Сузуки, представляет собой нерегулярные кластеры палладия различных размеров, хаотично расположенные на поверхности активированного угля [16].

Поэтому проблема поиска новых безлигандных катализаторов реакции Сузуки–Мияура остается актуальной. Несмотря на все многообразие методов синтеза безлигандных катализаторов (с использованием неорганических носителей – оксидов и солей металлов, цеолитов и углеродных носителей – активированного угля, углеродных нанотрубок), сегодня наиболее перспективными носителями считаются наноструктурированные полимеры [11; 13], позволяющие контролировать рост наночастиц и предотвращать их агрегацию. Благодаря многообразию свойств (наличие функциональных групп, молекулярная масса, степень сшивки, гидрофильность или



гидрофобность и т.п.), полимеры предоставляют возможность воздействовать на процессы формирования наночастиц [17–19].

Ранее уже были предприняты попытки синтезировать полимер-содержащие катализаторы реакции Сузуки на основе блок-сополимеров, полиэлектролитов, дендримеров и др. [13; 20].

Группой ученых из Китая [9] были предприняты попытки иммобилизовать нефосфиновый гомогенный палладиевый катализатор (палладий-иминоуксусную кислоту (IDA-Pd)) на внешнюю оболочку рН-чувствительных ядерно-оболочковых микросфер поли(стирол-со-метакриловой кислоты) (PS-co-PMAA). Реакцию Сузуки йод-, бром- и хлор-замещенных ароматических соединений с фенилбороновой кислотой проводили в водной среде в присутствии 0.1 мольн.% Pd (относительно арил галогенида) при температуре 90 °С, используя  $K_2CO_3$  в качестве основания. Результаты каталитического тестирования показали, что PS-co-PMAA-IDA-Pd высоко активен (выход продукта составлял более 92%, продолжительность реакции 1 ч) [9]. Однако катализатор оказался не стабильным, и выход продукта снизился после четвертого цикла.

Группой британских ученых сообщалось [7], что несимметричный Pd (II) комплекс типа салена, иммобилизованный на полистирол-дивинилбензол поперечно-сшитой смоле Меррифилда, может быть использован в качестве активного и стабильного катализатора реакции Сузуки. Были проведены кинетические исследования при 90°C с использованием  $K_3PO_4$  в диметилформамиде (DMF) [7]. Однако после четвертого цикла выход продукта значительно снизился, показав нестабильность этого катализатора.

Наиболее эффективными из всех разработанных за последнее десятилетие полимер-содержащих катализаторов стали комплексы палладия, иммобилизованные на полипропиленовые нити, известные под торговой маркой «FiberCat» и «SMOPEX» [21; 22]. Палладий в таких катализаторах расположен на поверхности непористых полимерных нитей и был доступен для реагентов. Однако несмотря на то, что в присутствии катализаторов «FiberCat» и «SMOPEX» достигается высокий выход продукта (до 100%), было обнаружено, что после четырех-пяти циклов повторного использования активность катализаторов резко снижается, в некоторых случаях до практически полной остановки (выход продукта порядка 5%) [21]. Наблюдаемая потеря активности, по-видимому, связана с тем, что роль полипропиленовых нитей сводится к простой иммобилизации комплексов палладия. Использованный полимер не является наноструктурированным и не привносит дополнительных возможностей с точки зрения стабилизации комплексов и наночастиц палладия. То

есть данные катализаторы аналогичны гомогенным комплексам, гетерогенизированным с использованием неорганических носителей.

Суммируя вышеизложенное, можно сделать вывод, что для разработки катализаторов реакции Сузуки-Мияура принципиально важно выполнение двух условий: инкапсулирование в порах (пустотах) носителя наночастиц или комплексов палладия и сильное химическое взаимодействие между иммобилизованными лигандами и палладием. Таким образом, возможность стабилизации наночастиц палладия в порах полимерного носителя приобретает особую значимость ввиду существующих ограничений на содержание палладия в фармацевтической продукции [22].

Целью настоящего исследования является изучение возможности получения активных, селективных и стабильных палладиевых катализаторов реакции кросс-сочетания Сузуки–Мияура на основе пористой полимерной матрицы сверхсшитого полистирола (СПС). СПС – это полимерная сеть, в которой «поры» формируются спонтанно в ходе синтеза полимера. Уникальным свойством СПС является его способность к набуханию в различных растворителях, что способствует включению органо-металлических соединений в матрицу СПС [23]. В связи с его высокой степенью сверхсшивки, которая может превышать 100 %, СПС состоит из жестких нанопустот («нанопор»), которые создают поверхности раздела между объемом пор и стенками полимера – наноструктуры, служащие нанореакторами для роста частиц [19; 24–25]. О первом использовании СПС в качестве среды для формирования наночастиц металлов сообщалось в 1999 г. [26]. В ходе исследования процесса синтеза частиц Со [26] было обнаружено, что в относительно широком интервале концентраций металла именно наноразмерные пустоты СПС отвечают за контролируемое формирование частиц (имеет место физическое ограничение размера наночастиц размером пор (2 нм)). В случае Pt [27] механизм формирования наночастиц иной: поры СПС ограничивают количество прекурсора металла, заполняющего отдельную пору; при восстановлении его объем уменьшается (увеличивается плотность) до объема частицы. Как результат диаметр наночастиц Со почти в два раза превышает размер наночастиц Pt [27]. Pd-содержащие каталитические системы на основе СПС проявили высокую активность и селективность в реакциях гидрирования  $-C\equiv C-$  связи ацетиленовых спиртов и гидродеоксигенирования жирных кислот для производства биодизеля второго поколения [28–33].

Таким образом, нами был синтезирован ряд катализаторов Pd/СПС при варьировании содержания металла, природы прекурсора палладия и способа восстановления. Было показано, что разработанные катализаторы проявляют высокую активность в реакции кросс-

сочетания 4-броманизола и фенилбороновой кислоты (конверсия 4-броманизола не менее 95%, продолжительность реакции 1 ч).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

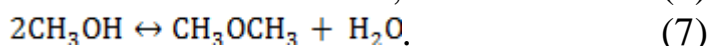
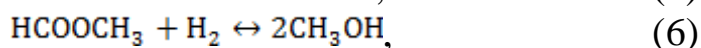
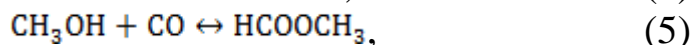
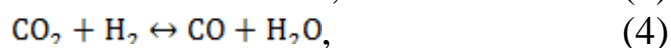
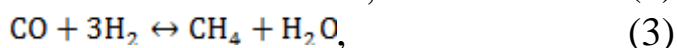
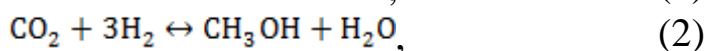
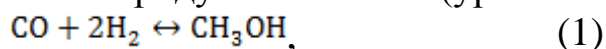
1. Hajipour A.R. // *J. Chem. Sci.* 2014. № 126. P. 85.
2. Narayanan R.// *Top. Catal.* 2008. № 47. P. 15.
3. Lemay M.// *Top. Catal.* 2010. № 53. P. 1059.
4. Lu F.// *Tetrahedron Letters.* 2004. № 45. P. 9443.
5. Phan N.T.S. // *Tetrahedron Letters.* 2004. № 45. P. 7915.
6. Hajipour A.R. // *J. Chem. Sci.* 2014. № 126. P. 85.
7. Ouyang X. // *Catal. Org. React.* 2009. № 123. P. 233.
8. Kantam M.L.// *Adv. Synth. Catal.* 2007. № 349. P. 1141.
9. Zhang J. // *Adv. Synth. Catal.* 2008. № 350. P. 2065.
10. Pan C. // *Catalysis Communications.* 2008. № 9. P. 321
11. Sołoducho J.//*Advances in Chemical Engineering and Science.*2013. №3.P. 19.
12. Alimardanov L. // *Adv. Synth. Catal.* 2004. №346. P. 1812.
13. Astruc D. // *Inorg. Chem.* 2007. №46. P. 1884.
14. Huang L. // *Physical Chemistry.* 2013. №3. P. 21.
15. Budroni G.// *Journal of Catalysis.* 2007. № 251. P. 345.
16. Midgley P.A.// *Angew. Chem.* 2002.№ 114. P. 3958.
17. Durán Pachón L.// *Appl. Organomet. Chem.* 2008. № 22. P. 288.
18. Minelli C.// *Diss. Doctor of Chem. Sciences: ETH.* 2004. № 3092, Lausanne, EPFL,
19. Bronstein L.M.// *Wiley-VCH GmbH & Co. KgaA, Weinheim,* 2007.
20. Pagliaro M.// *Cara. ChemCatChem.* 2012. № 4. P. 432.
21. Colacot T.J.// *Organometallics.* 2002. № 21. P. 3301.
22. Colacot T.J.// *Organometallics.* 2008. № 27. P. 5605.
23. Davankov V.A.// *Reactive Polymers.* 1990. № 13.P. 27.
24. Бронштейн Л.М. // *Успехи химии.* 2004. №73. С. 542.
25. Bronstein L.M. *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology:* ed. H.S. Nalwa. Los Angeles, USA, 2004.
26. Sidorov S.N.// *Chem. Mater.* 1999. V. 11. P. 3210.
27. Sidorov S.N. // *J. Am. Chem. Soc.* 2001. V. 123, Iss. 43.-P. 10502.
28. Степачева А.А.// *Вестник ТвГУ. Серия «Химия».* 2013. Вып. 15, № 14. С. 162.
29. Степачева А.А.// *Научно-технический вестник Поволжья.* 2013. №3. С. 56.
30. Быков А.В.// *Катализ в промышленности.* 2014. № 2. С. 72.
31. Степачева А.А.// *Катализ в промышленности.* 2014. № 3. С. 73.
32. Степачева А.А.// *Известия вузов: Химия и химическая технология.* 2014. Т. 57, № 3. С. 3.
33. Nikoshvili L.// *Catal. Today,* 2014 (in press). DOI: 10.1016/j.cattod.2014.01.045.

