НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ

Інститут хімії високомолекулярних сполук

XIV Українська конференція з високомолекулярних сполук

Київ, 15 – 18 жовтня 2018

ТЕЗИ ДОПОВІДЕЙ



Національна академія наук України
Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
Українське хімічне товариство ім. Д.І. Менделеєва
Наукова рада НАН України з проблеми «Хімія і модифікація полімерів»

National Academy of Sciences of Ukraine
Institute of Macromolecular Chemistry of the NAS of Ukraine
D.I. Mendeleev Ukrainian Chemical Society
NASU Scientific Board on Chemistry and Modification of Polymers

XIV УКРАЇНСЬКА КОНФЕРЕНЦІЯ З ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНИХ СПОЛУК

Київ, 15 – 18 жовтня 2018

XIV UKRAINIAN CONFERENCE ON MACROMOLECULES

Kyiv, October 15 – 18, 2018

ТЕЗИ ДОПОВІДЕЙ

BOOK OF ABSTRACTS

Організатори
Organizers

Національна академія наук України
National Academy of Sciences of Ukraine
вул. Володимирська, 54
01601 Київ, Україна
Ел. адреса: prez@nas.gov.ua
Інтернет-сторінка: http://www.nas.gov.ua/

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
Institute of Macromolecular Chemistry of the NAS of Ukraine
Харківське шосе, 48
02160 Київ, Україна
Ел. адреса: ihvsnas@i.com.ua
Інтернет-сторінка: http://ihvs.kiev.ua/

Українське хімічне товариство ім. Д.І. Менделеєва
D.I. Mendeleev Ukrainian Chemical Society
вул. Генерала Наумова 17
03164 Київ, Україна

Наукова рада НАН України з проблеми
«Хімія і модифікація полімерів»
NASU Scientific Board on Chemistry and Modification of Polymers

Програмний комітет

Голова

Є.В. Лебедєв *(акад. НАНУ, д.х.н., проф., ІХВС НАНУ, Київ)*
В.В. Шевченко *(чл.-кор. НАНУ, д.х.н., проф., ІХВС НАНУ, Київ)*

Заступник голови

В.В. Клепко *(д.ф.-м.н., проф., ІХВС НАНУ, Київ)*

В.Л. Авраменко *(к.т.н., проф., НТУ "ХПІ", Харків)*
Т.Т. Алексєєва *(д.х.н., ІХВС НАНУ, Київ)*
М.М. Братичак *(д.х.н., проф., НУ "Львівська політехніка", Львів)*
М.В. Бурмістр *(д.х.н., проф., УДХТУ, Дніпро)*
С.А. Воронов *(д.х.н., проф., НУ "Львівська політехніка", Львів)*
Н.А. Галатенко *(д.б.н., проф. ІХВС НАНУ, Київ)*
Т.Б. Желтоножська *(д.х.н., проф., КНУ ім. Т. Шевченка, Київ)*
Л.В. Карабанова *(д.х.н., ІХВС НАНУ, Київ)*
А.М. Каратеєв *(д.х.н., проф., НТУ "ХПІ", Харків)*
Н.В. Козак *(д.х.н., ІХВС НАНУ, Київ)*
О.Ю. Колендо *(д.х.н., проф., КНУ ім. Т. Шевченка, Київ)*
В.Ю. Крамаренко *(д.х.н., НТУ "ХПІ", Харків)*
Є.П. Мамуня *(д.ф.-м.н., проф., ІХВС НАНУ, Київ)*
О.А. Пуд *(д.х.н., проф. ІБОНХ НАНУ, Київ)*
С.В. Рябов *(д.х.н., проф. ІХВС НАНУ, Київ)*
Ю.В. Савельєв *(д.х.н., проф., ІХВС НАНУ, Київ)*
І.О. Савченко *(д.х.н., проф., КНУ ім. Т. Шевченка, Київ)*
В.Й. Скорохода *(д.т.н., проф., НУ "Львівська політехніка", Львів)*
М.С. Слободяник *(чл.-кор. НАНУ, д.х.н., проф., КНУ ім. Т. Шевченка, Київ)*
М.М. Солтис *(д.х.н., проф., ЛНУ ім. І. Франка, Львів)*
О.В. Суберляк *(д.х.н., проф., НУ "Львівська політехніка", Львів)*
О.М. Файнлейб *(д.х.н.,проф., ІХВС НАНУ, Київ)*
О.В. Черваков *(д.т.н., проф., УДХТУ, Дніпро)*
В.П. Шумський *(д.х.н., ІХВС НАНУ, Київ)*
М.І. Шут *(акад. НАПН, д.ф.-м.н., проф., НПУ ім. М.П. Драгоманова, Київ)*

Організаційний комітет

Голова

О.О. Бровко *(д.х.н., ІХВС НАНУ, Київ)*

Заступники голови

В.Д. Мишак *(к.х.н., ІХВС НАНУ, Київ)*
О.Л. Толстов *(к.х.н., ІХВС НАНУ, Київ)*

Секретар

І.М. Бей *(к.х.н., ІХВС НАНУ, Київ)*

В.Л. Будзінська *(к.х.н., ІХВС НАНУ, Київ)*
Н.В. Гудзенко *(к.х.н., ІХВС НАНУ, Київ)*
А.М. Дьякова *(ІХВС НАНУ, Київ)*
Д.В. Кулеш *(к.б.н., ІХВС НАНУ, Київ)*
Є.В. Лобко *(к.х.н., ІХВС НАНУ, Київ)*
І.М. Ткаченко *(к.х.н., ІХВС НАНУ, Київ)*

Тези доповідей XIV Української конференції з високомолекулярних сполук,
Київ, Україна, 15-18 жовтня 2018. – 343 с.

В збірці представлені тези доповідей учасників XIV Української конференції з високомолекулярних сполук «ВМС-2018» з результатами досліджень, що присвячені актуальним питанням сучасної науки про полімери, зокрема синтезу і модифікації полімерів, вивченню їхніх властивостей у твердому, рідкому та розчиненому стані, дослідженню структури та властивостей полімерних сумішей та композитів, створенню та дослідженню полімерів та полімерних матеріалів для електроніки та фотоніки, розробці полімерів медичного призначення, застосуванню нанотехнологій при створенні полімерних матеріалів, ролі полімерів в охороні довкілля.

В тезах доповідей збережено авторський стиль викладення.

Book of abstracts of XIV Ukrainian Conference on Macromolecules,
Kyiv, Ukraine, October 15-18, 2018. – 343 p.

The Book of Abstracts combines the research results in the field of polymer science of the participants of XIV Ukrainian Conference on Macromolecules “ВМС-2018”. The abstracts focused on following up-to-date topics: polymer synthesis and modification, characterization of polymers in bulks, melts and solutions, studying the structure and properties of polymer blends and composites, polymers and polymeric materials for electronics and photonics, polymers and polymer composites for medical uses, nanotechnological and environmental aspects in polymer science.

In the Book of Abstracts the author’s writing style is retained.

© Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
м. Київ 2018

© Institute of Macromolecular Chemistry of the NAS of Ukraine
Kyiv, 2018

ІНСТИТУТУ ХІМІЇ ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНИХ СПОЛУК НАН УКРАЇНИ 60!



Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України – головний науковий центр в Україні з розробки та вивчення різних полімерних і композиційних матеріалів. Перший в Україні науково-дослідний інститут полімерного профілю і четвертий хімічний інститут у складі Національної академії наук України.

Інститут створений в 1958 р. на базі лабораторії високомолекулярних сполук Інституту органічної хімії АН УРСР (до 1964 р. – Інститут хімії полімерів і мономерів). Створення Інституту було зумовлено масштабною програмою розвитку досліджень із виробництва і переробки синтетичних матеріалів для задоволення потреб широких верств населення та різних галузей народного господарства.

Першим директором Інституту було призначено доктора хімічних наук (з 1961 р. член-кореспондента АН УРСР) К.А. Корнєва. На початок фактичного функціонування Інститут займався вивченням питань найповнішого використання коксохімічної сировини і природного газу України для отримання нових термостійких полімерів і синтетичного волокна; отриманням нових типів мономерів; розробкою методів полімеризації та поліконденсації; вивченням фізичних і фізико-хімічних властивостей полімерів; отриманням синтетичних іонообмінних смол і вивченням кінетики іонного обміну.

На початок 1964 р. в Інституті було чотири сектори: хімії мономерів, хімії полімерів, фізики та фізикохімії полімерів, хімічної технології мономерів і полімерів.

У травні 1965 р. в Інституті відбулися структурні перебудови, змінено науковий напрям його діяльності та призначено директором академіка НАН України Ю.С. Ліпатова. Виокремлено сектор нафтохімії, який очолив академік АН УРСР В.С. Гутиря. Одночасно Інститут було перепрофільовано на дослідження поліуретанів і споріднених з ними сполук.

У відповідності з новими завданнями була проведена реорганізація наукової частини Інституту з утворенням відділу синтезу полімерів (завідувач К.А. Корнєв),

відділу фізикохімії полімерів (завідувач Ю.С. Ліпатов), відділу фізики полімерів (завідувач Ю.П. Єгоров), відділу кінетики і механізму реакцій полімеризації (завідувач Т.Е. Ліпатова), відділу еластомерів (завідувач Т.М. Гриценко), відділу тривимірних полімерів (завідувач С.І. Омельченко), відділу модифікації полімерів (завідувач О.О. Качан), відділу олігомерних сполук (завідувач Ю.Л. Спірін) та відділу технології мономерів і полімерів (завідувач А.С. Шевляков).

У 1969 р. організовано відділ фізикохімічної механіки полімерів (завідувач Г.О. Гороховський), а у 1972 р. – відділ гетероланцюгових полімерів (завідувач А.П. Греков).

У 1975 р. створено відділ фізикохімії термопластичних полімерів (завідувач Ю.Ю. Керча) та відділ полімерних клеїв (завідувач Р.О. Веселовський).

У 1977 р. організовані відділ теплофізики полімерів (завідувач В.П. Привалко) та відділ армованих пластиків (завідувач Ф.Г. Фабуляк), а у 1980 р. – відділ полімерних композитів (завідувач Л.М. Сергеєва).

У 1982 р. утворено відділ полімер-полімерних композицій (завідувач Є.В. Лебедєв) і відділ термодинаміки полімерів (завідувач А.Є. Нестеров), а в 1985 р. – відділ хімії гетероланцюгових полімерів (завідувач В.В. Магдинець) і відділ молекулярної фізики полімерів (завідувач В.В. Шилов).

З жовтня 1985 до жовтня 2014 р. Інститут очолював академік НАН України Є.В. Лебедєв.

У грудні 2016 р. директором Інституту обрано доктора хімічних наук О.О. Бровка.

До основних напрямів дослідження Інституту відносяться хімія, фізикохімія і технологія функціональних полімерів і композитів на їх основі. Фундаментальні дослідження вчених Інституту в галузі сучасного матеріалознавства перебувають на передових рубежах світової науки та добре відомі вітчизняній і закордонній науковій спільноті. Виконання загальних проектів із ученими країн СНД, ЄС, США та Азії сприяє інтегруванню Інституту у світове наукове співтовариство.

Інститут має багаторічний досвід впровадження в практику результатів фундаментальних наукових досліджень. Із практичних досягнень Інституту слід виокремити розробку оригінальних клейових композицій різного функціонального призначення – конструкційних, кріогенних, електропровідних, оптичних, постійної липучості, медичних тощо; екологічно безпечних лакофарбових і плівкових антикорозійних і спеціальних матеріалів; функціональних полімерних композитів різного технічного та технологічного призначення; гідроізоляційних, антифрикційних, оптично- і звукопрозорих, електропровідних, а також біосумісних нанокомпозитів; сенсорних матеріалів, термо-, вогне-, радіаційностійких й інших матеріалів.

В Інституті працює наукова школа «Хімія і фізикохімія високомолекулярних сполук», яка була заснована провідним вченим світового рівня – академіком НАН України Ю.С. Ліпатовим.

При Інституті функціонує аспірантура, в рамках якої ведеться підготовка наукових кадрів за спеціальностями 102 “Хімія” (спеціалізація: хімія високомолекулярних сполук) і 104 “Фізика та астрономія“ (спеціалізація: фізика полімерів), а також Спеціалізована вчена рада із захисту дисертацій на здобуття наукових ступенів доктора та кандидата наук за спеціальностями 02.00.06 – хімія високомолекулярних сполук і 01.04.19 – фізика полімерів.

Активну участь в діяльності НАН України відіграє створена в Інституті наукова рада НАН України з проблеми «Хімія і модифікація полімерів».

Інститут є засновником і активним учасником Центрально- і Східноєвропейської Полімерної Сітки (Central and East European Polymer Network, CEEPN), що поєднує галузеві інститути Болгарії, Польщі, Румунії, Словаччини, Словенії, Чехії, Угорщини й України.

Видавнича діяльність Інституту пов’язана з виданням наукового журналу «Полімерний журнал» (ISSN 0203-3275), зміст якого узагальнює сучасні досягнення в напрямі хімії, фізикохімії та фізики полімерів. Журнал включений до міжнародних науково-метричних баз EBSCO (США), ВІНІТІ (Росія), Джерело (Україна) та ін.

Станом на 2018 р. до складу Інституту входять:

- 7 наукових відділів (відділ гетероланцюгових полімерів, до складу якого входить лабораторія термостійких полімерів і нанокомпозитів; відділ фізикохімії полімерів; відділ модифікації полімерів; відділ полімерів медичного призначення; відділ полімерних композитів; відділ хімії олігомерів і сітчастих полімерів; відділ фізики полімерів);
- 2 центри колективного користування сучасним науковим обладнанням НАН України;
- випробувальна лабораторія «Відділ полімерів медичного призначення Інституту хімії високомолекулярних сполук НАН України»;
- науково-допоміжні і допоміжні підрозділи;

- підприємство “Дослідне виробництво ІХВС НАН України”.

В Інституті працює 210 співробітників, з них 131 науковий співробітник, у тому числі 2 член-кореспонденти НАН України, 16 докторів і 64 кандидати наук, 9 професорів і 38 старших наукових співробітників.