## ЖИДКОФАЗНЫЙ СИНТЕЗ МЕТАНОЛА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПОЛИМЕР-СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ЦИНКА

*Исследованы возможности применения в жидкофазном синтезе метанола полимер-стабилизированных катализаторов на основе цинка. Исследовалось влияние содержания активной фазы катализатора и влияние полярности растворителя на скорость образования метанола. При варьировании состава активной фазы катализатора в пределах от 3 до 10% Zn в полимерной матрице MN-100 наибольшую скорость образования метанола показал катализатор с содержанием Zn 7,5%. Наибольшая скорость образования метанола при варьировании соотношения додекан-изопропиловый спирт достигается при проведении эксперимента в чистом изопропиловом спирте с достижением селективности по метанолу 92,5%. При варьировании давления в пределах от 15 до 50 атм., наибольшая скорость образования метанола достигается при давлении 15 атм. Показано, что основным побочным продуктом синтеза является метан.*

Современная химическая промышленность потребляет значительные количества метанола для получения формальдегида, синтеза сложных эфиров органических и неорганических кислот, метил-трет-бутилового эфира, являющегося высокооктановой добавкой к топливу [1]. В последнее время наметились новые перспективные направления использования метанола, такие, как очистка сточных вод, производство синтетического протеина и топливных элементов, конверсия в углеводороды с целью получения топлива [2; 3; 4].

В ходе синтеза метанола возможно протекание ряда химических превращений исходных веществ и продуктов синтеза (уравнения 1–7).



Практикой установлено, что газ для синтеза метанола должен содержать компоненты в соотношении, близком к стехиометрическому. Для получения такого соотношения в большинстве случаев состав газа необходимо корректировать [5; 6].

В настоящее время существуют газофазный (двухфазный) и жидкофазный (трехфазный) каталитические методы синтеза метанола. В

случае жидкофазного синтеза имеет место трехфазная система «газ-катализатор-растворитель» на измельченном катализаторе, псевдооживленном в циркулирующем потоке жидкого инертного высококипящего углеводорода [7]. К преимуществам жидкофазного синтеза относятся: простота конструкции реактора, достаточно равномерное распределение жидкости и газа по площади поперечного сечения реактора, возможность ввода и вывода из системы катализатора без ее остановки, сравнительно низкая осевая диффузия газа и эффективное использование тепла реакции [3; 8–11].

В данной работе представлены результаты каталитического тестирования полимерстабилизированных катализаторов на основе цинка в жидкофазном синтезе метанола.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

*1. Приготовление катализатора.* Для приготовления катализатора используется навеска сверхшитога полистирола (СПС) MN100 (фракция менее 0,072 мм) массой 3 г. Готовится водно-спиртовой раствор. 2 мл этого раствора смешивают с 5 мл ТГФ. В полученной смеси растворяют навеску соли цинка. СПС обрабатывают смесью в течение 10 мин. Пропитанный СПС сушат при 70 °С, после этого обрабатывают раствором соды. Количество соды эквивалентно количеству цинка. Обработка происходит в течение 10 мин. Затем обработанный СПС сушат при 70 °С и промывают водой до нейтрального рН.

*2. Подготовка катализатора.* Катализатор восстанавливался в токе водорода 100 мл/мин при 300 °С и хранился в среде азота.

*3. Методика эксперимента.* Схема проточной лабораторной установки жидкофазного синтеза метанола представлена на рис. 1.

Перед началом экспериментов готовилась исходная газовая смесь – синтез-газ: из баллонов с чистыми газами (1–2) через газораспределительный щит (3) по очереди газы подавались в буферный баллон (4), наполнение которого контролировалось манометрически. Затем газохроматографически устанавливался точный состав газовой смеси. Проведение эксперимента: в реактор (5) объемом 25 мл снабженный пропеллерной мешалкой загружали 0.5 г катализатора и 15 мл растворителя, продували водородом из баллона (1) и устанавливали давление водорода в 30 атм., поток 10 мл<sub>н</sub>/мин и проводили нагрев при скорости перемешивания 250 об/мин. По достижении заданной температуры заменяли водород на синтез-газ из буферного баллона (4), устанавливали рабочее давление и скорость газового потока. Скорость перемешивания повышали до 750 об/мин. Синтез осуществлялся при выбранной температуре. Отходящий

парогазовый поток по обогреваемой магистрали через клапан обратного давления (6) направлялся в хроматографическую систему онлайн анализа (7) и удалялся из системы через мыльно-пенный расходомер (9).

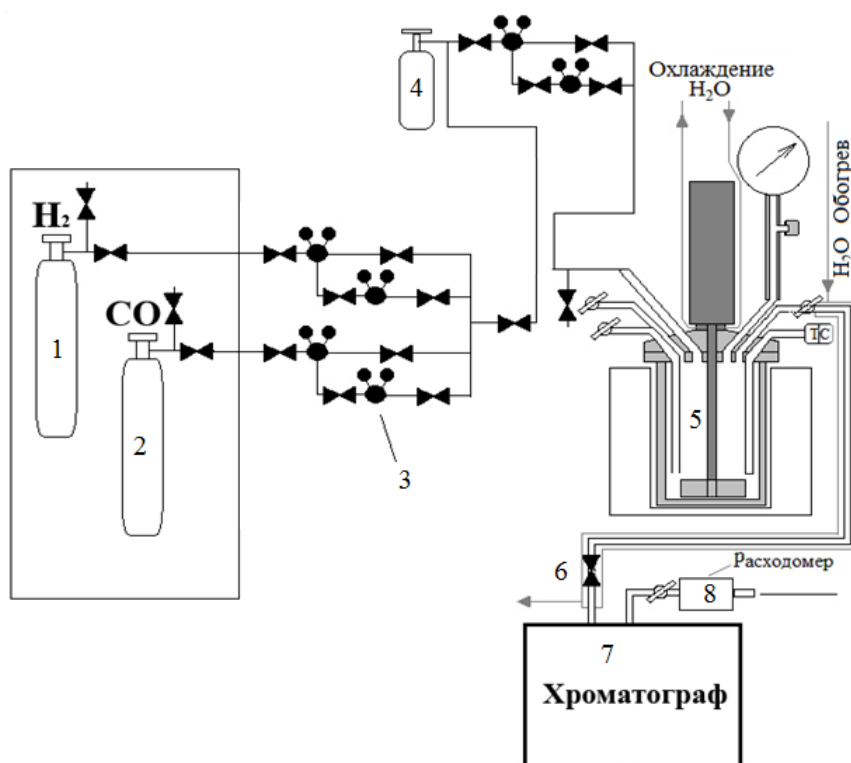


Рис. 1. Схема проточной лабораторной установки жидкофазного синтеза метанола: 1–2 – баллоны со сжатыми газами, 3 – газораспределительный щит, 4 – буферный баллон, 5 – реактор, 6 – клапан обратного давления, 7 – газовый хроматограф, 8 – мыльно-пенный расходомер.

В ходе исследования жидкофазного синтеза метанола проводилось три серии экспериментов: 1) варьирование содержания активной фазы в катализаторе, 2) варьирование состава растворителя, 3) варьирование давления в реакторе. Эксперименты проводились при температуре 170<sup>0</sup>С и скорости газового потока 45 мл<sub>н</sub>/мин.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В ходе исследования зависимости скорости образования метанола от состава катализатора в среде изопропилового спирта было установлено, что при варьировании состава активной фазы катализатора в пределах от 3 до 10% Zn. Наибольшую скорость образования метанола показывают 7,5% Zn на MN100. Скорость образования метанола в эксперименте с данным катализатором увеличивается, достигая 2250 мг на килограмм катализатора в час при скорости потока 45 мл<sub>н</sub>/мин и давлении 30 атм. Одновременно с увеличением выхода метанола происходит повышение селективности процесса до 92,5 % для 7,5% Zn на MN100 (рис. 2).

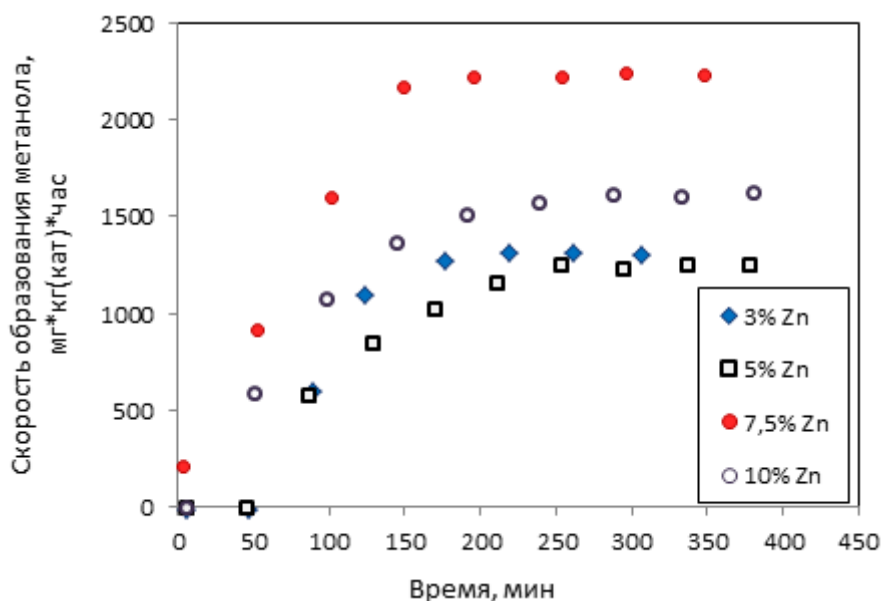


Рис.2. Зависимости скорости образования метанола от содержания цинка в активной фазе катализатора

В ходе эксперимента было проведено исследование влияния полярности растворителя на скорость образования метанола с 7,5% Zn на MN100. Были проведены эксперименты по варьированию состава растворителя додекан:ИПС: 1) 2:1; 2) 1:1; 3) чистый изопропиловый спирт. Было установлено, что наибольшая скорость образования метанола достигается при проведении эксперимента в чистом изопропиловом спирте (рис. 3).

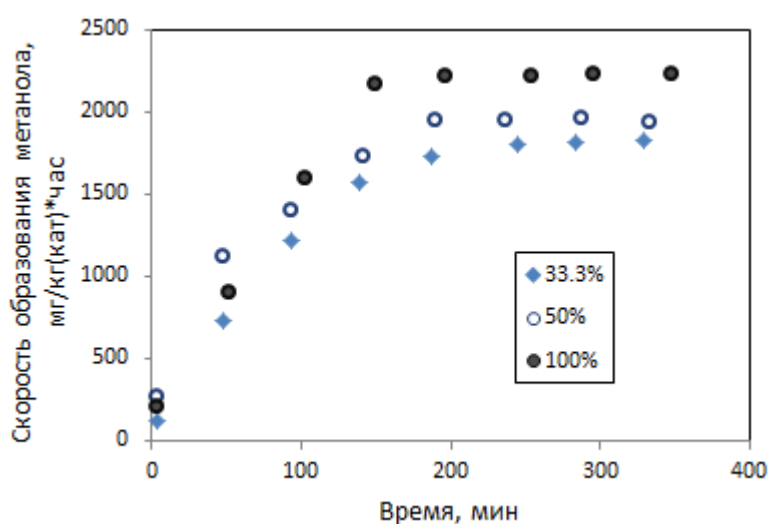


Рис.3. Зависимость скорости образования метанола от содержания изопропилового спирта в растворителе (33.3%, 50%, 100%)

В ходе исследования зависимости скорости образования метанола от давления в среде изопропилового спирта для 3% Zn на MN100 было установлено, что при варьировании давления в пределах от 15 до 50 атм.

наибольшая скорость образования метанола достигается при 15 атм. Скорость образования метанола в эксперименте с данным катализатором при 170<sup>0</sup>С увеличивается, достигая почти 3300 мг на килограмм катализатора в час при скорости потока 45 млн/мин. Одновременно с увеличением выхода метанола происходит повышение селективности процесса до 97,0 % (рис. 4).

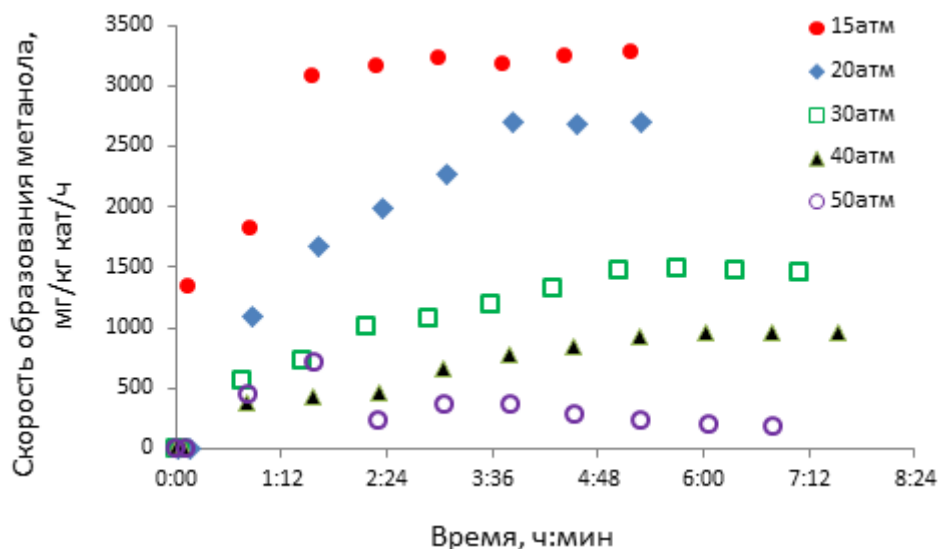


Рис.4. Зависимости скорости образования метанола от давления в реакторе

Известно [9; 13], что типичными побочными продуктами жидкофазного синтеза метанола являются низшие алканы, низшие спирты, диметилловый эфир, муравьиный альдегид и вода, муравьиная кислота и ее метиловый эфир (реакции 3–7), в данном исследовании кроме метана были зафиксированы следовые количества воды. Кислородсодержащие соединения представлены только целевым продуктом. Основным побочным продуктом синтеза является метан.

Таким образом, при жидкофазном синтезе метанола, из множества возможных маршрутов явным образом реализуются реакции 1-3.

В ходе рассмотрения полимер-стабилизированных катализаторов на основе цинка исследовалось влияние содержания активной фазы катализатора на скорость образования метанола и влияние полярности растворителя. При варьировании состава активной фазы катализатора в пределах от 3 до 10% Zn, наибольшая скорость образования метанола наблюдалась для системы 7,5% Zn/MN100. При варьировании состава растворителя наибольшая скорость образования метанола достигается при проведении эксперимента в чистом изопропиловом спирте с достижением селективности по метанолу 92,5%. В ходе исследования влияния давления на скорость образования метанола в интервале от 15 до 50 атм. наибольшая скорость образования метанола наблюдалась при 15 атм. Во всем исследованном диапазоне в парогазовой смеси



отсутствует типичный побочный продукт синтеза метанола – диметилвый эфир. Основной побочный продукт синтеза – метан.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. High-performance Cu/MgO–Na catalyst for methanol synthesis via ethyl formate / Baoshan Hu, Kaoru Fujimoto // *Appl Catal A-Gen*. 2008. № 346. С. 174–178
2. Application of water vapor-permselective alumina–silica composite membrane in methanol synthesis process to enhance CO<sub>2</sub> hydrogenation and catalyst life time / Farsi M., Jahanmiri A. // *Ind Eng Chem Res*. 2012. № 18. С. 1088–1095
3. Liquid-phase methanol synthesis in apolar (squalane) and polar (tetraethylene glycol dimethylether) solvents / Gerard P. van der Laan, Antonie A.C.M. Beenackers, Baiquan Ding, Johan C. Strikwerda // *Catal Today*. 1999. № 48. С. 93-100
4. Liquid phase methanol and dimethyl ether synthesis from syngas / Sunggyu Lee, Abhay Sardesai // *Topic Catalysis*. 2005. V. 32. С. 3–4.
5. R. Quinn, T.A. Dahl, B.A. Toseland // *Appl Catal A-Gen* 2004. № 272. С. 61–68.
6. Технология синтетического метанола / М.М. Караваев, В.Е. Леонов, И.Г. Попов, Е.Т. Шепелев. М.: Химия, 1984.
7. Теоретические основы процесса синтеза метанола / Розовский А.Я., Лин Г.Е. М.: Химия. 1990.
8. Sabine Schimpf, Andr Rittermeier, Xiaoning Zhang, Zi-An Li and al. // *Chemcatchem*. 2010. № 2. С. 214–222.
9. Influence of the calcination on the activity and stability of the Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst in liquid phase methanol synthesis / X. Zhang et al. // *Fuel* 89 (2010) 1348–1352
10. Mabuse H., Hagihara K., Watanabe T., Saito M. // *Energy Comers. Mgmt.* – Vol. 38. – 1997. – С. 437–442
11. Liquid phase methanol synthesis from CO<sub>2</sub> utilizing liquid-liquid separation / K. Hagihara et al. // *Catalysis Today* 36 (1997) 33–37.
12. Marko Setinc, Janez Levec // *Chem Eng Sci*. 1999. № 54. С. 3577–3586.
13. Yisheng Tan, Hongjuan Xie, Haitao Cui, Yizhuo Han, Bing Zhong Modification of Cu-based methanol synthesis catalyst for dimethyl ether synthesis from syngas in slurry phase // *Catal Today*. 2005. № 104. С. 25–29.

Орешкина А.В.