Наукові досягнення Інституту висвітлені у понад 90 монографіях і близько 8000 наукових публікацій різного профілю. Практично спрямовані розробки захищені понад 100 авторськими свідоцтвами та патентами України на винаходи. Співробітниками та аспірантами Інституту захищено 44 докторські і 373 кандидатські дисертації.

За успіхи в розвитку полімерної хімії, впровадження наукових розробок у виробництво багато співробітників Інституту нагороджені високими державними нагородами. Ряд наукових розробок і праць співробітників Інституту удостоєні Державних премій України та СРСР, премій НАН України імені видатних учених (А.І. Кіпріанова, Л.В. Писаржевського, О.І. Лейпунського), інших престижних премій. Серед науковців Інституту є Заслужені діячі науки і техніки України, Заслужений винахідник України та Кращі винахідники НАН України.

---

28 серпня 2018 р. Інституту виповнилося 60 років.

Вітаємо Ювіляра та бажаємо йому успіхів та нових досягнень світового рівня!

ТЕЗИ ДОПОВІДЕЙ УЧАСНИКІВ КОНФЕРЕНЦІЇ

CONFERENCE ABSTRACTS

DESORPTION STUDIES OF ACRIDINE YELLOW DYE FROM POLYMER HYBRID COMPOSITE BY DIFFERENT DESORBING AGENTS

S.B. Aliyeva, R.M. Alosmanov, I.A. Buniyatzadeh, A.A. Azizov, A.M. Maharramov

Baku State University
23 Z.Khalilov Str., AZ1148 Baku, Azerbaijan
solmaz.aliyeva@yahoo.com

Desorption studies have great importance in explaining the mechanism of dye adsorption and gives an idea about the overall cost of the treatment process. [1]. Dye desorption can be achieved with ion exchange method using mineral and organic acids [2] and bases [3] or complexation process and by applying organic solvents [4]. An efficient desorbing agent which used for desorption of dyes from adsorbent should desorb the dye entirely without destruction of the adsorbent structure and functional groups [5].

In this study, desorption characteristics of harmful dye, i.e., acridine yellow (AY) from hybrid composite (HbC) was investigated. The HbC were synthesized through joint oxidative chlorophosphorylation reaction of polybutadiene rubber and surface modified graphite, and subsequent hydrolysis of the obtained product.

AY dye used in this study as an adsorbate is a derivative of acridine and also known as basic yellow K. It is a cationic dye with a molecular formula of $C_{15}H_{15}N_3$·HCl and has methyl (-CH_3) and amine (-NH_2) functional groups. The HbC used in this study as an adsorbent has anionic nature with phosphorus-containing phosphonate (-P(O)$(OH)_2$) and phosphate (-OP(O)$(OH)_2$) functional groups.

For desorption studies at first, four adsorption experiments were carried out using the AY concentration of 28.7 mg/L at a ratio of liquid and solid phases of 1:300 (g, absolute dry adsorbent weight : mL, dye solution). The mixtures were separately agitated at 100 rpm, while the contact time was 30 minutes. After 30 minute samples were taken from the solutions, and the equilibrium dye concentration in the samples was analyzed using Specord 210 Plus ultraviolet-visible spectrophotometer at a wavelength of 444 nm. Then adsorbents were separated through filtration and adsorbents dried in air. Desorption experiments were conducted with different desorbing agents that are 0.1 N CH_3COOH, 0.1 N NaOH, 95 % ethanol and 75 % acetone. The desorbing agents were taken at a ratio of liquid and solid phases of 1:100 (g, absolute dry adsorbent weight after adsorption : mL, solvent). Afterward, the mixtures were separately agitated at 100 rpm, while the contact time was 30 minutes. After 30 minute samples were taken from the solutions, and the equilibrium dye concentration after desorption in the samples was analyzed using ultraviolet-visible spectrometer at a wavelength of 444 nm.

The adsorption and desorption efficiency based on obtained practical results were calculated using the following equation:

$$\text{Desorption efficiency (\%)} = \frac{C_d}{C_0 - C_d} \times 100 \qquad (2)$$

where C_0 is the initial concentration of AY (mg/L), C_e is the equilibrium concentration of AY (mg/L) and C_d is the equilibrium concentration of AY in the solution after desorption (mg/L).

The figure below shows the impact of the desorbing agent type on the desorption efficiency of AY from HbC. As it can be seen from the figure 0.1 N CH_3COOH and 0.1 N NaOH have small desorption efficiency than, 95% ethanol and 75% acetone. Observed desorption effect in acidic 0.1 N CH_3COOH medium can be explained as follows: in the acidic medium HbC has protonated surface and desorption in acidic medium occurs due to the electrostatic repulsion between formed positively charged sites on the HbC surface and cationic dye molecules [6].

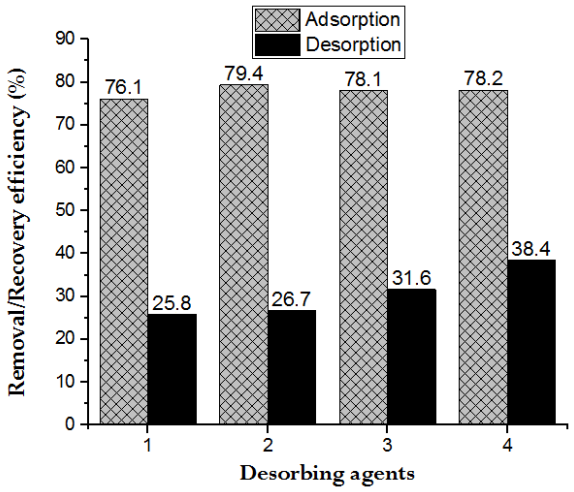


Figure. Comparison of the desorption efficiency of different desorbing agents.
(Conditions: adsorption/desorption time=30 min; T=293 K; mixing rate=100 rpm; m=0.05 g; V_{dye}=0.015 mL; $V_{desorbing\ agent}$=0.0005 mL; C_0=28.7 mg/L; desorbing agents: 1. 0.1 N CH_3COOH; 2. 0.1 N NaOH; 3. 95% ethanol; 4 .75% acetone).

The occurrence of desorption of AY from HbC in 0.1 N NaOH medium and its increasing with using organic solvents indicate that ion exchange is not the only driving force of adsorption [1]. Relatively high desorption effects in organic solvents that is 95% alcohol and 75% acetone may be due to the fact that the AY is more soluble in alcohol and acetone also the possible interactions between organic solvents with AY and surface groups of HbC [1].

This research was financed under a program approved by the Decree 7/3 of the Presidium of the Azerbaijan National Academy of Sciences, dated March 14, 2018.

1. Rahima H., Sabir H., Sana N., Zohra K.F., Nesrine N.M. Performance study of a low-cost adsorbent - raw date pits - for removal of azo dye in aqueous solution. Water Environ. Res. 2017, pp. 827-839.
2. Yu J.-X., Wang L.-Y., Chi R.-A., Zhang Y.-F., Xu Z.-G., Guo J., A simple method to prepare magnetic modified beer yeast and its application for cationic dye adsorption. Environ. Sci. Pollut. Res. 2013, vol.20, pp.543-551.
3. Dahri M.K., Kooh M.R.R., Lim L.B. Water remediation using low cost adsorbent walnut shell for removal of malachite green: equilibrium, kinetics, thermodynamic and regeneration studies. J. Environ. Chem. Eng. 2014, vol. 2, pp.1434-1444.
4. Malekbala M.R., Khan M.A., Hosseini S., Abdullah L.C., Choong T.S.Y. Adsorption/desorption of cationic dye on surfactant modified mesoporous carbon coated monolith: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. J. Ind. Eng. Chem. 2015, vol.21, pp.369-377
5. Daneshvar E., Vazirzadeh A., Niazi A., Kousha M., Naushad M., Bhatnagar A. Desorption of Methylene blue dye from brown macroalga: Effects of operating parameters, isotherm study and kinetic modeling. J. Clean. Prod. 2017, vol.152, pp.443-453.
6. Vijayaraghavan K., Lee M.W., Yun Y.-S., A new approach to study the decolorization of complex reactive dye bath effluent by biosorption technique. Bioresour. Technol. 2008, vol.99, pp.5778-5785.

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК ПРИРОДНЫХ ПОЛИМЕРОВ НА КРИСТАЛЛИЧЕСКУЮ СТРУКТУРУ ПОЛИЭТИЛЕНА

М. Абдуразаков, А.А. Атаханов, И.Х. Турдикулов

Институт химии и физики полимеров АН РУз
Республика Узбекистан, 100128, г. Ташкент, ул. А. Кодири, 7-б
muhitdin49@mail.ru

Получение биологически разлагаемых материалов на основе смесей синтетических и природных полимеров, которые могли бы под действием окружающей среды распадаться на безвредные для природы вещества, является одной из приоритетных задач современной полимерной науки [1-2].

Создание таких материалов дает возможность в значительной степени решить проблему утилизации использованных полимерных материалов, что в экологическом отношении (чему в последнее время уделяется особое внимание) имеет немаловажное значение [3].

Объектами исследования служили смесевые композиции на основе линейного полиэтилена. Образцы композиций были получены на пластикордере Брабендера путем смешивания гранул полиэтилена (ПЭ) с природными полимерами в виде порошков – наноцеллюлозой (НЦ), микрокристаллической целлюлозой (МКЦ) и крахмалом при температуре 180 ± 2 °С и скорости вращения кулачков 50 об/мин, позволяющем создавать интенсивные сдвиговые деформации. Были получены смеси с равномерно распределенными в объеме компонентами с составом композиций ПЭ:НЦ, ПЭ:МКЦ, ПЭ:крахмал в соотношениях 95:5, 90:10 и 80:20 масс. %.

Линейный полиэтилен низкой плотности в виде гранул марки F-0320 производства Шуртанского газохимического комплекса, (показатель текучести расплава 2,50 – 4,50 г/10 мин, плотность 0,9180 – 0,9220 г/см^3). Дисперсные частицы природных добавок были в виде порошков. Плотность природных полимеров – НЦ, МКЦ и крахмала, определенная пикнометрическим методом составляла соответственно 1,499; 1,141 и 1,265 г/см^3.

Исследования образцов выполняли методами широкоугловой рентгенографии. Дифрактограммы получены методом рассеяния рентгеновских лучей на установке ДРОН-3М с использованием излучения медного анода, прошедшего через никелевый фильтр, и имеющего длину волны λ=1,5418 Å. Напряжение 16 КВ. Ток 8 mA. Рентгенографические измерения, получение и обработку дифрактограмм производили согласно рекомендациям, описанным в работе [4].

Настоящее сообщение посвящено выявлению степени воздействия различных природных добавок на тонкую кристаллическую структуру (степень кристалличности и толщину кристаллических ламелей) линейного полиэтилена методами рентгеноструктурного анализа.

Результаты анализа показали, что величины степени кристалличности (χ) всех рассмотренных смесей полимеров в ощутимой мере отличаются от χ исходного полиэтилена. Так, если у исходного полиэтилена χ = 0,35; то у смесевых образцов степень кристалличности имеет показатель в пределах от 0,34 до 0,44 (см. рис. 1). На этом рисунке показаны зависимости изменения степени кристалличности ПЭ от концентрации вводимых природных добавок. Показано, что зависимости имеют экстремальный характер с максимумом при содержании добавок 5 % масс. Наличие природных полимеров до этой концентрации приводит к росту значений χ полиэтиленовой матрицы. Вероятно, на этом участке концентрационной зависимости, присутствие второго высокомолекулярного компонента, так же как и в случаях наполнения кристаллизующихся полимеров минеральными наполнителями [5], приводит к тому, что он активно включается в процесс кристаллизации ПЭ и играет роль искусственного зародыша структурообразования. Увеличение концентрации добавок в интервале 5-10 % влечет за собой резкое уменьшение величин степени кристалличности, приближаясь к значению исходного ПЭ, а в отдельном случае – ниже того. Вероятно, возросшие концентрации твердых частиц добавок способствуют к сближению их между собой до такого расстояния, когда они начинают коагулировать, т.е. мелкие частицы соединяясь укрупняются, при этом площадь удельной поверхности твердых частиц резко снижается, и, в результате активного взаимодействие расплава полиэтилена с вводимыми добавками гасится и постепенно теряется структурообразующая роль добавок. Дальнейшее увеличение концентрации добавок до 20 % масс. приводит к некоторому подавлению процесса кристаллизации, увеличению дефектности кристаллитов и аморфизации полиэтилена в составе полимерной смеси.

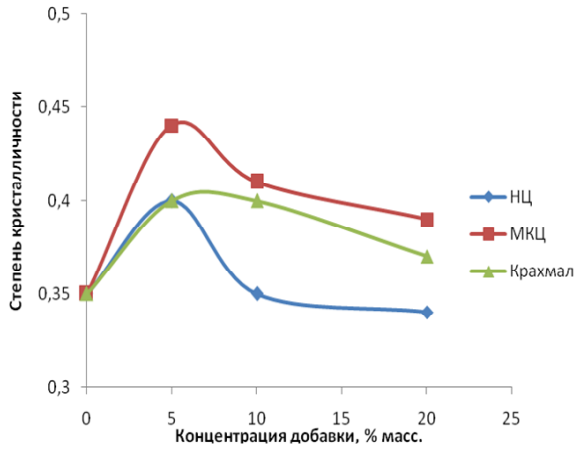


Рис. 1. Зависимость степени кристалличности полиэтилена от содержания природных добавок.

По рис. 1 видно, что наибольшее влияние на χ полиэтилена от 0,35 до 0,44 оказывают вводимые частицы МКЦ. Относительно меньшее влияние от 0,34 до 0,40 оказывают частицы НЦ. Частицы крахмала изменяют λ ПЭ в пределах значений 0,35-0,40.