Московский педагогический государственный университет (МПГУ), г. Москва

## СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОМОЛИБДОМАНГАТА МАРГАНЦА (II)

*Синтезирован и исследован методами масс-спектрального, РФА и термогравиметрического методами анализа наномолибдоманганат марганца, который относится к смежному типу гетерополисоединений (ГПС).*

Гетерополисоединения (ГПС) представляют собой класс необычных координационных соединений, в которых оксометаллатная сфера выступает в качестве единого лиганда по отношению к одному, иногда к нескольким элементам – комплексообразователям, образуя гетерополианионы (ГПА). Чаще всего в состав лигандов комплексных гетерополианионов входят молекулы оксидов только одного металла. Однако существуют гетерополианионы, которые содержат различные лиганды, включающие молекулы оксидов двух различных металлов. Если центральный элемент комплексного аниона и элементы, входящие в состав лигандов, одинаковы, то в этом случае соединение с таким комплексным анионом называется изополисоединением, а соответствующая ему кислота – изополикислотой [1].

Гетерополисоединения могут содержать как один, так и несколько комплексообразующих атомов. В зависимости от этого гетерополи – соединения называются одноядерными или многоядерными. Соединения марганца относятся к смежному типу ГПС и получили название наномолекул ГПС [2].

Синтез наномолибдоманганата марганца был проведен согласно методике [3]: к насыщенному раствору молибдата аммония, подкисленному до  $\text{pH}=3$  азотной кислотой, при перемешивании приливали 20 мл 30% раствора перекиси водорода, а затем добавляли раствор сульфата марганца (II). Смесь нагревали на водяной бане 3,5 ч. Через трое суток выпадали красно-коричневые кристаллы, которые перекристаллизовывали из горячей воды и промывали водно-спиртовым раствором. Для уточнения количественного состава 9-молибдоманганата (IV) марганца (II) был проведен масс-спектральный анализ (табл. 1).

Таблица 1. Данные масс-спектрального анализа  
 $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_4]_3 \cdot [\text{MnMo}_9\text{O}_{32}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

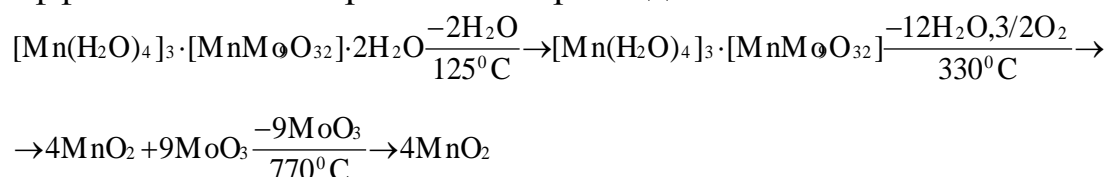
ГПС	N	Mn	Mo	O	H <sub>2</sub> O
Найдено, %		11,90	46,75	27,70	13,63
Для $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_4]_3 \cdot [\text{MnMo}_9\text{O}_{32}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	--				
Вычислено, %		12,03	46,08	27,75	13,70

Синтезированный нонамолибдоманганат марганца (II) исследовали РФА. Сопоставление полученных штрихрентгенограмм с базами данных позволило установить, что соединение не содержит возможных примесей и идентифицировано как самостоятельное соединение, относящееся к тригональной сингонии. Были определены параметры элементарных ячеек, числа формульных единиц, пикнометрические плотности по методу Сыромятникова (табл.2).

Таблица 2. Данные РФА  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_4]_3 \cdot [\text{MnMo}_9\text{O}_{32}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

гетерополисоединения	a, Å	b, Å	c, Å	V, Å <sup>3</sup>	ρ, г/см <sup>3</sup>	Z
$[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_4]_3 \cdot [\text{MnMo}_9\text{O}_{32}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	14,81	14,81	14,23	2703,7	3,42	3

Термогравиметрический анализ (ТГА) показал наличие трех эндоэффектов. Схема термического распада:



Первый эндоэффект (при 125°C) отвечает дегидратации с удалением двух молекул кристаллизационной воды, второй эндоэффект (330°C) соответствует удалению 12 молекул воды внешнесферного комплексного катиона, перекристаллизации ГПС с образованием коричневой смеси  $4\text{MnO}_2 + 9\text{MoO}_3$ . Третий эндотермический эффект при 770°C соответствует удалению девяти молекул  $\text{MoO}_3$ .

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Поп М.С. Гетерополи- и изополиоксометаллаты. Новосибирск: Наука, 1990. 232 с.
2. Молчанов В.Н., Татьяна И.В., Казанский Л.П., Торченкова Е.А. // Исследование свойств и применение гетерополикислот в катализе. Новосибирск, 1978. С. 120.
3. Орешкина А.В., Рабаданов М.Х., Иванова А.Г., Казиев Г.З. Синтез, термический анализ и кристаллическая структура 9-молибдокобальтата марганца // Кристаллография. 2007. Т.52. №6. С.1100–1103.

Ю.В. Чурсанов, В.И. Луцик, О.А. Порандайкина

Тверской государственной технической университет, г. Тверь

## ПОЛУЧЕНИЕ АКТИВИРОВАННОГО УГЛЯ ИЗ ТВЕРДЫХ ПРОДУКТОВ ПИРОЛИЗА ОТРАБОТАННЫХ АВТОМОБИЛЬНЫХ ШИН

*Резиновую крошку после механической переработки использованных автомобильных шин подвергали низкотемпературному пиролизу. Выход продуктов пиролиза составил: твердый углеродный остаток – 36,5, пиролизная жидкость – 50,5, газообразные продукты – 12,9 масс.%. Химическая активация твердого остатка гидроксидом калия при 800 °С позволяет получить активированный уголь с адсорбционной емкостью 50,1% и удельной поверхностью 253,3 м<sup>2</sup>/г. Изучены процессы сорбционной очистки сточных вод от фенола с помощью полученного сорбента.*

Отходы резинотехнических изделий являются одним из многотоннажных источников вторичного сырья. Использованные автомобильные шины содержат натуральный и синтетический каучуки, сажу, органические пластификаторы и другие компоненты. Одним из эффективных способов утилизации отработанных автомобильных шин является низкотемпературный пиролиз. Автопокрышки перерабатывают путем механического дробления и сепарации для отделения металла. Полученную резиновую крошку подвергают пиролизу без доступа кислорода. Газообразные и жидкие продукты находят применение в качестве печного или моторного топлива [1]. Твердый углеродсодержащий остаток (карбонизат) имеет высокую зольность и содержит значительное количество неорганических компонентов – соединений серы, кремния, цинка, железа. Цель данной работы – разработка способа получения активированного угля из твердых остатков пиролиза и исследование свойств полученных сорбентов.

Для достижения поставленной цели выбран метод химической активации карбонизата, который имеет ряд преимуществ перед парагазовым методом. Активировать можно не полностью карбонизированное исходное сырье. Процесс протекает с высокими выходом и скоростью, полученные угли обладают большой адсорбционной активностью [2]. В качестве реагентов используют различные соединения: фосфорную кислоту, хлорид цинка, сульфид калия, гидроксид калия и др. Активация проходит при температурах 800–900°С. Сырьем служат торф, отходы древесины, кокс, ископаемые угли [2; 3]. В нашей работе в качестве активирующего агента был выбран гидроксид калия.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Лабораторная установка для термообработки резиновой крошки и карбонизата состояла из трубчатой печи, снабженной терморегулятором, кварцевой трубой диаметром 20 мм и системой подачи инертного газа (азота). Температуру в реакторе регулировали в интервале 20–900°C с погрешностью  $\pm 1^\circ\text{C}$ . Пиролиз резины проводили при температуре 500°C, продолжительность процесса – 30 мин. Выход продуктов пиролиза составил: твердый углеродный остаток – 36.5, пиролизная жидкость – 50.5, газообразные продукты – 12.9 масс. %. Для химической активации использовали карбонизат с размером частиц 0.25–1.0 мм. В табл. 1 приведен химический состав автомобильных шин [1] и карбонизата, полученного после механической сепарации резиновой крошки и низкотемпературного пиролиза.

Перед началом термообработки проводили импрегнирование образцов карбонизата гидроксидом калия с помощью концентрированных растворов при повышенной температуре. Навеску материала, помещали в фарфоровую чашку, вносили гранулированный КОН, приливали дистиллированную воду в количестве, равном массе карбонизата, высушивали при 110–120°C и периодическом перемешивании. Массу КОН рассчитывали из заданного отношения  $R = m_{\text{KOH}} / m_0$ , где  $m_0$  – масса карбонизата, г;  $m_{\text{KOH}}$  – масса КОН, г.

Таблица 1. Состав отработанных автопокрышек и карбонизата, полученного после механической сепарации резиновой крошки и низкотемпературного пиролиза

Автомобильные шины [1]		Карбонизат	
Компоненты	масс. %	Компоненты	масс. %
Каучук	41	Углеродсодержащие	82.9
Сажа	28	Диоксид кремния	11.1
Нефтехимические добавки	14	Цинк	3.3
Сера	1	Сера	2.6
Оксид цинка	2	Железо	0.2
Текстиль	4	–	–
Сталь	10	–	–

Образец, обработанный КОН, помещали в лодочку из нержавеющей стали, загружали в реактор и начинали продувку системы азотом. Термообработка включала период нагревания со скоростью 25°C/мин до заданной температуры, выдержку в течение определенного времени и быстрое охлаждение в токе азота. Активированный уголь отмывали горячей дистиллированной водой для удаления растворимых продуктов термолиза, 0.1 М соляной кислотой и водой до нейтральной реакции. Полученный продукт высушивали при температуре 105–110°C.