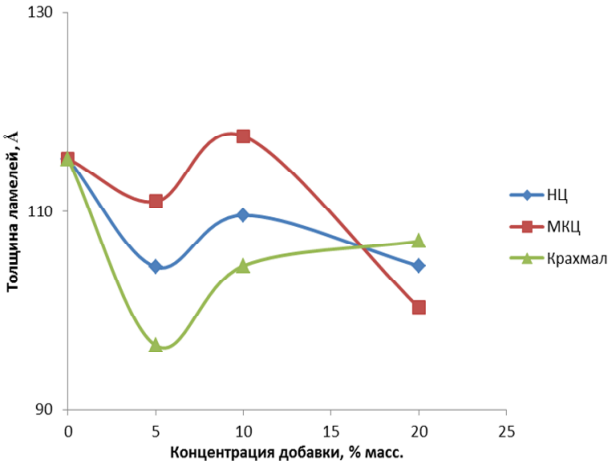


Рис. 2. Зависимость толщины кристаллических ламелей полиэтилена от содержания природных добавок.

На рис. 2 представлены зависимости значений толщины кристаллических ламелей полиэтилена от содержания природных добавок полисахаридов в смеси. Они были рассчитаны по формуле Шеррера [6] путем измерения ширины на половине высоты рентгеновской полосы высокой интенсивности, соответствующей отражениям от кристаллографических плоскостей {110}. Показано, что наличие добавок до 5 % масс. приводит к уменьшению размеров кристаллитов. Такое изменение является следствием того, что в данном интервале концентраций кроме собственных (полиэтиленовых) центров кристаллизации флуктуационного характера, имеет место большое количество твердых частиц добавок, как было упомянуто выше, играющих роль искусственных зародышей структурообразования. В результате этого формируются многочисленные кристаллиты, размеры которых относительно меньше, чем у исходного полиэтилена. Несмотря на уменьшение толщины кристаллических ламелей при 5 %-ной точке на концентрационных зависимостях степени кристалличности χ полиэтилена имеет максимальное значение (рис. 1), достигаемое за счет значительного увеличения общего количества кристаллических образований, преимущественную часть которых составляют кристаллиты, выращенные на искусственных зародышеобразователях. В итоге, кристаллиты с меньшими линейными размерами способны к более плотной упаковке в аморфном окружении, что способствует к росту плотности конечного материала. Эти рассуждения справедливы, если растущие кристаллические образования максимальным образом заполняют имеющееся аморфное пространство, когда рост кристаллитов замедляется за счет встречи с соседними подобными образованиями.

В интервале добавок 5-10 %, по сравнению с предыдущим интервалом наблюдается в некотором смысле обратная картина (сравните рис. 1 и 2), когда прослеживается уменьшение значений χ и рост размеров кристаллитов.

Дальнейшее увеличение концентрации добавок инородных соединений до 10-20 % приводит к частичному подавлению подвижности макромолекул ПЭ и процесса кристаллизации в целом, в результате чего наблюдается как снижение степени кристалличности, так и уменьшение размеров кристаллитов.

Плотность полисахаридов, значения которых располагаются в неравенстве как $\rho_{нц}>\rho_{кр.}>\rho_{мкц}$ находит свое отражение на рис. 1 в том, что менее плотные частицы добавок более активно воздействуют на процесс структурообразования в полиэтилене.

Обращает на себя внимание интересная точка на рис. 2, на которую приходится пересечение трех диаграмм. Исходя из этого явления можно утверждать, что все три исследованные системы полиэтилен:полисахарид с соотношением компонентов 83,2 : 16,8 способствуют формированию кристаллических ламелей с одинаковой толщиной ≈ 106 Å.

Выводы.

1. Добавки природных компонентов (наноцеллюлозы, микрокристаллическая целлюлозы и крахмала) в полиэтилен сложным образом и по разному влияют на тонкую кристаллическую структуру полиэтилена.

2. Установлено структурообразующее воздействие на полиэтилен малых (до 5 % масс.) содержаний полисахаридов.

3. Показано, что увеличение присутствия добавок природного компонента до 20 % приводит к снижению степени упорядоченности полиэтилена.

4. Отмечено, что менее плотные частицы добавок более активно воздействуют на процесс структурообразования в полиэтилене.

5. Выявлено критическое соотношение компонентов полимерной смеси, когда независимо от того какая природная добавка составляет пару полиэтилену, кристаллические ламели последнего имеют одинаковую толщину.

1. Азизов А.Г., Ибрагимова М.Д., Алиева Л.И. Биоразлагаемые синтетические полимеры (обзор). // Химия в интересах устойчивого развития. 20, (2012). – С. 385-393.
2. Васнев В.А. Биоразлагаемые полимеры. // Высокомолек. соед. Сер. Б, 1977. Т. 39, № 12. – С. 2073-2086.
3. Роговина С.З., Грачев А.В., Алексанян К.В., Прут Э.В. Исследование термостабильности смесей на основе синтетических полимеров и природных полисахаридов. – Химия растительного сырья. 2010. № 4. – С. 45-50.
4. Рентгенографические методы изучения полимерных систем / Ю.С. Липатов, В.В. Шилов, Ю.П. Гомза, Н.Е. Кругляк. – Киев: Наук. думка, 1982. – 296 с.
5. Соломко В.П. Наполненные кристаллизующиеся полимеры. – Киев: Наук. думка, 1980. – 264 с.
6. Мартынов М.А., Вылегжанина К.А. Рентгенография полимеров. – Л.: Химия, 1972. – 96 с.

ФОТОЧУТЛИВІ ТИТАНВМІСНІ ВЗАЄМОПРОНИКНІ ПОЛІМЕРНІ СІТКИ

Т.Т. Алексєєва, Н.В. Козак, В.І. Штомпель, Т.В. Цебрієнко

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
Харківське шосе, 48, 02160, Київ, Україна
tatianalekseeva49@gmail.com

Титанвмісні органо-неорганічні гібриди викликають значний інтерес як перспективні матеріали для застосування в області фотовольтаїки та фотоніки [1]. Такі матеріали характеризуються можливістю реалізації в них зворотнього УФ-індукованого переходу $Ti^{+4} + e \leftrightarrow Ti^{+3}$ з утворенням високоактивних часток – так званої електроно (Ti^{+3}) – діркової (h^+) пари. У титаноксидних гелях і гібридних матеріалах на їх основі ефективність утворення Ti^{3+}-центрів вища у порівнянні з ефективністю подібного процесу в кристалах, порошках і колоїдних розчинах TiO_2 [2]. Однак такі недоліки гелеподібних матеріалів, як нестабільність і відсутність формостійкості, обмежують їх прикладне використання [3]. Тому, для стабілізації гелю при збереженні його структури і фоточутливості актуальним є вибір полімерної матриці для створення нового багатофункціонального гібридного органо-неорганічного матеріалу. Крім того, в [4] показано, що взаємодія між компонентами гібридного матеріалу забезпечує ефективне розділення заряджених часток, що приводить до зниження ступеня їх рекомбінації і можливості здійснення 3D-лазерного мікроструктурування матеріалу.

Отримано органо-неорганічні взаємопроникні полімерні сітки (ОН ВПС) на основі сітчастого поліуретану (ПУ), полігідроксіетилметакрилату (ПГЕМА) та політитаноксиду, що синтезований золь-гель методом. Поліуретанова складова ОН ВПС отримана на основі 2,4-2,6-толуїлендіізоціанату, поліоксипропіленгліколю з молекулярною масою 1000 і триметилолпропану, як агента, що зшиває. Для формування ОН ВПС попередньо був синтезований політитаноксид в середовищі 2-гідроксіетилметакрилату (ГЕМА) з вмістом ізопропоксіду титану ($Ti(OPr^i)_4$) в ГЕМА – 26,5 % мас., що в перерахунку на TiO_2 – 7,4 % мас. Кількість води для здійснення золь-гель синтезу вибрано з розрахунку $Ti(OPr^i)_4/H_2O$ 1/1 і 1/2 моль. Радикальну полімеризацію ГЕМА здійснювали за наявності ініціатора 2,2-азо-біс-ізобутиронітрилу. Співвідношення компонентів ПУ/ПГЕМА у вихідній і ОН ВПС становило 30,0/70,0 % мас.

Методом оптичної спектрофотометрії встановлено, що отримані зразки ОН ВПС незалежно від мольного співвідношення $Ti(OPr^i)_4/H_2O$ демонструють високу оптичну прозорість зі значеннями коефіцієнта світлопропускання (Т) в межах 90–91 % (λ = 650 нм). Показано, що після УФ-опромінення (λ = 350–370 нм) зразків протягом 4-х годин спостерігається потемніння опроміненої поверхні і зниження значення Т до 61 % за наявності політитаноксиду, синтезованого при $Ti(OPr^i)_4$/ H_2O = 1/1 моль, і до 48 % при $Ti(OPr^i)_4/H_2O$ = 1/2 моль (рис. 1, 2).

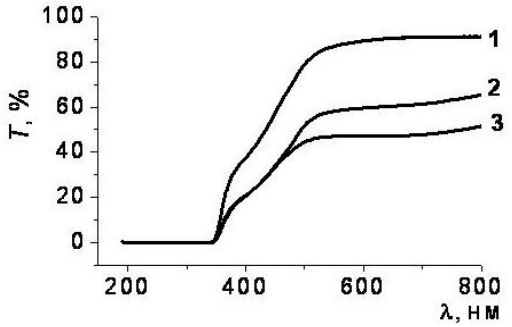


Рис. 1. Спектри пропускання ОН ВПС до (1) та після (2, 3) УФ-опромінення за співвідношення Ti(OPri)4/H2O, моль: 1/1 (1, 2) і 1/2 (3).

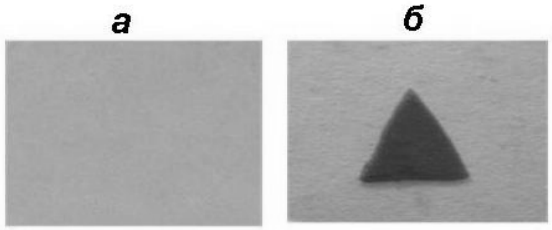


Рис. 2. Зразки ОН ВПС до (а) та після (б) УФ-опромінення.

З літературних даних відомо [5], що фотоіндуковане потемніння титанвмісних гібридних матеріалів пов'язано з утворенням Ti^{3+}-центрів.

Згідно з даними методу електронного парамагнітного резонансу (ЕПР) УФ-опромінення зразків ОН ВПС супроводжується появою сигналу, характерного для парамагнітних йонів Ti^{3+} зі значеннями компонентів g-фактору $g_\perp$=1.966 та $g_\parallel$=2.011. Такий сигнал відсутній у неопромінених зразках Особливістю розглянутих полімерних систем є відносно висока стабільність утворених парамагнітних центрів, яка дозволяє фіксувати сигнал ЕПР навіть за кімнатної температури. Інтегральна

інтенсивність сигналу йонів Ti^{3+} в матриці ОН ВПС повільно спадає з часом за залежністю, яка може бути апроксимована оберненою функцією виду *1/(a+bx)* з коефіцієнтом кореляції R=0,990 (рис. 3).

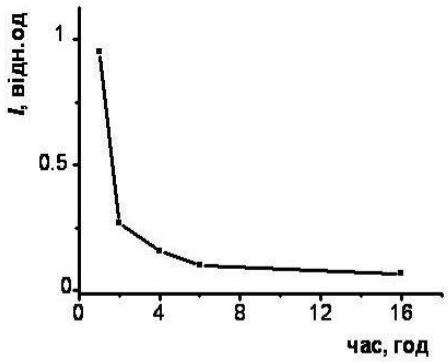


Рис. 3. Зміна з часом кількості парамагнітних центрів в опроміненому зразку ОН ВПС.

Одержані дані узгоджуються з висновками [4] щодо ефективного розділення заряджених часток у гібридному матеріалі.

За даними ширококутового розсіяння рентгенівських променів вихідний зразок ОН ВПС, синтезований за мольного співвідношення $Ti(OPr^i)_4/H_2O$ = 1/2, має аморфну структуру, про що свідчить прояв аморфних гало різної інтенсивності, кутове положення ($2\theta_m$) яких становить 13,7°, 19,0° та 31,2° (рис. 4, крива 1). Останнє характеризує ближній порядок при трансляції в просторі метакрилатних фрагментів. При зіставленні рентгенівських дифрактограм вихідного зразка ОН ВПС та після його УФ-опромінення (рис. 4, крива 2) виявлено, що положення дифракційного максимуму при 31,2° зсувається у бік менших кутів ($2\theta_m$ = 28,8°). Отже, УФ-опромінення зразка ОН ВПС викликає суттєву зміну його структури.

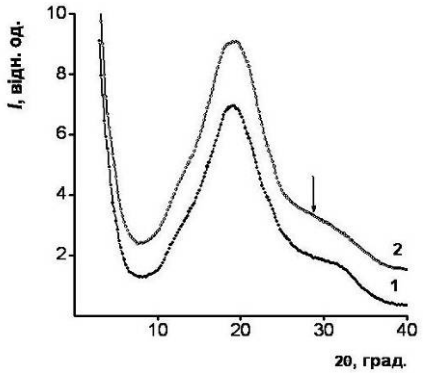


Рис. 4. Рентгенівські дифрактограми вихідного зразка ОН ВПС (1) та після його УФ-опромінення (2).

Таким чином, отримані нові органо-неорганічні взаємопроникні полімерні сітки, що містять політитаноксид, сформований золь-гель методом у середовищі 2-гідроксіетилметакрилату, які демонструють зворотнє УФ-індуковане потемніння опроміненої поверхні внаслідок утворення парамагнітних йонів Ti^{3+}. Встановлено, що УФ-індукований перехід $Ti^{+4} + e \leftrightarrow Ti^{+3}$ призводить до суттєвої зміни структури зразка ОН ВПС.

1. Kuznetsov A.I., Kameneva O., Bityurin N. et al. Laser-induced photopatterning of organic–inorganic TiO_2-based hybrid materials with tunable interfacial electron transfer. Phys. Chem. Chem. Phys., 2009, Vol. 11, pp. 1248–1257.
2. Kuznetsov A.I., Kameneva O., Rozes L. et al. Extinction of photo-induced Ti^{3+} centres in titanium oxide gels and gel-based oxo-PHEMA hybrids. Chem. Physics Letters, 2006, Vol. 429, pp. 523–527.
3. Kameneva O.V., Kuznetsov A.I., Smirnova L.A. et al. New Hybrid Organic–Inorganic Materials Based on a Poly(titanium oxide) Gel with Efficient UV-Induced Separation of Charges. Doklady Physics, 2006, Vol. 51, pp. 103–105.
4. Fadeeva E., Koch J., Chichkov B. et al. Laser imprinting of 3D structures in gel-based titanium oxide organic-inorganic hybrids. Appl. Physics A, 2006, Vol. 84, pp. 27–30.
5. Bityurin N., Kuznetsov A.I., Kanaev A. Kinetics of UV-induced darkening of titanium-oxide gels. Applied Surface Science, 2005, Vol. 248, pp. 86–90.