Для исследования активированного угля определяли основные технические характеристики и адсорбционные свойства. Уменьшение массы твердого вещества (обгар) рассчитывали по формуле:

$$A = \frac{m_0 - m_i}{m_0} \times 100\% ,$$

где  $m_0$  – начальная масса карбонизата, г,  $m_i$  – масса образца после активации, г. Массовую долю воды  $A_w$  (%) и массовую долю золы  $A_s$  (%) определяли стандартными методами по ГОСТ 12597 и ГОСТ 12596. Определение адсорбционной активности по йоду  $A_I$  (%) и метиленовому голубому  $A_{MG}$  (мг/г) осуществляли по ГОСТ 6217 и ГОСТ 4453. Адсорбционную активность по фенолу  $A_\phi$  (мг/г угля) определяли при комнатной температуре ( $20 \pm 2^\circ\text{C}$ ); навеску угля 0.5 г помещали в коническую колбу, вводили  $50 \text{ см}^3$  водного раствора фенола с концентрацией  $1.0 \text{ г/дм}^3$ , закрывали пробкой и перемешивали в лабораторном шейкере в течение 30 мин. Равновесную концентрацию фенола определяли спектрофотометрическим методом по окраске с 4-аминоантипирином [4]. Величину адсорбции фенола рассчитывали по формуле

$$A_\phi = \frac{(C_0 - C_p) \times 50}{m} ,$$

где  $C_0$  – концентрация исходного раствора фенола,  $\text{мг/см}^3$ ;  $C_p$  – концентрация фенола после адсорбции,  $\text{мг/см}^3$ ; 50 – объем раствора фенола,  $\text{см}^3$ ;  $m$  – масса навески угля, г. Характеристики пористости полученных углей определяли с помощью регистрации изотерм адсорбции азота (метод БЭТ) на приборе «Beckman Coulter SA3100».

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Химическая активация карбонизата изучена в диапазонах:  $R$  – относительное содержание КОН 0.2–1.0 г/г,  $t$  – температура термолиза  $500\text{--}800^\circ\text{C}$ ,  $\tau$  – продолжительность выдержки при заданной температуре 15–60 мин. Образцы полученного активированного угля анализировали по приведенным выше методикам, результаты сведены в табл. 2.

Таблица 2. Параметры процесса химической активации и физико-химические свойства полученных углей

$R$	$t, ^\circ\text{C}$	$\tau$ , мин	$A, \%$	$A_s, \%$	$A_I, \%$	$A_{MG}, \text{мг/г}$	$A_\phi$ , мг/г угля
0.2	500	15	20.81	16.21	28.85	85.15	23.58
0.2	500	60	18.05	16.85	26.82	78.63	20.94
0.2	800	15	19.83	18.86	23.20	93.68	28.91
0.2	800	60	25.54	11.19	16.82	75.51	33.30
1	500	15	15.93	18.32	19.04	100.61	14.68
1	500	60	16.31	18.13	19.39	88.30	19.98
1	800	15	26.21	16.03	40.71	122.03	46.26
1	800	60	32.85	12.89	50.13	147.71	63.79

С целью получения математических моделей, связывающих физико-химические свойства углей с параметрами, влияющими на процесс активации, был использован метод планирования эксперимента. Опыты реализованы по матрице ПФЭ  $2^3$  [5], полученные уравнения регрессии в натуральном выражении факторов имеют вид:

– для адсорбционной активности по йоду

$$A_I = 44.72 - 60.86 \times R - 2.649 \times 10^{-2} \times t + 3.33 \times 10^{-1} \times \tau - 9.522 \times 10^{-2} \times R \times t - 5.55 \times 10^{-1} \times R \times \tau - 7.453 \times 10^{-4} \times t \times \tau + 1.242 \times 10^{-3} \times R \times t \times \tau, \text{ масс. \%};$$

– для адсорбционной активности по фенолу

$$A_\phi = 15.64 - 66.27 \times R + 5.453 \times 10^{-3} \times t + 1.366 \times 10^{-1} \times \tau + 1.202 \times 10^{-1} \times R \times t, \text{ мг/г}.$$

Уравнения регрессии свидетельствуют, что увеличение адсорбционной активности связано с ростом количества КОН, температуры и продолжительности термоллиза. На рис. 1 и 2 приведены контурные диаграммы, характеризующие адсорбционную активность полученных сорбентов. Максимальные значения получены для угля, активированного при  $R = 1 \text{ г/г}$ ,  $t = 800^\circ\text{C}$ ,  $\tau = 60 \text{ мин}$ . Для этого образца величина удельной поверхности  $S_{\text{БЭТ}} = 253.3 \text{ м}^2/\text{г}$ , общий объем пор  $V_\Sigma = 0.2 \text{ см}^3/\text{г}$ , основное количество пор (32%) соответствуют микропорам с размером менее 6 нм.

Образование растворимых соединений кремния, цинка и серы при взаимодействии с КОН позволяет значительно снизить зольность угля до 10–11%, а при последующей промывке соляной кислотой – до 5–6%. При этом содержание цинка снижается от 3.3 до 0.3% (в 11 раз), серы – от 2.6 до 0.4% (в 6.5 раз).

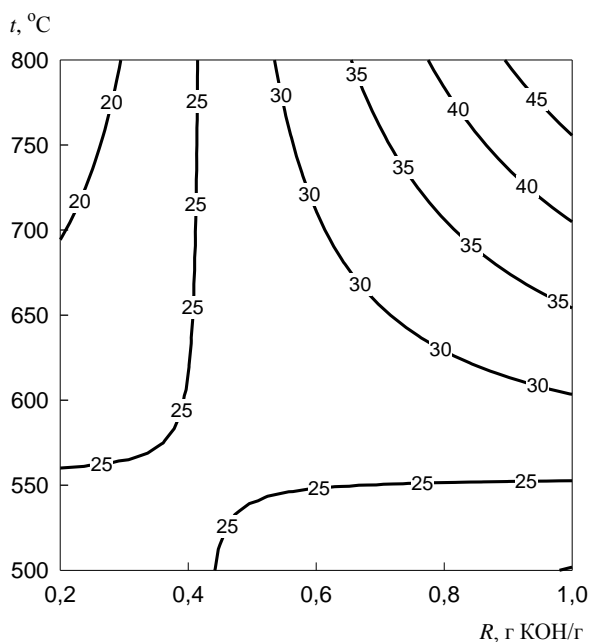


Рис. 1. Влияние содержания КОН и температуры на адсорбционную емкость активированного угля по йоду, изолинии в масс. %.

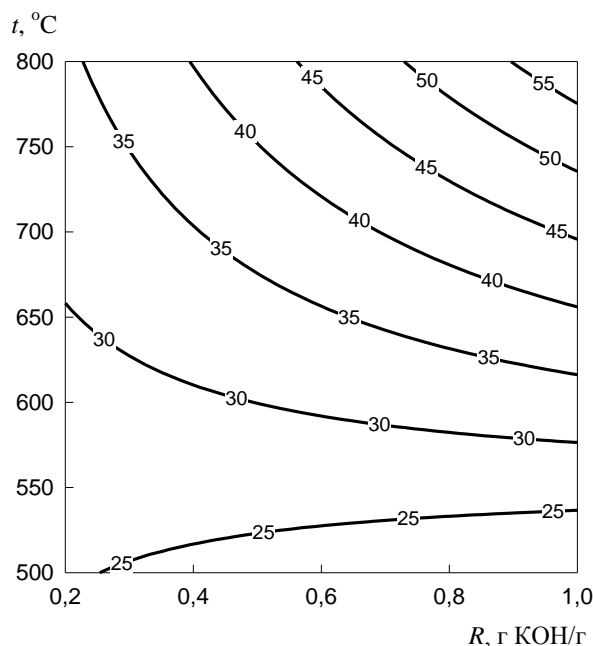


Рис. 2. Влияние содержания КОН и температуры на адсорбционную емкость активированного угля по фенолу, изолинии в мг/г.

Практическое использование полученного угля возможно для сорбционной очистки промышленных сточных вод от тяжелых металлов и органических соединений, в том числе от фенола.