«СИЛЬНО ЗАМЕЩЕННЫЙ» [60]ФУЛЛЕРЕН – РЕАГЕНТ ДЛЯ СИНТЕЗА ЗВЕЗДООБРАЗНЫХ ПОЛИМЕРОВ МЕТОДОМ «ЖИВОЙ» РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Е.Г. Атовмян

Институт проблем химической физики Российской Академии наук
142432 Черноголовка Московской обл., проспект акад. Семенова, 1
atovmyan@acp.ac.ru

Звездообразные полимеры (ЗП) – это трехмерные структуры, имеющие центр ветвления, называемый ядром, которое ковалентно связано с несколькими линейными полимерными цепями (лучами). ЗП полимеры синтезируют и изучают уже более сорока лет в связи с их уникальными свойствами, обусловливающих их применение в современных технологиях.

Среди различных способов синтеза ЗП предлагают использовать специально синтезированные многофункциональные ядра, к которым можно присоединить полимерные цепи. Сферическую молекулу фуллерена C_{60} можно рассматривать как уже готовое ядро, к двойным связям которого можно привить полимерные цепи методами анионной или радикальной полимеризации. Сообщение о синтезе нового необычного вещества, появилось в 1985 году. В настоящее время его называют [60]фуллерен, чаще – фуллерен C_{60}, иногда – просто C_{60}. Его сферическая молекула состоит из 60-ти атомов углерода, связанных между собой двойными и одинарными связями.

Известно, что их 30-ти двойных связей 6 являются наиболее реакционноспособными [1]. Именно к этим двойным связям почти мгновенно присоединяется полистириллитий, образуя шестилучевой полистирол [2]. Однако не все мономеры способны полимеризоваться по анионному механизму, в частности, те, из которых получают растворимые в воде полимеры для биологии и медицины. Поэтому встал вопрос о разработке способов синтеза ЗО полимеров по радикальному механизму.

Исследования радикальной полимеризации виниловых мономеров в присутствии C_{60} проводятся с начала 90-х годов прошлого века. Ранее физики установили, что C_{60} является мощной ловушкой атомов (H, F, Cl) и свободных радикалов (CH_3). Эти свойства в полной мере проявились в инициированной радикальной полимеризации виниловых мономеров: метилметакрилата и стирола [3,4], N-винилпирролидона [5], N-изопропилакриламида (НИПА) [6,7]. В указанных работах в качестве инициатора полимеризации использовали 2,2-азо-*бис*-изобутиронитрил (АИБН, AIBN). Было показано, что фуллерен перехватывает радикалы инициатора (R), резко снижая скорость инициирования полимеризации. В результате, процесс начинается после периода индукции (ПИ), в течение которого полимеризация практически не идет [3-6]**.** После завершения полимеризации фуллерен не способен присоединять R инициатора [3,8]**,** что, впрочем, естественно. Установлено, что максимально возможное число цианизопропильных R, которое может присоединиться к молекуле C_{60}, составляет 11-13 [6,7]. Однако фуллерен, лишившись способности присоединять активные R, не превращается в инертные производные, о чем будет сказано ниже.

В состав молекул производных фуллерена, образовавшихся к концу ПИ, входит всего 5-6 R [9]. При полимеризации НИПА в присутствии максимально замещенного фуллерена, $C_{60}[C(CH_3)_2CN]_{11\text{-}13}$ (**1**), также наблюдается это явление, причем, нами было обнаружено [9], что вплоть до полного израсходования мономера на **1** постепенно нарастает «шуба», состоящая из линейных полимеров НИПА, связанных с C_{60} ковалентными связями.

Дальнейшие исследования, включая квантово-химические расчеты, помогли понять механизм нарастания полимерных цепей на поверхность C_{60}. Оказалось, что способность молекулы C_{60} присоединять R АИБН (энергия образования связи C_{60}-R) зависит от числа уже присоединившихся R [7]. Для первых 6-ти R эти величины достаточно большие и примерно одинаковые. Это означает, что молекула C_{60} с шестью присоединившимися R представляет собой устойчивое производное фуллерена. Такие производные образуются к концу ПИ. Энергия присоединения седьмого R в 20 раз меньше, чем шести предыдущих. Эти производные еще способны присоединять R [8], но скорость этой реакции существенно меньше [7].

Присоединение остальных R происходит с дальнейшим уменьшением энергии [7]. Можно полагать, что образовавшиеся при этом слабые связи C_{60}-R являются лабильными, т.е. реакции их разрыва и образования обратимы. В этом случае в реакционной

системе должна существовать некая стационарная концентрация R, способных инициировать полимеризацию. Исходя из сказанного, **1** можно рассматривать как вещество, в котором имеется 4-6 лабильных связей между «стабильными» радикальными центрами на поверхности молекулы C_{60} и активными R инициатора. Фактически, в нашей реакционной системе должна иметь место ситуация, подобная той, что возникает при «живой» радикальной полимеризации. По рекомендации ИЮПАК этот процесс следует называть reversible deactivation radical polymerization (обратимо дезактивируемая радикальная полимеризация, ОДРП). Обратимая дезактивация происходит в результате обратимой рекомбинации растущего макрорадикала со стабильным радикалом. Следует иметь в виду, что, поскольку в молекуле **1** имеется несколько лабильных связей C_{60} – R, образующиеся полимеры должны иметь форму звезды с фуллереновым ядром.

Одним из признаков механизма ОДРП является возобновление роста ММ полимера после его выделения и добавления в новую порцию мономера (без инициатора). Исследование полимеризации НИПА и бутилакрилата в присутствии **1** (без добавления АИБН) показало, что в обоих случаях образуются ЗО полимеры с центром ветвления на C_{60}. Это означает, что C_{60} с максимально возможным числом присоединившихся R АИБН может быть использован как реагент при синтезе ЗО полимеров методом «живой» радикальной полимеризации. Более того, таким способом можно синтезировать ЗО полимеры, лучи которых представляют собой сополимеры различного состава.

1. E. F. Sheka, Fullerenes: *Nanochemistry, Nanomagnetism, Nanomedicine, Nanophotonics,* CRC Press Tayor&Frencis Groups, Boca Raton, 2011.
2. Л. В. Виноградова, Изв. АН. Сер. хим., 2012, № 5, с. 991.
3. W. T. Ford, T. D. Graham, T. H. Mourey, *Macromolecules*, 1997, **30**, 6422.
4. M. Seno, H. Fukunaga, T. Sato, *J. Polymer Science: Part A: Polym. Chem.*, 1998, **36**, 2905.
5. С. В. Курмаз, А. Н. Пыряев, Н. А. Образцова, *Высокомолек. соед. Б,* 2011, **53**, 1633. [S. V. Kurmaz, A. N. Pyryaev, N. A. Obraztsova, *Polymer Science*, B, (*Engl. Transl.*) 2011, **53**, 1691.]
6. Е. Г. Атовмян, А. А. Грищук, Т. Н. Федотова, Ю. Н. Чиркова, Я. И. Эстрин, *Журн. прикл. химии*, 2012, **85**, 166 [E. G. Atovmyan, A. A. Grishchuk, T. N. .Fedotova, Yu. N. Chirkova, Ya. I. Estrin, Russ. J. Appl. Chem., 2012, **85**, 159]
7. Е. Г. Атовмян, *Изв АН. Сер. хим.*, 2017, 567 [E. G.Atovmyan, *Russ. Chem. Bull.* (*Int. Ed.*), 2017, **66**,]
8. A. G. Camp, A. Lary, W. T. Ford, *Macromolecules*, 1995, **28**, 7959.
9. Е. Г. Атовмян, А. А. Грищук, Г. А. Эстрина, Я. И. Эстрин, *Изв АН. Сер. хим.*, 2016, 2082 [E. G. Atovmyan, A. A. Grishchuk, G. A. Estrina, Ya. I. Estrin, *Russ. Chem. Bull.* (*Int. Ed.*), 2016, **65**, 2072].

БАКТЕРИЦИДНИЙ, ПЕРЕВ'ЯЗУВАЛЬНИЙ, АНЕСТИЗУЮЧИЙ ПІНОПОЛІУРЕТАНОВИЙ МАТЕРІАЛ, ЗДАТНИЙ ДО ДЕСТРУКЦІЇ В УМОВАХ НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА

Л.А. Марковська, О.Р. Ахранович, О.А. Савельєва, Н.Й. Пархоменко, Ю.В. Савельєв

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
Харківське шосе, 48, 02160, Київ, Україна
elena_akh@ukr.net

Перспективним методом надання макромолекулам здатності до руйнування стало вбудовування природних сполук в їх архітектуру, що значно прискорює біодеградацію [1] та дозволяє отримувати екологічно безпечні полімерні матеріали з регульованим терміном служби і широким діапазоном експлуатаційних властивостей [2].

Метою роботи було створення бактерицидного перев'язувального пінополіуретанового матеріалу з місцевоанестезуючою дією, має адгезийні (самоклеючі) властивості і буде руйнуватися в умовах навколишнього середовища після завершення терміну його використання.

Пінополіуретани (ППУМ) отримано змішуванням поліефірного компоненту [суміш води, каталізаторів (амінного та оловоорганічного), стабілізаторів піни, поліетерів та поліестерів молекулярної маси 500-5000 і модифікаторів: біологічно активної сполуки 4-ді-N-оксид 2,3-біс(оксиметил)-хіноксаліну (ДНООХ); натрієвої солі поліакрилової кислоти (Na-ПАК) і 2,6-диметил-п,п-диетиламіноацетаніліду гідрохлориду (ЛГ)] з ізоціанатним компонентом [продуктом взаємодії 2,4(2,6)-толуілендіізоціанату і дисахаридів (ТДІ+ДС) в мольному співвідношенні ТДІ:ДС = 2:1 і 4:3 відповідно. Було використано такі дисахариди: лактоза (моногідрат) (Л), мальтоза (моногідрат) (М), сахароза (С)].

Досліджено бактерицидну активність ППУМ згідно [3]; адгезію бактерицидного ППУМ з різним вмістом Na-ПАК до натуральної шкіри оцінено по межі міцності при нормальному відриві [4]; вивчено здатність ППУМ з різним вмістом ЛГ до вивільнення лікарської речовини з полімерної матриці у фізіологічний розчин; оцінено дію мікодеструкторів (пліснявих грибів) на зразки ППУМ, відповідно до [5,6]; проведено кислотний та лужний гідроліз синтезованих зразків ППУМ (вихідних, витриманих у вологій камері та на живильному середовищі).

Результати досліджень бактерицидної активності ППУМ наведено в таблиці 1.

Із таблиці видно, що всі зразки ППУМ, які містять у своєму складі ДНООХ, проявляють антибактеріальні властивості, про що говорить наявність зон пригнічення росту під цими зразками і відсутність інфікування самих зразків. Введення в склад ППУМ Na-ПАК і ЛГ не впливає на його бактерицидну активність.

Для визначення адгезійних властивостей в ППУМ додавали від 1 до 100% Na-ПАК по відношенню до наважки пінополіуретану і проводили випробовування через різний термін витримки після склеювання: 1, 3, 5, 10, 20 діб. Результати досліджень адгезійних властивостей бактерицидного ППУМ (табл.2) показали, що адгезійні властивості ППУМ із вмістом Na-ПАК 5 – 20 % (зразки 1, 2, 3) в залежності від терміну витримки після склеювання дещо знижуються. Це є дуже важливим фактором того, що такі самоклеючі бактерицидні ППУМ при необхідності можна буде зняти з пошкодженої поверхні шкіри не травмуючи її. Оптимальні концентрації Na-ПАК (10 – 20 % - зразки 2, 3, табл.2) і введення ЛГ у ППУМ зовсім не впливає на їхню адгезію.