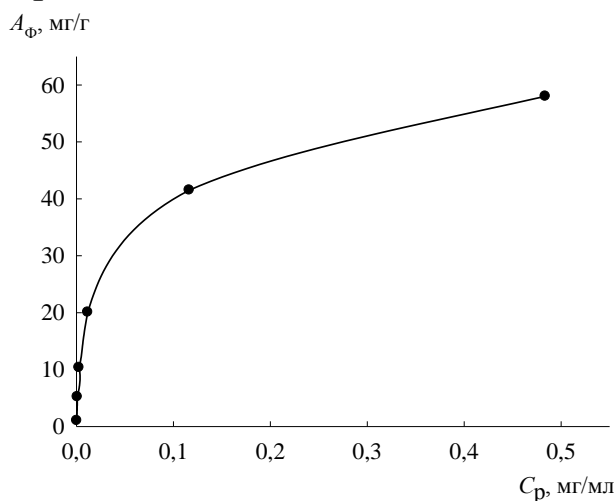


Рис. 3. Изотерма адсорбции фенола для образца активированного угля;  $C_p$  – равновесная концентрация фенола

Синтезированные нами образцы показывают достаточно высокую адсорбционную емкость по фенолу, достигающую значений 63 мг/г (табл. 2). Адсорбция фенола химически активированным углем из водных растворов протекает достаточно быстро, равновесие достигается за 15–20 мин. Изотерма адсорбции фенола ( $A_\phi$ , мг/г) получена при температуре  $20.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$  в

зависимости от равновесной концентрации ( $C_p$ , мг/см<sup>3</sup>), условия активации  $R = 1$ ,  $t = 800^\circ\text{C}$ ,  $\tau = 60$  мин при  $C_0 = 1$  г/дм<sup>3</sup> (рис. 3). В интервале концентраций  $C_p$  от 0 до 0,48 мг/см<sup>3</sup> кривая может быть аппроксимирована уравнением (коэффициент множественной корреляции  $R^2 = 0.97$ )

$$A_\phi = 87.61 \times C_p^{0.38}.$$

Емкость активированного угля зависит от начальной концентрации фенола и достигает максимума при 1,0 мг/см<sup>3</sup>.

Предлагаемый способ получения активированных углей позволяет решить проблемы утилизации не только резинотехнических изделий, но и отходов других полимерных материалов. Полученные сорбенты могут найти применение в технологиях сорбционного концентрирования и очистки.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bajus M., Olanova N. // *Petroleum & Coal*. 2011. V. 53. P. 98–105.
2. Кинле Х., Бадер Э. Активные угли и их промышленное применение. Л., 1984.
3. Исаева Л.Н., Тамаркина Ю.В., Бован Д.В., Кучеренко В.А. // *Журнал Сибирского федерального университета. Химия*. 2009. Т. 2, № 1. С. 25–32.
4. Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. М., 1984.
5. Ахназарова С.Л., Кафаров В.В. Методы оптимизации эксперимента в химической технологии. М., 1985.



Т. Ю. Дянкова, Н. С. Федорова\*, О. Ю. Баскова, А. В. Останен

Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна, г. Санкт-Петербург

\*Государственный институт химии, г. Любляна, Словения

## ПРОГНОЗИРОВАНИЕ КОЛОРИСТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ В ПРОЦЕССАХ ОТДЕЛКИ АРАМИДНЫХ ВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ

*Приведены разработанные способы колористического оформления материалов из арамидных волокон в условиях химических заводов, текстильных отделочных фабрик и предприятий химчистки и прачечных. Показаны пути оптимизации технологических процессов отделки с учетом особенностей функциональных свойств отдельных партий волокнистых материалов с использованием методов математического моделирования.*

Анализ информации в области синтеза, свойств и способов переработки и применения арамидных волокон показывает, что наблюдается тенденция к увеличению выпуска, расширению ассортимента и областей использования высокопрочных, термо-огнестойких волокнистых материалов на основе полигетероариленов (ПГА) технического и бытового назначений. Особый интерес и актуальность представляют наукоемкие технологии, связанные с выпуском конкурентоспособных инженерных изделий из ПГА нитей, пряжи, тканей и нетканых материалов для регионов – научных центров, где традиционно ученые вузов в содружестве со специалистами отраслевых лабораторий и промышленных предприятий разрабатывают передовые идеи, осваивают новые виды высокорентабельной, прибыльной продукции.

Область применения волокон из ПГА, обладающих уникальными свойствами, включает широкий ассортимент текстильных материалов и изделий, в том числе: одежда для пожарных, металлургов, сварщиков, лесорубов и других профессий, сопряженных с опасностью травмирования; снаряжение спасателей и альпинистов; средства коллективной и индивидуальной баллистической защиты; спортивные изделия; интерьерные ткани для всех видов транспорта и общественных зданий; изделия специального назначения с маркирующей окраской и заданным уровнем потребительских свойств.

Сдерживающим фактором расширения сферы использования российских арамидных нитей (СВМ, Русар, Армос, Тверлана) являются их специфические свойства, неоднородность структуры и наличие естественной цветности, что затрудняет получение интенсивных и равномерных окрасок широкой цветовой гаммы. При всем многообразии известных составов и режимов отделки арамидных волокнистых материалов трудно найти те из них, которые соответствовали бы реальным возможностям отечественной производственной базы, с одной стороны, и отвечали бы требованиям

экологии, с другой стороны. Реализация существующих способов крашения и печатания в большинстве случаев связана с существенной потерей эксплуатационных свойств, что снижает конкурентоспособность российских арамидных текстильных материалов по сравнению с более известными зарубежными аналогами: Кевлар, Номекс (Du Pont) и Тварон (Akzo-Nobel). Вместе с тем изучение физико-химических свойств, определяющих поведение волокон этого класса в процессах отделки, показывает, что особенности надмолекулярной структуры, сверхвысокие механические и термические характеристики, накладывающие определенные ограничения на выбор режимов отделки и рассматриваемые в качестве факторов, которые затрудняют интенсификацию соответствующих процессов, могут быть использованы для достижения высоких показателей фиксации красителей и отделочных препаратов на волокне. Имеющийся опыт колорирования этого относительно нового вида текстильного сырья подтверждает целесообразность сочетания данного подхода и новейших достижений в области текстильной химии для удовлетворения возросших требований к качеству готовых изделий из ПГА.

Целью разрабатываемого научного направления является создание научно обоснованных технологий подготовки, крашения, печатания и придания специфических потребительских свойств с сохранением ценных эксплуатационных характеристик на уровне исходной нити. На рис. 1 приведены способы колористической отделки, разработанные и апробированные в производственных условиях предприятий [1]. Внедрены технологии крашения тканей и трикотажных полотен из однородных арамидных и смешанных волокон, из комплексных нитей и пряжи периодическим и непрерывным способами. Предложены технологические регламенты получения окрашенных швейных ниток (крашение и промывка), способы получения окрашенных комплексных нитей путем введения красителя в прядильный раствор и на стадии термовытяжки нитей в условиях химического завода по производству волокна, а также метод крашения тесьмы, ленты и ткани в среде органического растворителя. Внедрены технологии крашения полиимидных комплексных нитей в среде органического растворителя в аппаратах, работающих под давлением.

Разработка технологий колористической отделки партий волокнистого материала на основе ПГА сопряжена с решением проблем прогнозирования уровня его функциональных свойств, воспроизводимости цветности окрашенных волокон. Современные методы математического моделирования в многофакторном и многокритериальном эксперименте по оптимизации технологических параметров процессов отделки с использованием программ графических интерпретаций сканированных поверхностей отклика – наиболее эффективный путь, позволяющий учесть свойства отдельных партий нитей и полотен.



Рис. 1. Способы колорирования ПГА материалов, разработанные и апробированные в производственных условиях

Применение термодинамической теории необратимых процессов к проектированию технологических операций колористической отделки волокнистых материалов на основе ПГА дает возможность определить благоприятное сочетание технологических параметров режима обработки в соответствии с заданными критериями технико-экономической эффективности процесса, а также выполнить метамерный и изомерный расчеты, найти соотношения концентраций красящих веществ для

обеспечения совпадения координат цвета окрашенного субстрата и заданного эталона. На примере партий швейных ниток СВМ и структурных аналогов, а также тканей решена задача нахождения максимальной скорости изменения энтропии внутри замкнутой системы, выраженной уравнением регрессии для пяти потоков массо- и теплопереноса под действием пяти наиболее значимых факторов. В этом случае скорость изменения энтропии внутри системы отражает процессы и массо-, и теплопереноса, связывая кинетические и термодинамические параметры (факторы оптимизации) операций колористической отделки.

В задачах по оптимизации технологических параметров процесса может быть использован нейросетевой метод «*bottleneck*» на основе искусственной нейронной сети обратного распространения [2–5]. Сеть с обратным распространением ошибки (погрешности) строения (5, 2, 5) имеет входной слой, который в нашем примере включает 5 векторов. Каждый вектор представляет из себя входной параметр от  $X_1$  до  $X_5$  с 32 варьируемыми данными. Вектор выражают в виде столбца в матрице планирования. Число векторов во входном и выходном слоях соответствует числу независимых переменных. Основная цель обучающего процесса состоит в получении значений в выходном слое как можно более близких к входным данным после прохождения через два скрытых слоя ( $H_1$ ,  $H_2$ ), находящихся в символически называемом горлышке бутылки. Сигналы их этих двух скрытых слоёв ( $H_1$ ,  $H_2$ ) принимаются как две координаты для каждого входного объекта, откуда происходит двухмерная (2D) проекция образцов в виде топографических изображений. При этом в двух скрытых слоях для каждого входного объекта  $x_i$  преобразуется в  $h_i$ , определяемый по двум координатам  $h_{i,1}$  и  $h_{i,2}$ .  $h_i = \{h_{i,1}, h_{i,2}\}$  (рис. 2). Таким образом, каждый объект экстраполируется в двухмерное

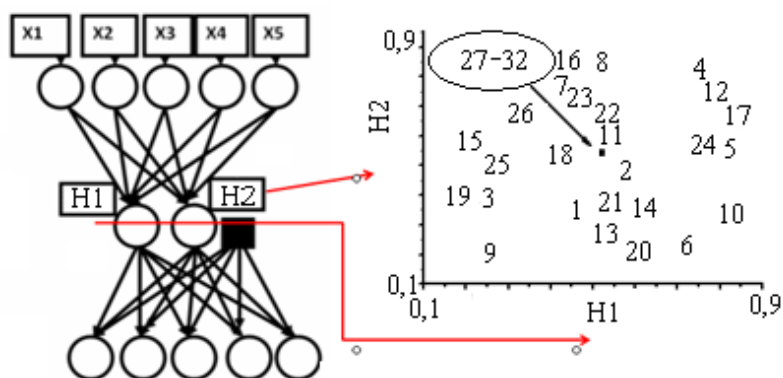


Рис. 2. Схема трансформации пятифакторного пространства в двухмерное

пространство.