Таблиця 1

Бактерицидна активність синтезованих пінополіуретанових матеріалів

Ч.ч	Склад зразків ППУМ			Тест - культури /							
		ЛГ,%	ПАК %	*E.coli ATC 5922*	*E.coli 150*	*Klebsiella pneumon. 6447*	*S. aureus 180*	*Pseudomonas aeruginos*	*Proteus mirabilis F403*	*Proteus mirabilis 6054*	*Proteus vulgaris 8718*
				зона інгібування, мм							
$ППУ_{вих}$	0	0	0	15	14	15	14	12	18	14	21
1	ППУМ/Л-1	2,0	5	11	12	13	14	8	14	13	12
2	ППУМ/Л-2	1,0	10	14	15	15	12	10	17	14	20
3	ППУМ/М-1	0,5	20	13	14	15	11	10	16	14	21
4	ППУМ/М-2	0,25	50	15	15	15	12	11	19	14	22
5	ППУМ/С-1	1,0	100	15	14	14	11	11	17	13	21
6	ППУМ/С-2	1,0	1	14	13	15	12	12	18	14	23

Таблиця 2

Показники адгезійних властивостей зразків бактерицидного ППУМ

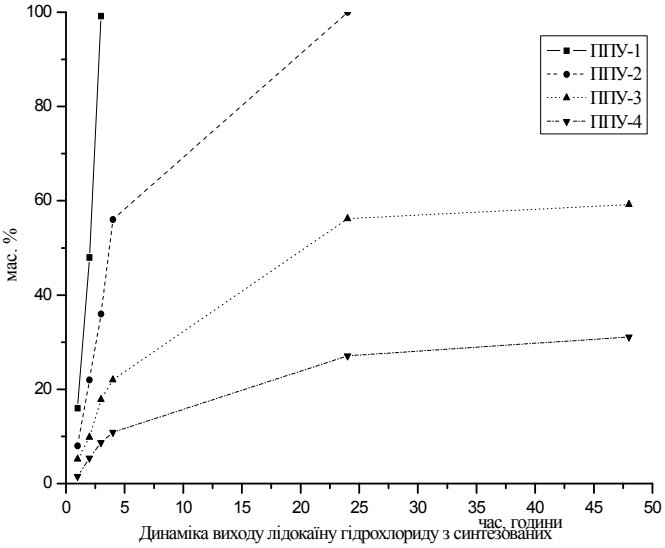
Ч.ч	Склад зразків ППУМ			Межа адгезійної міцності при нормальному відриві (МПа), в залежності від терміну витримки після склеювання (доба)				
		ЛГ,%	ПАК %	1	3	5	10	20
$ППУ_{вих}$		0	0	0	0	0	0	0
1	ППУМ/Л-1	2,0	5	0,017	0,018	0,018	0,016	0,014
2	ППУМ/Л-2	1,0	10	0,020	0,022	0,022	0,020	0,018
3	ППУМ/М-1	0,5	20	0,025	0,030	0,030	0,024	0,022
4	ППУМ/М-2	0,25	50	0,050	0,060	0,060	0,050	0,040
5	ППУМ/С-1	1,0	100	0,070	0,080	0,100	0,100	0,100
6	ППУМ/С-2	1,0	1	0	0	0	0	0

Динаміка виходу ЛГ із ППУМ у фізіологічний розчин представлена на рисунку. Показано, що із ППУМ з вмістом 0,25 та 0,5 мас. % ЛГ (ППУМ-1 і ППУМ-2) у фізіологічний розчин весь ЛГ виходить вже через 4 і 24 години, відповідно. Із ППУМ, які мають у своєму складі 2 і 1 мас. % ЛГ, через 48 годин виходить тільки 31 та 59 мас. %, відповідно. Проведені дослідження показують, що концентрації ЛГ 1 – 2 мас. % у ППУМ забезпечують пролонговану місцевоанестезуючу дію в області чутливих нервових закінчень, а зразки ППУМ з вмістом ЛГ 0,25-0,5 мас.% характеризуються короткотривалою дією.

Проведені дослідження дії мікодеструкторів показали (табл.3), що перед початком дослідження на всіх зразках ППУМ було відмічено по одній колонії пліснявих грибів до 1-2 мм в диаметрі, спороносящий, з якої виділяли і ідентифікували *Penicilium cyclopium*.

У вологій камері на зразках відмічено збільшення колонії і життєздатність грибів зберігалась до кінця досліду. На живильному середовищі без додаткового інфікування зразки заросли грибами однаково на 3 - 4 бали. Всі зразки ППУМ спочатку заростали *Penicilium cyclopium*, а потім *Aspergillus niger*

Таким чином, дослідження показали, що дія мікодеструкторів посилюється при витримці зразків у вологій камері, та ще більше посилення спостерігається на живильному середовищі.



Динаміка виходу лідокаїну гідрохлориду з синтезованих пінополіуретанів у фізіологічний розчин

Таблиця 3

Дослідження наявності природної контамінації на ППУМ

Ч.ч.	Зразки ППУМ	Оцінка дії мікодеструкторів (росту грибів, бали)		
		На зразках до початку досліду	У вологій камері	На живильному середовищі
$ППУ_{вих}$		1	1-2	2
1	ППУМ/Л-1	1	2	3
2	ППУМ/Л-2	1	2	4
3	ППУМ/М-1	1	2	3
4	ППУМ/М-2	1	2	4
5	ППУМ/С-1	1	2	4
6	ППУМ/С-2	1	2	4

Таблиця 4

Визначення деструкції бактерицидного ППУМ

Ч.ч.	Зразки ППУМ	Значення деструкції ППУМ після 30-ти добової витримки в різних середовищах, % мас.					
		під впливом при-родної контамінації		під впливом природ-ної контамінації та вологої камери		під впливом при-родної контамінації та живильного середовища	
		Розчин 0,1 н КОН	Розчин 0,1 н HCl	Розчин 0,1 н КОН	Розчин 0,1 н HCl	Розчин 0,1 н КОН	Розчин 0,1 н HCl
$ППУ_{вих}$	-	1,5	1,0	5,08	3,4	5,15	3,59
1	ППУМ/Л-1	20,66	22,96	7,96	12,59	17,2	22,96
2	ППУМ/Л-2	26,34	26,54	29,93	28,71	35,65	29,65
3	ППУМ/М-1	20,83	23,17	8,12	12,48	17,92	23,21
4к	ППУМ/М-2	26,31	26,88	30,14	29,21	35,78	29,31
5к	ППУМ/С-1	21,11	23,35	8,56	13,24	18,11	22,29
6к	ППУМ/С-2	26,90	26,81	30,48	29,27	36,35	29,43

Деструкція під впливом природної контамінації зразків ППУМ, на основі прекурсору (ТДІ+ДС) в мольному співвідношенні ТДІ:ДС=4:3, після лужного і кислотного гідролізу відбувається на одному рівні в межах 26,90-26,88 % мас. при деструкції ППУМ без вмісту дисахаридів ($ППУ_{вих}$) 1,5-1,0 % мас., відповідно (табл.4). Деструктивний процес посилюється на зразках ППУМ під впливом природної контамінації у вологій камері та на живильному середовищі і становить 30,48-36,67 % мас. після лужного та 29,27-29,65 після кислотного гідролізу в порівнянні з $ППУ_{вих.}$ 5,08-5,15 % мас. і 3,40-3,49 % мас., відповідно. Отже, на деструктивні процеси ППУМ з вмістом дисахаридів, і $ППУ_{вих.}$ лужне середовище впливає значно більше, ніж кисле.

Таким чином, створений біосумісний та бактерицидний перев'язувальний пінополіуретановий матеріал забезпечує місцевоанестезуючу (знеболюючу) дію на організм, адгезійні (самоклеючі) властивості, здатність до деградації під дією різних деструктуючих факторів навколишнього середовища при збереженні бактерицидної активності пролонгованої дії відносно патогенних бактерій.

1. Varma A.J. Synthetic polymers functionalized by carbohydrates: a review / A.J. Varma, J.F. Kennedy, P. Galgali // Carbohydrate Polymers – 2004 – Vol. 56, № 4. – P.429–445.
2. Фомин В. А. Биологически разрушаемые полимеры / В. А. Фомин, В. В. Гузеев // Пластические массы. – 2001. – № 2. – С. 42–46.
3. Методические указания по определению чувствительности микроорганизмов к антибиотикам методом диффузии в агар с использованием дисков. – М.: 1983. - № 142. – 15 с.
4. ГОСТ 14760 – 69. Клеи. Метод определения прочности при отрыве. – М.: Государственный комитет СССР по стандартам (переиздано), 1986. – 5 с.
5. Методы экспериментальной микологии. Справочник. - К.: Наук.думка, 1989. - 540 с.
6. ГОСТ 9. 048 - 9.053-75 (91). Материалы и изделия. Методы испытания на микробиологическую устойчивость.

ИССЛЕДОВАНИЕ МОРФОЛОГИИ НАНОСТРУКТУРНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СМЕСЕЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНА С ПОЛИВИНИЛХЛОРИДОМ

Н.Ш. Ашуров, С.Ш. Шахабутдинов, С.М. Югай, А.А. Атаханов,
Э.О. Хакбердиев, С.Ш. Рашидова

Институт химии и физики полимеров АН РУз
г. Ташкент, 100128, ул. А. Кадыри 7 “б”
polymer@academy.uz

Смеси полиолефинов с термопластами очень интересны не только с научной точки зрения, но и также благодаря возможности их практического применения. Полимеры смешивают для получения полимерных материалов с новыми улучшенными свойствами и расширения ассортимента полимерных материалов. Благодаря смешению удается улучшить самые разнообразные свойства полимеров: механические, реологические, теплофизические, фрикционные, диффузионные и другие [1]. Однако, несмотря на то, что смешение полимеров является привлекательным для получения новых материалов, большинство полимерных смесей являются несовместимыми. Это является причиной трудностей процессов переработки и ухудшения эксплуатационных свойств таких полимерных смесей. Совмещение компонентов можно достичь за счет введения в несовместимые бинарные системы третьего компонента, который легко взаимодействует химически с одной из фаз и физически взаимодействует с другой.

В данной работе исследована морфология наноструктурных полимерных смесей на основе полиэтилена (ПЭ) и поливинилхлорида (ПВХ) полученные двумя способами, а также при различном соотношении компатиблизатора.

Первый способ получения – функционализация полиэтилена с малеининовым ангидридом, а поливинилхлорида аминогруппами, которые создают условия для формирования компатибилизатора непосредственно в процессе получения смеси – перспективный способ реакционного смешения полимеров при создании наноструктурных полимерных смесей.

Второй способ компатибилизации – смеси блок сополимера ПЭ с ПВХ совместимый с смешиваемыми полимерными компонентами.

Полимерные смеси на основе полиэтилена и поливинилхлорида получали на пластографе Брабендера Plasticorder Brabender OHG DUISBURG (Germany), в течение 15 мин, при 50 об/мин и 180±5^{o}C.

При исследовании морфологии полученных полимерных смесей на основе ПЭ и поливинилхлорида было проведено травление срезов образцов с различным содержанием компатибилизатора для выявления четкой структуры дисперсной фазы и матрицы. Образцы травили метаксилолом для вытравливания ПЭ, а ПВХ циклогексаноном.

Проведено фракционирование наноструктурных полимерных смесей, полученных первым способом (рис.1а, б) и наблюдали под оптическим микроскопом фракцию ПВХ с компатибилизаторам, которую травили метаксилолом для вытравления матрицы, а другую часть циклогексаноном для вытравления ПВХ (рис.1в). Фракционированные и травленные компоненты также исследованы методами ИК и АСМ.



а б

Рис.1. Микроскопические снимки травленных образцов полимерных смесей полученные первым способом а) середина образца б) край образца.

Как видно из оптических микроскопических исследований при травлении наноструктурных полимерных смесей, полученных первым способом в соотношении компонентов 71/20/9 в метаксилоле наблюдается рыхлая структура дисперсной фазы ПВХ белого цвета, а также аминизированная часть виде коричневого цвета.

Из микроскопических снимков проведен расчет содержания чистого ПВХ и аминизированного, в середине образца соотношение аминированного ПВХ к общему весу ПВХ составляет 12 % (рис.1а), при расчете края образца соотношение составляет 25% (рис.1б), по которым можно судить о неравномерном распределении дисперсной фазы при получении наноструктурных полимерных смесей на основе ПЭ с ПВХ, полученных первым способом.

После травления поверхности образца для удаления дисперсной фазы, можно увидеть характерные углубления, называемые ямками химического травления, то есть видны ямки после вытравливания ПВХ (рис.2 в).

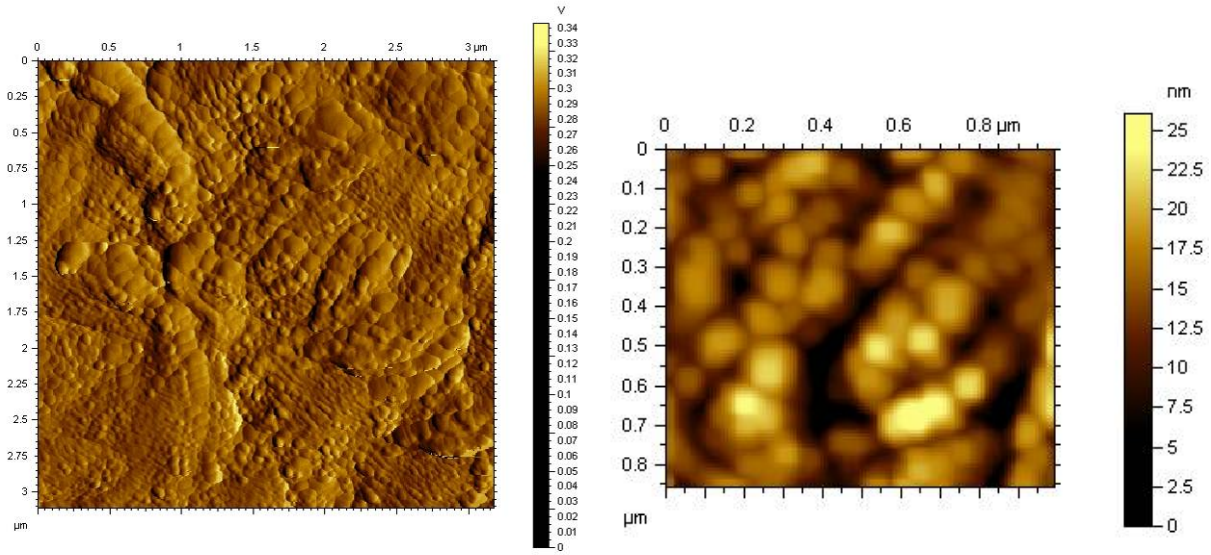


Рис 2. АСМ снимки дисперсной фазы после травления матрицы с метаксилолом полученных образцов вторым способом.

Как показали АСМ исследования структуры травленных образцов того же состава, полученных вторым способом наблюдается довольно однородное распределение частиц второго компонента в форме близкой к сферической, размерами от 100 нм до 150 нм.

Как видно из экспериментальных данных при получении наноструктурных полимерных смесей на основе полиэтилена с поливинилхлоридом оптимальным вариантом является второй способ получения, в котором блок сополимер полиэтилена с поливинилхлоридом играет роль компатибилизатора имеющий совместимость с обоими полимерами.

Таким образом, микроскопическими исследованиями показано, что полученные наноструктурные полимерные смеси первым способом по морфологии отличаются от второго по размерам и по распределению частиц дисперсной фазы, по которым можно ожидать определенные эксплуатационные характеристики.