На рис. 3 представлены диаграммы, где функция отклика экстраполируется в координатах  $H_1$  и  $H_2$ , причём, более тёмный цвет соответствует более высоким значениям отклика. Самая тёмная область соответствует

оптимальным установочным параметрам, находящимся на нулевом уровне для факторов  $X_1$ ,  $X_3$ - $X_6$  и на уровне  $-2$  (минимум) для фактора  $X_2$ , отвечающего минимальному значению. Следует отметить, что нахождение оптимума с помощью традиционного регрессионного анализа и нейросетевого метода позволяет получить одинаковые результаты. Нейросетевой метод даёт возможность визуально получить представление о

распределении выходных параметров и увидеть влияние различных факторов на функцию отклика.

С помощью этого метода легко определить оптимальные параметры и принять компромиссное решение. На этапе прогнозирования свойств с помощью нейронных сетей можно получить графические плоские или пространственные цветные (рис.3) изображения поверхности отклика по каждому из критериев оптимизации.

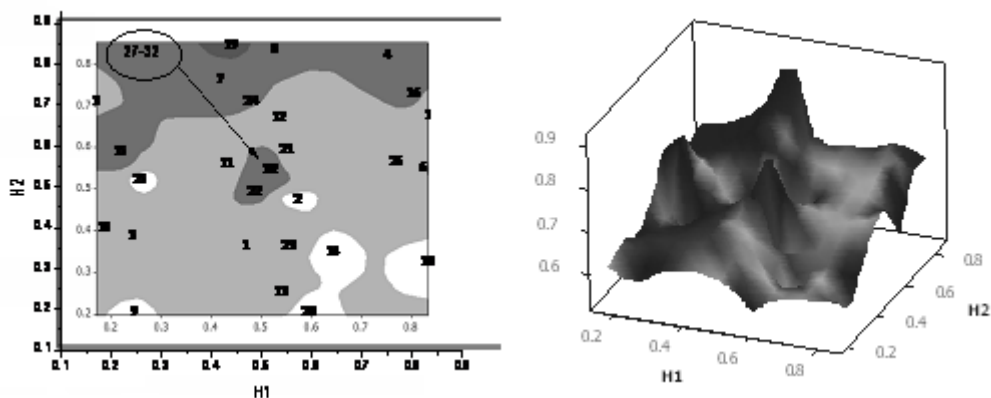


Рис. 3. Графическая интерпретация поверхности отклика в виде плоского (слева) и пространственного (справа) топографических изображений

Предложено использовать два основных цвета ("диадю") двух красителей, смешением которых можно получить наиболее яркие окраски. Цвет арамидных, в том числе гетероциклических термостойких ПАБИ волокон меняется в пределах от золотисто-желтого до темно-коричневого. Специфическая особенность колорирования этого вида текстильного сырья состоит в том, что третьим хромоформным компонентом триады цветов (красный, голубой и желтый) является волокнообразующий полимер. Оттенок последнего может меняться в пределах одного – трех порогов чувствительности в результате химической активности реакционных центров  $-N=$ ,  $-NH-$  ПАБИ по отношению к ингредиентам обрабатывающего состава. Например, выбор пары катионных красителей розового 2С и синего О обусловлен возможностью достижения окрасок наиболее высокой интенсивности и чистоты цветового тона. На ткани СВМ на основе п-ПАБИ комплексных нитей были получены диаграммы, в которых параметром изменения цвета служило различие значений функции Гуревича–Кубелки–Мунка  $\Delta f(R)$ , равное разности значений  $f(R)$  окрашенной ткани и неокрашенной (золотисто-желтой):

$$\lg \Delta f(R) = a \lg C_p + b.$$

В уравнении  $C_p$  – концентрация красителя в растворе; а и b – постоянные коэффициенты. Проверка соответствия расчетных значений  $\Delta f(R)$

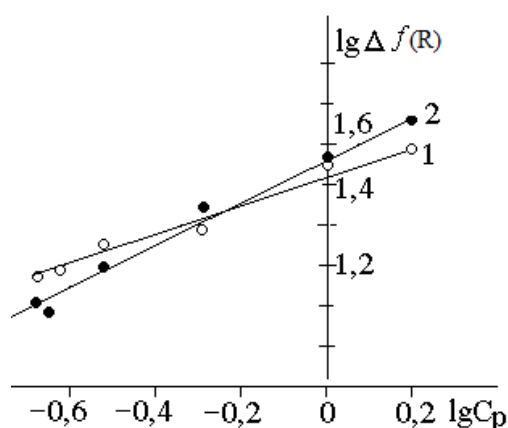


Рис. 2. Зависимость параметра интенсивности окраски  $\Delta f(R)$  от концентрации в растворе красителей катионных синего О (1) и розового 2С (2)

зрительным ощущениям экспериментальным значениям показала возможность применения предложенного уравнения для прогнозирования окрасок хромофорсодержащего субстрата на основе полиамидобензимидазола. Эмпирическая линейная зависимость в логарифмических координатах применима для описания интенсивностей окраски при небольших отклонениях значений разнооттеночности  $\Delta E$  окрашенного волокнистого материала от исходного неокрашенного, принятого за образец сравнения (эталон). В результате лабораторных исследований были изготовлены карты возможных цветов тканей из комплексных нитей СВМ, окрашенных гидролизованной формой катионных красителей и близкими им по свойствам дисперсными красителями. Применение органических и минеральных пигментных красителей на этапе предварительной или последующей обработки позволяет расширить цветовой охват возможных оттенков.

Накопленный опыт использования разработанных программ нейросетевого моделирования технологических процессов и прогнозирования свойств химматериалов, в том числе полимерных, свидетельствует об их эффективности и воспроизводимости, существенной экономии времени разработчика как на этапе экспериментальных исследований, так и при анализе полученных данных.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дянкова Т. Ю. // Дис. д-ра техн. наук. С-Пб., 2011.
2. Kramer M.A. // AIChE J. 1991. V.37. №2., p. 233–243.
3. Livingstone D.J., Hesketh G., Clayworth D. // J. Mol. Graphics. 1991. V.9., p. 115–118.
4. Kosjan R., Zupan J. // Chem. Inf. Comput. Sci. 1997. V.37. № 6. p. 985–989.
5. Дянкова Т. Ю., Федорова Н. С., Примаченко Б. М. Прогнозирование свойств волокнистых материалов в гетерогенных процессах массопереноса с участием твердой фазы. СПб.: СПГУТД, 2012.

## СОДЕРЖАНИЕ

<b>I. Структурная организация и свойства полимеров</b> .....	4
<i>Рыжов В.А., Жиженков В.В., Горшкова И.А.</i> Изучение ориентационного состояния полностью ароматического термотропного жидкокристаллического сополимера...	4
<i>Фурер В. Л., Вандюков А.Е., Majoral J.-P., Catinade А.-М., Коваленко В.И.</i> Колебательная спектроскопия фосфоросодержащих дендримеров с циклотрифосфазеновым ядром и оксибензальдегидными концевыми группами.....	10
<i>Ситникова В.Е., Хижняк С.Д., Riehl E., Пахомов П.М.</i> Применение метода дальней спектроскопии для анализа морфологии полимерных композитов.....	16
<i>Мельник Н.Н., Прохоров К.А., Николаева Г.Ю., Сагитова Е.А., Пашинин П.П., Недорезова П.М., Чапурина А.В., Клямкина А.Н., Шклярук Б.Ф.</i> Исследование спектров комбинационного рассеяния сополимера пропилен/пентен-1 при нагревании.....	21
<i>Завадский А.Е., Голубев А.Е., Бурмистров В.А.</i> Анализ гетерогенности целлюлозных волокон при взаимодействии с водой методом малоугловой рентгеновской дифракции.....	31
<i>Александрова Д.А., Сагитова Е.А., Прохоров К.А., Donfack P., Николаева Г.Ю., Гусева М.А., Герасин В.А., Оптов В.А., Пашинин П.П., Materny А.</i> Эволюция структуры нанокompозита ПЭВП/глина при нагревании, изученная методами спектроскопии комбинационного рассеяния света.....	38
<i>Костромин С.В., Некрасова Т.Н., Бронников С.В., Сакареску Л.</i> Спектры поглощения и фотолюминесценции силанового сополимера, допированного фуллереном $C_{60}$ .....	46
<i>Ковалев Д.С., Костромин С.В., Бронников С.В.</i> Диэлектрические свойства и электропроводность жидкокристаллического азометинового полимера.....	52
<i>Штомпель В.И., Демченко В.Л., Мужев В.В., Керча Ю.Ю.</i> Структура и свойства полиэлектролитных комплексов на основе Na-соли карбоксиметилцеллюлозы и поли-4-винилпиридинхлорида.....	59
<i>Вишивков С.А., Галяс А.Г., Аттиа Солиман Т.С.</i> Фазовые переходы и реологическое поведение системы этилцеллюлоза-диметилформаид в магнитном поле.....	65
<i>Некрасова Т.Н., Разина А.Б., Ананьева Т.Д., Иманбаев Р.Т., Смыслов Р.Ю., Теньковцев А.В.</i> Релаксационные свойства звездообразных каликсарен содержащих полимеров в растворах.....	69
<i>Литвинова Л.С., Лезин И.П., Кашина А.В., Мелешко Т.К., Виноградова Л.В., Якиманский А.В.</i> Хроматографический анализ структурных элементов молекулярных полиимидных щеток с полиметакрилатными боковыми цепями.....	74
<i>Симонова М.А., Тарабукина Е.Б., Филиппов А.П.</i> Свойства сополимеров поли-(изопропил)акриламида с малеиновой кислотой в водных растворах.....	81
<i>Филиппов А.П., Амирова А.И., Кирилэ Т.Ю., Голуб О.В., Разина А.Б., Теньковцев А.В.</i> Влияние длины лучей на термочувствительность звездообразного полиоксазолина в водных растворах.....	87
<i>Муравьев А.А., Бочек А.М., Новоселов Н.П., Попова Е.Н., Спирина Т.Н., Сазанов Ю.Н., Лаврентьев В.К.</i> Свойства растворов смесей целлюлозы с полиакрилонитрилом в ионной жидкости и полученных композитных пленок.....	93
<i>Довбий Е.В., Баева Н.Н., Бандурян С.И., Мусина Т.К.</i> Исследование свойств мета-параарамидного волокна Арлана® в процессе светостарения.....	99