1. Дж.Л. Уайт, Д.Д. Чой Полиэтилен, полипропилен и другие полиолефины / пер. с англ. яз.под. ред. Е.С. Цобкалло — СПб.: Профессия, 2006. — 256 стр

ДОСЛІДЖЕННЯ ГІДРОГЕЛЕВИХ КОМПОЗИТІВ НАПОВНЕНИХ ПОЛІСАХАРИДАМИ

П.П. Бабій, М.Р. Чобіт, В.С. Токарев

Національний університет „Львівська політехніка", ІХХТ, кафедра органічної хімії
79013, м. Львів, пл. Св. Юри 3/4.
chobit@polynet.lviv.ua

На сьогоднішній день в світі проводяться інтенсивні дослідження по одержанню та вивченню властивостей полімерних гідрогелевих композитів у зв'язку перспективності їх застосування в багатьох галузях, зокрема у фармацевтиці, косметології, електронних приладах та техніці, біомедицині, біоінженерії. Фізико-хімічні та механічні властивості гідрогелевих матеріалів, а, отже, і сфери їх можливого використання визначаються природою полімеру, ступенем структурування, співвідношенням полімер : вода. Виходячи з цього, дуже важливим і актуальним завданням сучасної полімерної хімії є одержання та дослідження впливу різних факторів на характеристики полімерних гідрогелів.

Робота присвячена дослідженню властивостей зшитих полімерних гідрогелів на основі функціональних гідрофільних кополімерів на основі акриламіду (АкАм) та акрилової кислоти (АкК) з використанням природних полісахаридів (целюлоза, крохмаль). Для порівняння, в дослідженнях також використовувались пероксидовані полісахаридні наповнювачі. Поверхнева модифікація полісахаридних наповнювачів пероксидним коолігомером ВЕП-МА дає можливість підвищити їх сумісність з полімерною матрицею. Це відбувається за рахунок хімічного прищеплення ланцюгів синтетичного кополімеру до макромолекул полісахаридів. Такий підхід дозволить покращити експлуатаційні та технологічні властивості одержаних гідрогелевих композитів.

У випадку з використанням модифікованих полісахаридів, ініціювання прищепленої полімеризації відбувалось за рахунок розкладу іммобілізованих пероксидних груп модифікатора з поверхні макромолекул полісахаридів. Для цього, процес проводили у водному розчині мономеру в присутності пероксидованого полісахариду. Реакційну суміш інтенсивно перемішувалась за допомогою магнітної мішалки, після досягнення гомогенізації реакційної суміші її нагрівали при температурі 80 °С протягом 5 год. При використанні не модифікованих полісахаридів, методика одержання композитів проходила наступним чином. Реагенти, попередньо розчинені у воді, завантажувались у пробірку для надання відповідної форми одержаному композиту. Концентрація ініціатора ($K_2S_2O_8$, персульфат калію) в реакційному розчині становила 0,5 % мас. Реакційну суміш нагрівали при температурі 60 °С, при інтенсивному перемішуванні за допомогою магнітної мішалки. Тривалість процесу полімеризації складала 20 хв., після чого зразок охолоджувався до кімнатної температури та обережно виймався з реакційної посуди.

Для охарактеризування одержаних зразків було досліджено їх кінетики набрякання. З огляду результатів дослідження кінетики набрякання композитів спостерігається спочатку плавне зростання маси та габаритів зразків (≈ 100 год.) та зберігання їх форми протягом тривалого перебування (≈ 250 год.) у воді. Також помітно, що у ряді композитів, із зростанням вмісту крохмалю або целюлози у зразку, зменшується його максимальний ступінь набрякання та швидкість набрякання відповідно. Ступінь набрякання цих матеріалів може перевищувати 2000 %мас.

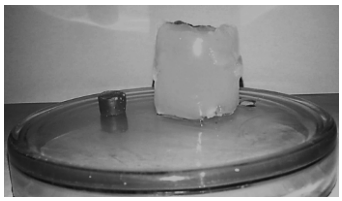


Рис. Зображення для відносного порівняння габаритів гідрогелевого композиту до та після довготривалого перебування у воді.

На основі проведених досліджень продемонстровано одержання гідрогелевих композитних матеріалів. Аналізуючи результати досліджень та форми одержаних кривих кінетики набрякання можна побачити, що синтезовані зразки демонструють міцну, просторово-зшиту структуру, яка може зберігати свою форму та пружні властивості протягом тривалого зберігання у водному середовищі. Внутрішньо-молекулярна взаємодія прищеплених макромолекул на поверхні полісахариду створює додатково зв'язки для міцності одержаних зразків. Полісахариди, модифіковані пероксидним коолігомером, продемонстрували чудові властивості зшиваючого агента полімерних матеріалів на основі *п*АкАм та *п*АкК. Отже, одержані за такою методотикою гідрогелеві композити здатні до тривалого зберігання у водному середовищі та зберігати пружні властивості.

РЕОКИНЕТИКА СИНТЕЗА IN SITU СМЕСЕЙ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТ/ПОЛИУРЕТАН

О.В. Бабич

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины
Харьковское шоссе, 48, 02160, Киев, Украина

Полиметилметакрилат (ПММА) – один из широко распространенных промышленных полимеров. К числу недостатков этого материала можно отнести сравнительно низкую прочность при ударных нагрузках. Добавление в высокомодульную матрицу мелкодисперсного эластомера позволяет увеличить ударную прочность, сохраняя при этом приемлемые значения упругости и жесткости. Поэтому представляется перспективным комбинирование ПММА с полиуретаном (ПУ). Оптимальным способом получения композиции на основе данной полимерной пары представляется метод синтеза *in situ* из смеси низкомолекулярных компонентов: мономера ММА и преполимера ПУ (МДИ).

В процессе синтеза полимеров in situ в композиции ПММА/ПУ, в частности, происходит возрастание вязкости полимеризующейся реакционной смеси, а реакционная из гомогенной становится гетерогенной вследствие индуцированного полимеризацией фазового разделения. Морфология смеси формируется фазовым разделением, которое сдерживается увеличением вязкости также индуцированным полимеризацией.

Вязкость является характеристикой, чувствительной к молекулярной массе образующихся полимерных компонентов, их концентрации в каждый момент времени, межмолекулярному взаимодействию, морфологии образующихся полимерных фаз. Ее удобно измерять без прерывания процесса синтеза. Потому для исследования процессов, происходящих в ходе совместного синтеза был применен реокинетический метод. Непрерывное измерение вязкости полимеризующейся реакционной смеси от начала синтеза до потери текучести («гель-точки»). Результат представляет зависимость вязкости η от времени t или реокинетическую кривую η(t).

На рис.1 приведены реокинетические кривые для процесса синтеза in situ ПММА/ПУ и для индивидуальных ПММА и ПУ. С ростом доли ПУ в смеси скорость возрастания вязкости реакционной массы увеличивается, гель точка смещается в сторону меньших времен. Кроме того наблюдается немонотонность реокинетических кривых, выраженная тем больше, чем больше доля ПУ компонента и чем больше молекулярная масса олигоэфирного блока ПУ. Падение (прекращение роста) вязкости по данным, полученным методом светорассеяния, обусловлено фазовым разделением в реакционной смеси. Падение вязкости соответствует начальной стадии, во время которой фазовое разделение происходит по механизму нуклекции и роста. Часть образовавшегося полимера выделяется в виде дисперсных частиц, следовательно, вязкость реакционной смеси определяется вязкостью реакционной среды, концентрация полимера в которой снизилась. Последующий резкий рост вязкости соответствует спинодальному распаду, в результате которого образуются непрерывная высокомолекулярная фаза.

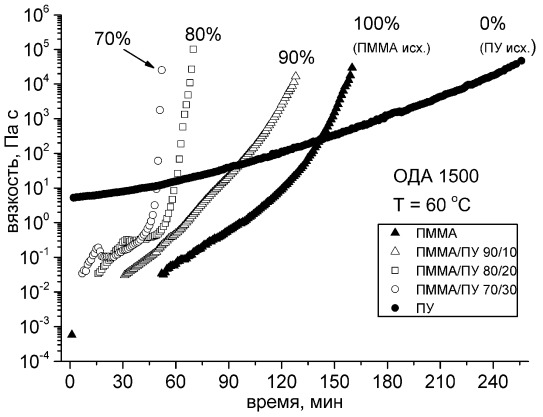


Рис.1 Реокинетические кривые для смесей и компонентов

Из рисунка видно, что в случае совместного синтеза вязкость реакционной массы возрастает значительно быстрей, гель-точка достигается раньше чем для индивидуальных ПММА и ПУ. Это выражено тем больше, чем больше доля уретановой компоненты, и чем выше ММ олигофирного блока ПУ. Предположительной причиной этого может быть разница в кинетике химических реакций протекающих при совместном синтезе от таковой при синтезе индивидуальных ПММА и ПУ вне смеси.

Для проверки гипотезы методом комбинации адиабатической калориметрии и титрования NCO-групп по методу Стагга была изучена кинетика химических реакций, происходящих при синтезе in situ, а также при синтезе индивидуальных ПММА и ПУ.

Полученные результаты согласуются с данными о реокинетике. В смесях скорость полимеризации ММА увеличивается пропорционально увеличению доли ПУ-

компоненты в смеси и пропорционально увеличению ММ олигоэфирного блока ПУ. Это объясняется тем, что присутствие более вязкого, чем ММА уретанового олигомера увеличивает вязкость реакционной смеси. Вследствие чего, согласно литературным данным, снижается подвижность растущих макрорадикалов ПММА*, уменьшется вероятность их столкновения между собой, уменьшается константа обрыва цепи. Конверсия уретанового предполимера в присутствии ММА, наоборот, замедляется в результате уменьшения концентрации реакционноспособных групп в единице объема реакционной массы. Очевидно, что в расчетно-теоретическом вычислении реокинетических кривых необходимо учитывать факт взаимного влияния компонентов на кинетику друг друга.

В первом приближении это было сделано следующим образом. Из реокинетической η(t) и кинетической α(t) кривых полимеризации каждого из полимеров, методом XY-интерполяции была получена кривая конверсионной η(α) зависимости вязкости.

Из полученной калибровочной кривой «конверсия-вязкость» и экспериментальных данных о конверсии для каждого из компонентов в смеси α(t) тем же методом XY-интерполяции были получены расчетные реокинетические кривые для акрилатной и уретановой компонент в смеси (Рис 2,3).

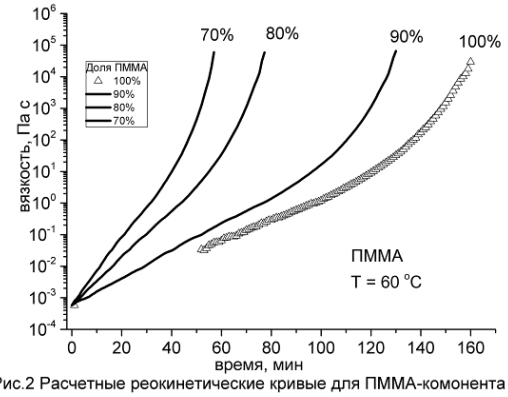


Рис.2 Расчетные реокинетические кривые для ПММА-комонента в смеси

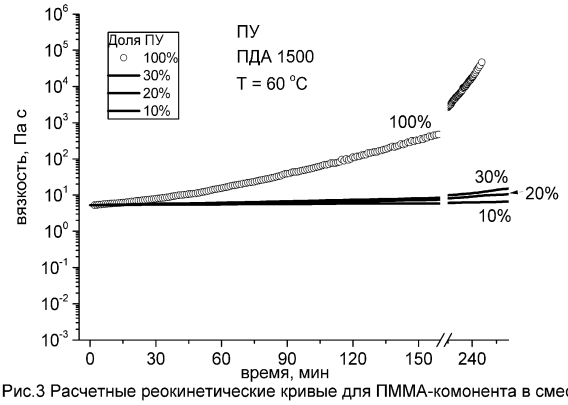


Рис.3 Расчетные реокинетические кривые для ПММА-комонента в смеси

Из рисунков видно, что акрилатная составляющая влияет на реокинетику в значительно большей мере, чем уретановая. Далее полученные расчетные кривые для компонентов, помощи модели Такаянаги для вязкого течения:

$$\eta = \eta_{ПММА}\frac{3\eta_{ПММА}+2\eta_{ПУ}-3(\eta_{ПММА}-\eta_{ПУ})C_{ПУ}}{3\eta_{ПММА}+2\eta_{ПУ}+2(\eta_{ПММА}-\eta_{ПУ})C_{ПУ}} \qquad (1)$$

и правила логарифмической аддитивности вязкостей Аррениуса

$$lg(\eta) = C_{ПММА}lg(\eta_{ПММА}) + C_{ПУ}lg(\eta_{ПУ}) \qquad (2)$$

были объединены в расчетные реокинетические кривые для смесей. С – концентрация компонента в смеси.

В расчетных кирвых (рис 4) наблюдается отклонение гель-точки в область больших времен по по сравнению с экспериментальными. Выраженное тем больше, чем больше доля уретановой компоненты в смеси и чем больше доля ПУ. Это может быть вызвано тем, в присутствии вязкого уретанового предполимера, в результате уменьшения константы обрыва цепи, увеличивается степень полимеризации (молекулярная масса) образующегося ПММА. Это согласуется с данными полученными методом хроматографии для смесей in situ ПММА/линейный ПУ [1].



Рис.4 Расчетные реокинетические кривые для смеси 80/20 без учета влияния молекулярной массы ПММА

Для аргументированной интерпретации данного факта реокинетика процесса радикальной полимеризации ММА в массе была проанализирована с использованием моделей, рассматривающих полимеризующуюся реакционную массу как раствор образующегося полимера в собственном мономере. Вязкость такого раствора является функцией его концентрации С и молекулярной массы М образовавшегося ПММА η = f(C,M). Значение концентрации раствора соответствует степени конверсии ММА С = α.

Были использованы следующие концентрационно-вязкостные модели: экспоненциальные уравнения Гупта-Мартина[2], Лайнос-Тобольски [4], скейлинговое уравнение Матсуока-Каумэна [3]. Наиболее близко концентрационную зависимость вязкости в нашем случае описывает уравнение Лайнос-Тобольски:

$$\eta = \eta_{MMA}\left\{1 + C[\eta]\exp\left(\frac{k_H C[\eta]}{1 - bC}\right)\right\} \qquad (3)$$

где где η_{MMA} вязкость ММА, C – концентрация полимера, $[\eta]$ – характеристическая вязкость, k_H – константа Хаггинса, b – температурно-зависимая константа

Молекулярная масса ПММА образующегося как при полимеризации индивидуального ММА так и в реакционной смеси была рассчитана исходя из кинетической схемы радикальной полимеризации виниловых мономеров в массе[5]. Значение кинетических констант взято из [6]. Влияние вязкости реакционной среды на константу обрыва цепи учитывалось согласно [7].

Далее вязкость акрилатной компоненты с учетом молекулярной массы была рассчитана по уравнению Лайнос-Тобольски (Рис 5 кривая 3).С учетом молекулярной массы сходимость по «гель-точке» увеличивается, однако в области немонотонной зависимости η(t) экспериментальной кривой отклонение расчетных кривых остается большим. При помощи формулы (2) была рассчитана вязкость ПММА-компоненты в смеси исходя из экспериментальной кривой $lg(\eta_{ПММА})=(lg(\eta)- C_{ПУ} lg\ (\eta_{ПУ}))/C_{ПММА}$ (рис 5, кривая 6).

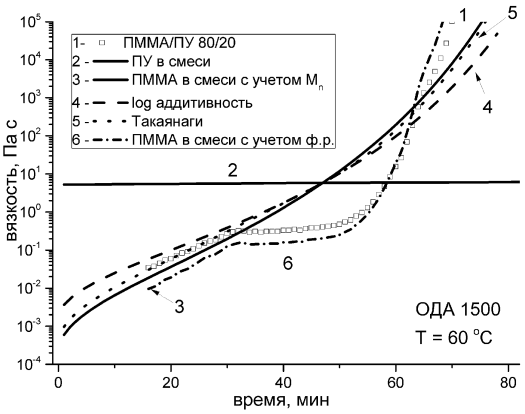


Рис.5 Реокинетика смеси 80/20 с учетом M_n ПММА и фазового разделения

На рис.6 видно, что кроме взаимного влияния компонентов в расчет следует принимать факт фазового разделения в реакционной смеси.

1. Тодосийчук Т. Т. и др. Метод эксклюзионной хроматографии для определения молекулярно-массового распределения в смесях олигомеров и полимеров //Полімерний журнал. – 2014. – №. 36,№ 2. – С. 126-133.
2. Singh G. J., Gupta S. K. Viscosity of moderately concentrated solutions of polymethyl-methacrylate in methyl-methacrylate //Journal of applied polymer science. – 2008. – Т. 109. – №. 4. – С. 2139-2144.
3. Matsuoka S., Cowman M. K. Viscosity of polymer solutions revisited //Hyaluronan. – 2002. – С. 79-88.
4. Lyons P. F., Tobolsky A. V. Viscosity of polypropylene oxide solutions over the entire concentration range //Polymer Engineering & Science. – 1970. – Т. 10. – №. 1. – С. 1-3.
5. Odian G. Principles of polymerization. – John Wiley & Sons, 2004.
6. Curteanu S., Bulacovschi V. Free radical polymerization of methyl methacrylate: Modeling and simulation under semibatch and nonisothermal reactor conditions //Journal of applied polymer science. – 1999. – Т. 74. – №. 11. – С. 2561-2570.
7. Schulz G. V. Elementary Reactions in Radical and Anionic Polymerizations. – 1973.

РЕЛАКСАЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ ОРГАНО-НЕОРГАНІЧНИХ ВПС НА ОСНОВІ ПОЛІУРЕТАНУ, ПОЛІГІДРОКСІЕТИЛМЕТАКРИЛАТУ ТА ПОЛІТИТАНОКСИДУ

Н.В. Бабкіна, Т.В. Цебрієнко, Т.Т. Алексєєва

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
Харківське шосе, 48, 02160, Київ, Україна
nabab1906@gmail.com

Розробка гібридних композитів з визначеними властивостями та створення на їх основі функціональних матеріалів має науковий та практичний інтерес. Особливу увагу привертають органо-неорганічні полімери, що містять титан або титанові сполуки завдяки їхніх унікальних механічних, термічних, оптичних та фотокаталітичних властивостей [1]. Використання взаємопроникних полімерних сіток (ВПС) як органічних матриць розширює можливості регулювання властивостей композиційного матеріалу через різноманітність способів модифікації сітчастих полімерів. Найбільш перспективним методом отримання титанвмісних органо-неорганічних матеріалів є застосування золь-гель-технології. В цьому методі, як правило, використовують алкоксиди титану, гідролітичне розкладання яких при взаємодії з водою приводить до послідовного формування спочатку золю, а потім політитаноксидного гелю. Термічна обробка гелю приводить до його дегідратації і утворення високодисперсного порошку оксиду титану певної модифікації. Незважаючи на простоту і універсальність синтезу, властивості кінцевого продукту дуже чутливі до умов протікання процесу: температури, pH реакційного середовища, кількості води, співвідношення вихідних компонентів та природи реакційного середовища [2].

В даній роботі вивчено вплив вмісту та середовища формування політитаноксиду $(\text{-TiO}_2\text{-})_n$ при синтезі титанвмісних органо-неорганічних ВПС (ОН ВПС) на основі сітчастого поліуретану (ПУ) та полігідроксіетилметакрилату (ПГЕМА) на їхні релаксаційні властивості. Методом динамічного механічного аналізу (ДМА) досліджено в'язкопружні характеристики для вихідних ВПС ПУ/ПГЕМА та двох типів ОН ВПС ПУ/ПГЕМА/$(\text{-TiO}_2\text{-})_n$, в яких політитаноксид синтезовано золь-гель методом через реакцію гідроліз-конденсація ізопропоксиду титану при мольному співвідношенні $Ti(OPr^i)_4/H_2O=1/2$ в різних середовищах – в середовищі поліоксипропіленгліколю (ПОПГ) та в середовищі 2-гідроксіетилметакрилату (ГЕМА).

Для формування першого типу ОН ВПС ($ОНВ_1$) спочатку отримували титанвмісну уретанову складову на основі політитаноксиду, сформованого в середовищі ПОПГ з ММ 1000 та 2,4-2,6-толуїлендіізоціанату (ТДІ), і далі до неї додавали триметилолпропан (зшиваючий агент) та ГЕМА з попередньо розчиненим у ньому ініціатором радикальної полімеризації 2,2-азо-біс-ізобутиронітрил. Органо-неорганічні ВПС другого типу ($ОНВ_2$) також отримували в декілька стадій. Спочатку відбувалося формування $(\text{–TiO}_2\text{–})_n$ в середовищі 2-гідроксіетилметакрилату. Потім ГЕМА, що містив $(\text{–TiO}_2\text{–})_n$ з попередньо розчиненим у ньому ініціатором радикальної полімеризації, додавався до уретанової складової.

Вплив вмісту $(\text{-TiO}_2\text{-})_n$ на релаксаційні властивості $ОНВ_1$ вивчено для полімерних систем з співвідношенням компонентів ПУ/ПГЕМА 70/30 % мас. (рис. 1).

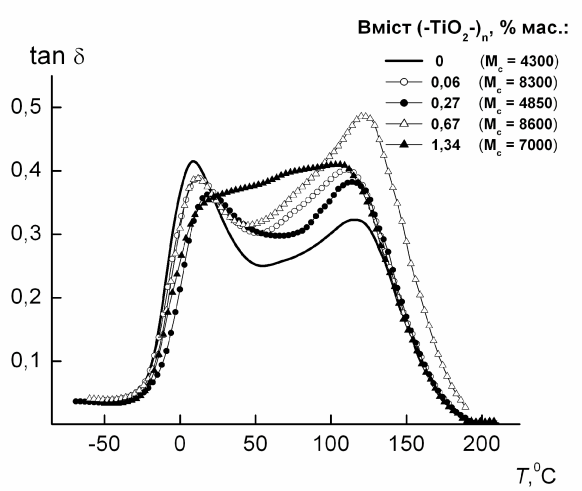


Рисунок 1. Температурні залежності тангенса механічних втрат tanδ для ВПС складу ПУ/ПГЕМА з співвідношенням компонентів 70/30 % мас. та відповідного складу $ОНВ_1$ з різним вмістом $(\text{-TiO}_2\text{-})_n$.

На температурних залежностях механічних втрат (tanδ) показано, що вихідна ВПС та $ОНВ_1$ з вмістом $(\text{-TiO}_2\text{-})_n$ до 0,67 % мас. мають два чіткі релаксаційні максимуми, що відповідають окремим фазам – титанвмісного ПУ та ПГЕМА. Це підтверджує двофазовість даних полімерних систем. Однак, при вмісті політитаноксиду 1,34 % мас. на залежності tanδ(T) спостерігається широкий перехід, який поширюється з 0 до 130°С і свідчить про високий рівень сумісності компонентів в такій органо-неорганічій ВПС, хоча полімерна система залишається двофазовою. Зростання сумісності компонентів може бути

зумовлене як хімічними, так і фізичними взаємодіями, що виникають в процесі формування $ОНВ_1$. Відомо, що при утворенні $(-TiO_2-)_n$ відбувається часткова взаємодія алкоксидних груп в молекулі $Ti(OPr^i)_4$ з гідроксильними групами ПОПГ [3], в результаті чого формуються прищеплені структури, присутність яких обмежує сегментальну рухливість в титанвмісній ПУ-фазі. Також причиною компатибілізації між фазами титанвмісного ПУ та ПГЕМА можуть бути як утворення прищеплень в результаті обмінних процесів непрогідролізованих груп політитаноксиду та гідроксильних груп ГЕМА, так і комплексоутворення за рахунок донорно-акцепторних зв'язків між атомами Ті та С=О групою ГЕМА [3]. Наявність широкого температурного переходу механічних втрат для $ОНВ_1$ зумовлює перспективи використання таких матеріалів як елементів демпферів для зниження вібраційного навантаження. Однак формування $(–TiO_2–)_n$ в середовищі ПОПГ приводить до утворення більш дефектної сітки в $ОНВ_1$, про що свідчить зростання значень M_c (вказані на рис.1), розрахованих за рівнянням високоеластичності [4].

Для аналізу впливу вмісту $(–TiO_2–)_n$ на релаксаційні властивості ОН ВПС, в яких політитаноксид утворювався в середовищі ГЕМА, порівнювали залежності tanδ(T) для вихідної ВПС та $ОНВ_2$ при співвідношенні компонентів ПУ/ПГЕМА 30/70 % мас. (рис.2).

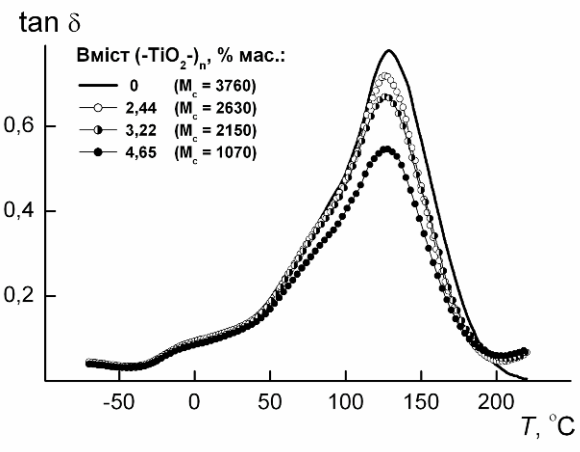


Рисунок 2. Температурні залежності тангенса механічних втрат tanδ для ВПС складу ПУ/ПГЕМА з співвідношенням компонентів 30/70 % мас. та відповідного складу $ОНВ_2$ з різним вмістом $(-TiO_2-)_n$.

Наявність чіткого релаксаційного максимуму в області 130 °С, який відповідає ПГЕМА складовій, та підвищення tanδ у вигляді плеча поблизу -5 °С, тобто в області склування ПУ-фази, підтверджує двофазовість ВПС та $ОНВ_2$. При збільшенні вмісту політитаноксиду спостерігається значне зменшення висоти релаксаційного максимуму для ПГЕМА фази, що вказує на блокування рухливості значної частки полімерних сегментів (релаксаторів), які беруть участь в релаксаційному переході для ПГЕМА фази. Це може бути наслідком часткового утворення політитаноксид-оксоетилметакрилату в результаті обмінних реакцій між непрогідролізованими групами політитаноксиду і гідроксильними групами ГЕМА, а також утворення комплексних зв'язків між карбонільною групою (С=О) ГЕМА і титаном. Зниження інтенсивності релаксаційного максимуму при підвищенні вмісту неорганічного компонента в гібридних системах зазвичай пов'язують з утворенням густої неорганічної сітки, що перешкоджає сегментальній рухливості полімерних ланцюгів [5, 6]. Для $ОНВ_2$ також спостерігається суттєве зменшення значень M_c (вказані на рис.2) при збільшенні вмісту політитаноксиду, що свідчить про підвищення ефективної густини зшивання. Навіть при незначному збільшенні вмісту політитаноксиду з 2,44 до 4,65 % мас. значення M_c зменшується більш, ніж у 2 рази, що вказує на значне зростання як хімічних зшивок, так і топологічних зачеплень в органо-неорганічній полімерній системі.

На релаксаційні властивості титанвмісних органо-неорганічних ВПС також впливає середовище формування політитаноксиду. На рис.3 приведені температурні залежності tanδ для ВПС з співвідношенням компонентів ПУ/ПГЕМА 50/50 % мас. і відповідного складу $ОНВ_1$ та $ОНВ_2$ з вмістом 0,40 % мас. $(–TiO_2–)_n$.

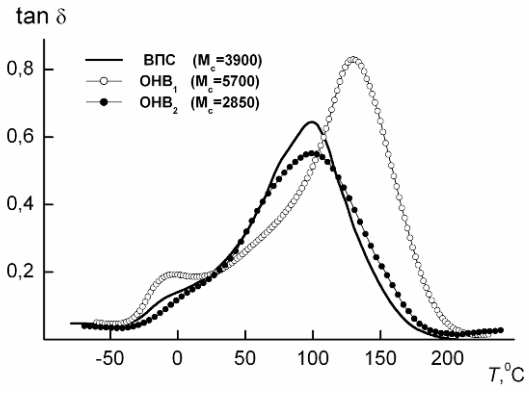


Рисунок 3. Температурні залежності тангенса механічних втрат tanδ для ВПС складу ПУ/ПГЕМА з співвідношенням компонентів 50/50 % мас. і відповідного складу $ОНВ_1$ та $ОНВ_2$ з 0,40 % мас. $(-TiO_2-)_n$.