<i>Иовлева М.М., Мусина Т.К., Смирнова В.Н., Шишкина Н.Г., Бандурян С.И., Кия-Оглу В.Н., Сокира А.Н.</i> Влияние фактора времени на структуру и свойства растворов и волокон параарамидов.....	104
<i>Иовлева М.М., Мусина Т.К., Коновалова Л.Я., Бандурян С.И., Дрозд Л.И.</i> Исследование свойств волокон Армос в зависимости от эксплуатационных факторов: время, влажность.....	108
<b>II. Биополимеры, гидрогели</b> .....	114
<i>Овчинников М.М., Хижняк С.Д., Арутюнян Л.Р., Перезозова Т.В., Адамян А.Н., Арутюнян Р.С., Пахомов П.М.</i> Гелеобразование в низкоконцентрированных водных растворах, содержащих L-цистеин и нитрит серебра.....	114
<i>Бабуркин П.О., Комаров П. В., Хижняк С. Д., Пахомов П. М.</i> Мезоскопическое моделирование формирования крупномасштабной структуры цистеин-серебряного раствора.....	121
<i>Васильева Э.А., Миргородская А.Б., Ибрагимова А.Р., Богданова Л.Р., Зув Ю.Ф., Захарова Л.Я.</i> Полиэлектrolитные микрокапсулы, содержащие липазу <i>Candida rugosa</i> .....	127
<i>Сударева Н.Н., Сапрыкина Н.Н., Попова Е.В., Вилесов А.Д.</i> Оптимизация процесса инкапсулирования. Регулирование профилей высвобождения белков в имитаторных средах.....	133
<i>Горбунова М.Н., Лемкина Л.М.</i> Влияние гуанидинсодержащих сополимеров и их нанокomпозитов серебра на биопленки <i>S. epidermidis</i> 33.....	140
<i>Горбунова М.Н., Кисельков Д.М., Чеканова Л.Г., Небогатиков В.О.</i> Новые водорастворимые нанокomпозиты серебра.....	145
<i>Алексеева С.А., Вылегжанина М.Э., Кутин А.А, Хрипунов А.К., Лаврентьев В.К., Суханова Т.Е.</i> Влияние условий сушки на структуру и морфологию гель-пленок бактериальной целлюлозы <i>Gluconacetobacter xylinus</i> .....	150
<i>Суворова О.М., Сапрыкина Н.Н, Вилесов А.Д.</i> Набухание и биodeградация альгинат-хитозановых микрокапсул в модельных буферных средах.....	155
<i>Серов И.В., Новоселов Н.П., Бочек А.М., Забивалова Н.М.</i> Растворение хитина в водном растворе гидроксида натрия с добавками мочевины и тиомочевины.....	161
<i>Бочек А.М., Забивалова Н.М., Гофман И.В., Лаврентьев В.К., Абалов И.В., Добрынская Т.И.</i> Свойства водных растворов смесей метилцеллюлозы и карбоксиметилцеллюлозы с арабиногалактаном и полученных композитных пленок.....	167
<i>Зоолшоев З.Ф., Бельникевич Н.Г., Боброва Н.В., Ельяшевич Г.К.</i> Сорбционные особенности полиакрилатных гелей.....	173
<i>Адамова Л.В., Ключкина А.В., Сафронов А.П.</i> Сорбция паров воды гидрогелями на основе полиакриламида.....	179
<i>Арутюнян Л.Р., Мелик-Оганджян Л.Г., Хижняк Т.Д., Пахомов П.М., Арутюнян Р.С.</i> Влияние витамина Е на кинетику эмульсионной полимеризации акриламида и на термоокисление полиакриламида.....	184
<i>Жуковский В.А., Москалюк О.А., Цобкалло Е.С.</i> Исследование механических свойств хирургических полиэфирных и полиамидных нитей с фторполимерным покрытием.....	190
<i>Соловьева Н. А., Торопова Д. М., Иванова А.И., Оленева Ю. Г., Хижняк С.Д., Пахомов П.М.</i> Изменение химического состава и морфологии подорожника большого ( <i>Plantago major</i> ) под влиянием антропогенного фактора.....	196



<b>III. СИНТЕЗ И ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ</b> .....	203
<i>Бусыгин К.Н., Гребенников С.Ф., Цобкалло Е.С., Лебедева Н.П., Мачалаба Н.Н.</i> Взаимодействие воды с арамидными волокнами.....	203
<i>Федосеев М.С., Державинская Л.Ф., Санников А.А., Койтов С.А., Мельников В.Н.</i> Синтез и свойства эластомеров, полученных реакцией полиприсоединения политетрагидрофурануретандиэпоксида с диаминами и ангидридами кислот.....	210
<i>Федосеев М.С., Носкова О.А.</i> Синтез латентных отвердителей полиэфирных и эпоксидных олигомеров и разработка на их основе электроизоляционных лаковых покрытий.....	214
<i>Сеничев В.Ю., Терешатов В.В., Макарова М.А., Федосеев М.С., Якушев Р.М., Красносельских С.Ф.</i> Исследование физико-механического поведения сшитых сегментированных полиуретанов и полиуретанмочевин.....	222
<i>Макарова М.А., Терешатов В.В., Внутских Ж.А., Сеничев В.Ю., Волкова Е.Р., Слободинюк А.И., Кисельков Д.М.</i> Пластифицированные полиуретановые эластомеры для экстремальных условий Арктики.....	228
<i>Волкова Е.Р., Терешатов В.В., Макарова М.А., Слободинюк А.И.</i> Влияние трибутилфосфата и его комплекса с дихлоридом цинка на структуру и свойства многокомпонентных полиуретанов.....	233
<i>Соломатин Д.В., Кузнецова О.П., Зверева У.Г., Прут Э.В.</i> Механические и реологические свойства композиций на основе изотактического полипропилена и резинового порошка.....	237
<i>Сусанин А.И., Сашина Е.С., Голубихин А.Ю.</i> Электропроводность ионных жидкостей на основе имидазолий-катиона в смесях с водой и полярными органическими растворителями.....	243
<i>Сазанов Ю.Н., Куликова Е.М., Костерева Т.А., Федорова Г.Н., Крутов С.М., Ипатова Е.В., Косяков Д.С., Шкаева Н.В.</i> Кинетика термической деструкции компонентов композита гидролизный лигнин – полиакрилонитрил.....	249
<i>Никифоров В.А., Лагусева Е.И., Панкратов Е.А.</i> Реакционное формование полиамидных фибридов с управляемым значением электрокинетического потенциала.....	255
<i>Никифоров В.А., Лагусева Е.И., Панкратов Е.А.</i> Ацилируемые мономеры газожидкостного полиамидирования.....	263
<i>Любимова Н.А., Никошвили Л.Ж., Сульман Э.М.</i> Сверхсшитый полистирол как перспективный носитель для синтеза катализаторов реакции кросс-сочетания сузуки-мияура.....	271
<i>Смелкова В.В., Рубин М.А., Сидоров А.И., Сульман Э.М.</i> Жидкофазный синтез катализаторов на основе цинка.....	276
<i>Орешкина А.В.</i> Синтез и исследование нанополибдоманганата марганца (II).....	282
<i>Дянцева Т. Ю., Федорова Н. С., Баскова О. Ю., Останен А. В.</i> Прогнозирование колористических свойств в процессах отделки арамидных волокнистых материалов.....	284