Показано, що вплив середовища формування $(-TiO_2-)_n$ виражено в зміні положення релаксаційного максимуму, тобто зміні значення температури склування (Тс), для ПГЕМА складової та значень Мс (вказані

на рис.3). В порівнянні з ВПС для $ОНВ_1$ спостерігається більш виражений релаксаційний максимум для ПУ фази та значне підвищення T_c для фази ПГЕМА. Таким чином, синтез $(-TiO_2-)_n$ в середовищі ПОПГ приводить до формування ОН ВПС з більш вираженим фазовим поділом, але просторова сітка такої полімерної системи стає більш дефектною, про що свідчить зростання значень M_c. Однак, при формуванні $(-TiO_2-)_n$ в середовищі ГЕМА утворюється органо-нерганічна гібридна ВПС з більш високою густиною зшивання, значення M_c для $ОНВ_2$ має найнижче значення.

Таким чином, отримані результати показують можливість регулювати релаксаційні властивості та густину зшивання органо-неорганічних гібридних полімерних матеріалів через вибір середовища для формування неорганічного компонента та варіювання його вмісту.

1. *Kuznetsov A.I., Kameneva O., Rozes L.* Extinction of photo-induced Ti^{3+} centres in titanium oxide gels and gel-based oxo-PHEMA hybrids / // Chem. Physics Letters. – 2006. – Vol. 429. – P. 523–527
2. *Brinker C.J., Scherer G.W.* Sol-Gel Science. – N. York: Acad. Press, 1990. – 908 p.
3. *Tsebrienko T.V., Alekseeva T.T.* The features of the kinetics of formation of organic-inorganic interpenetrating polymer networks (OI IPNs) based on crosslinked polyurethane (PU), polyhydroxyethylmethacrylate (PGEMA) and polititaniumoxide $(-TiO_2-)_n$, obtained by sol-gel method // Polym. J. – 2016. – Vol. 38, No 1. – P. 47-55.
4. Nielsen L. E. Mechanical properties of polymers and composites, Moscow: Himiya, 1978.
5. *Trabelsi S., Janke A., Hassler R.* Novel Organo-Functional Titanium-oxo-cluster-Based Hybrid Materials with Enhanced Thermomechanical and Thermal Properties. Macromolecules. – 2005, – Vol. 38, No 14. – P. 6068-6078.
6. *Li S., Shah A., Hsieh A. J.* Characterization of poly(2-hydroxyethylmethacrylate-silica) hybrid materials with different silica contents // Polymer. – 2007. – Vol. 48, No. 14. – P. 3982–3989

ВПЛИВ СІТЧАСТОГО ПОЛІУРЕТАНУ НА ПРОЦЕС ФОРМУВАННЯ ТА В'ЯЗКОПРУЖНІ І МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІМЕТИЛМЕТАКРИЛАТУ

Н.В. Бабкіна, О.І. Антоненко, Т.Д. Ігнатова, Л.Ф. Косянчук, Л.А. Воронцова, О.В. Бабіч

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
Харківське шосе, 48, 02160, Київ, Україна
nabab1906@gmail.com

Основний експлуатаційний недолік поліметилметакрилату (ПММА) – поверхневе розтріскування під впливом механічного навантаження, що обумовлено низькою ударостійкістю цього жорсткого аморфного полімеру. Одним з перспективних напрямків підвищення ударостійкості ПММА є модифікація його еластичною складовою, зокрема поліуретанами (ПУ).

З метою вдосконалення способів одержання ударостійкого ПММА проведені комплексні дослідження процесу формування *in situ* сумішей ПММА/ПУ (хімічної кінетики утворювання компонентів і фазового поділу, який відбувається при перебігу реакцій) та їхніх в'язкопружних і механічних властивостей.

Об'єктами дослідження були вихідні компоненти ПММА, сітчастий ПУ та суміші ПММА/ПУ складу 90/10, 80/20 і 70/30 мас. %. Сітчастий ПУ синтезовано з макродіізоціанату на основі олігодіетиленглікольадипінату з молекулярною масою 1500 та гексаметилендіізоціанату, взятих у співвідношенні 1 : 2. Як зшивач ланцюга використовували триметилолпропан. У готову уретанову суміш уводили розраховану кількість метилметакрилату (ММА) з розчиненим у ньому ініціатором (динітрилом азобісізомасляної кислоти), концентрація якого становила 1×10^{-2} моль/л. Спільні реакції поліприєднання (утворення ПУ) та вільнорадикальної полімеризації (утворення ПММА) проводили при 60 °С.

Методом світлорозсіяння встановлено, що формування сумішей ПММА/ПУ різного складу супроводжується фазовим поділом, який відбувається в дві стадії: на першій стадії за механізмом нуклеації і росту, а друга стадія характеризується накладанням нуклеаційного механізму і спінодального розпаду, що призводить до формування різних морфологічних структур кінцевих продуктів. Пришвидшення процесу фазового поділу при збільшенні вмісту ПУ-компоненти у сумішах і утворення доменів більшого розміру відбувається внаслідок зростання швидкості обох реакцій (полімеризації ММА і уретаноутворення).

Методом динамічного механічного аналізу показано, що в усіх випадках формується полімерна система з утворенням двох фаз (ПММА і ПУ) та міжфазної області (МФО), яка виникає внаслідок незавершеності процесу фазового поділу. Запропоновано спосіб оцінки відносної частки МФО через розкладання релаксаційної кривої tgδ за допомогою функції Гауса та визначення площі під відповідним максимумом. Показано, що склад міжфазної області між двома нерівноважними фазами визначається вмістом ПУ, зі збільшенням якого в суміші ПММА/ПУ швидше відбувається фазовий поділ та зростає відповідно частка МФО, яка може розглядатися як квазісумісна нерівноважна область, де реалізується сумісність еластичного та жорсткого компонентів.

Аналіз механічних характеристик сумішей ПММА/ПУ різного складу показав, що при зростанні вмісту ПУ-складової у суміші закономірно знижується модуль пружності E і розривна напруга σ_p та збільшується розривне відносне подовження ε_p, що узгоджується з підвищенням ударостійкості для даних систем [1]. Причиною цього може бути утворення міжфазної області та зростання її частки в системі при збільшенні вмісту еластичного ПУ.

Таким чином показано, що одночасне реакційне формування компонентів суміші жорсткого ПММА та еластичного ПУ дає змогу отримувати модифікований ПММА з фазовою структурою, яка сприяє поліпшенню його фізико-механічних властивостей, зокрема збільшенню його розривного відносного подовження, а отже, і ударостійкості.

1. *Шумский В.Ф., Косянчук Л.Ф., Игнатова Т.Д., Гетманчук И.П., Грищенко В.К., Бусько Н.А., Антоненко О.И., Бабич О.В.* Реокинетика формирования in situ смеси полиметилметакрилат – полиуретан в присутствии олигомерного инициатора полимеризации. Морфология и механические свойства конечных продуктов реакции // Высокомол. соед. Сер. Б. – 2015. – 57, № 5. – С. 346–355.

ФУНКЦІОНАЛІЗОВАНІ ПОХІДНІ ОЛІЙ ТА МОЖЛИВОСТІ ЇХ ВИКОРИСТАННЯ У СИНТЕЗІ КОМПОЗИЦІЙНИХ ПОЛІМЕРНИХ МАТЕРІАЛІВ

А.В. Баранцова, В.К. Грищенко, Н.А. Бусько, Н.В. Гудзенко, З.В. Фальченко

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
Харківське шосе, 48, 02160, Київ, Україна
avbarants@ukr.net

В останнє десятиріччя значна увага світової полімерної науки приділена вивченню закономірностей синтезу полімерних сполук різного призначення на основі олій.

Основною метою роботи була розробка методів синтезу олігомерів з функційними групами шляхом хімічних перетворень рослинних олій (РО) та вивчення напрямків їхнього використання для створення полімерних матеріалів різного призначення. За хімічною природою олії є тригліцеридами, до складу яких входить три ланцюги радикалів жирних кислот різної будови, які відрізняються кількістю та розміщенням у молекулі ненасичених зв'язків. Встановлення залежності між хімічною будовою, структурними особливостями функціоналізованих олій та властивостями біополімерів на їхній основі забезпечує комплексний підхід до розробки композиційних біополімерних матеріалів.

Однією з перспективних реакцій модифікації із збереженням структури рослинних олій, які мають у своєму складі значну кількість залишків ненасичених кислот, таких як олеїнова, лінолева, ліноленова, є епоксидування подвійних зв'язків. Епоксидовані олії були використані для подальшої модифікації по епоксидним групам або безпосередньо для отримання блоккополімерів.

На основі епоксидованої соєвої олії (ЕСО) та насичених (оцтової, монохлороцтової та трихлороцтової) і ненасичених карбонових кислот (акрилової, метакрилової) були отримані олігогліцидилтріоли (ОГТ). Шляхом взаємодії ОГТ з 2,4,-толуїлендіізоціанатом (2,4-ТДІ) та ізофорондіізоціанатом розроблено метод синтезу олігоуретантриізоціанатів (ОУТІ), які були використані для розробки герметиків, олігомерних ініціаторів радикальної полімеризації, блоккополімерів різної хімічної природи, у тому числі кремнійвмісних, активаторів вулканізації каучуків і т.д.

На основі ОУТІ та реакційноздатних дієнових каучуків, що містять гідроксильні, гідразидні та ацилгідразонні групи були розроблені блоккополімери з уретановими, ацилсемикарбазидними та оксадіазолінілкарбаматними групами. Отримані блоккополімери перспективні як заливочні компаунди, пластично-еластичні покриття, демпферні матеріали.

Продукти взаємодії ОУТІ з фурфуриловим спиртом - тригліцериддифурфурилуретанізоціанати, синтезовані при співвідношення реагентів 1:2 були використані для модифікації алкідного лаку ПФ-060. Хороші адгезійні властивості, еластичність та стійкість до дії агресивних середовищ отриманих покриттів показали перспективність проведення досліджень у даному напрямку. Модифікатори лакофарбових матеріалів можуть бути рекомендовані для захисту металевих і дерев'яних виробів спеціального призначення у приладобудуванні, автомобільній, хімічній та інших галузях промисловості.

Подвійний механізм твердіння ОГТ, шляхом послідовних реакцій поліконденсації з ізоціанатними форполімерами і подальшої полімеризації подвійних зв'язків залишків ненасичених кислот у присутності фотоініціаторів під впливом УФ-опромінення, дозволяє на першому етапі отримувати матеріал, формувати з нього виріб певної форми і розмірів, а на другому - підвищувати його фізико-механічні характеристики. Такі олігомери перспективні для створення армованих полімерних композиційних матеріалів; середовищ для запису інформації, тощо.

Введення в структуру олії галоїдних груп (реакція ЕСО з трихлороцтовою кислотою) дозволяє підвищити вогнетривкість полімерних матеріалів на їхній основі (зразки галоїдвмісних олігомерів горять у полум'ї, але при винесенні з полум'я гаснуть через 2-3 секунди, середня температура розкладу полімерів за даними ТГА, що містить у своєму складі хлорвмісні компоненти, приблизно на 100°С вища ніж для ОГТ, що не містять галоїдних груп).

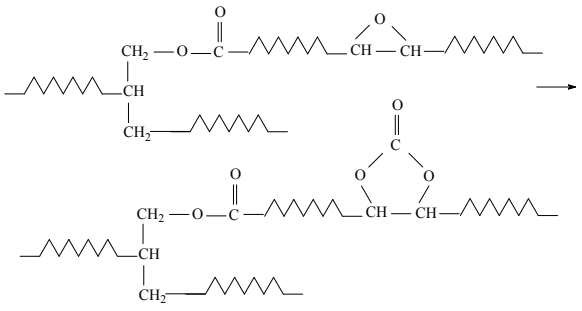
Синтез гідразидів кислот (ГРО) на основі олій та відходів їх виробництва і переробки здійснювали шляхом їх обробки гідразингідратом, у співвідношенні 1:3. Введення ГРО до складу гумових сумішей на основі натурального та синтетичного каучуків показало підвищнння міцності, динамічних показників, опору розростанню тріщин, зниження в'язкості композицій, підвищення ступеню диспергування технічного вуглецю, при збереженні інших характеристик композицій. Оптимальними добавками ГРО для гум з натурального каучуку є 1-1,5%, для

гум з синтетичного каучуку - 1,5-2%. Гідразиди рослинних олій можна рекомендувати як добавки-модифікатори до гумових сумішей для використання в гумово-технічній промисловості.

Отримано активатори вулканізації, шляхом взаємодії ОУТІ з фурфуриловим спиртом з подальшою реакцією з аміном та хлористим бензилом та ГРО з моноепоксидом та хлористим бензилом. Дослідження впливу синтезованих активаторів вулканізації у порівнянні зі стеариновою кислотою, котра використовується в даний час як активатор вулканізації гумових сумішей, показали, що час початку вулканізації (t_s) композицій з СКІ-3 в залежності від типу активатора зменшується у 2-3 рази; час досягнення оптимуму вулканізації (t_c90) - в 2 рази; швидкість вулканізації (V_c) збільшується - в 1,2 рази. Отримані характеристики, невисока ціна вихідних компонентів, простий технологічний метод синтезу дозволяють рекомендувати отримані активатори вулканізації для використання у шинній та гумо-технічній промисловості.

Структура та висока реакційна здатність циклокарбонатів дають змогу використовувати їх для подадьших хімічних перетворень. Циклокарбонати є перспективними в реакціях зі сполуками, які містять активні атоми водню: карбоновими кислотами, фенолами, спиртами, незаміщеними амідами кислот, тіофенолами, меркаптанами. Це дає змогу одержувати на основі циклокарбонатів різні смоли, пластифікатори, модифікатори. Особливий інтерес для промисловості органічного синтезу являє отримання на основі циклокарбонатів азотвмісних полімерів. Зміна структури циклокарбонатів та амінів, їх молекулярної маси дає можливість одержувати різноманітні уретанові еластомери без використання високотоксичних диізоціанатів.

Синтез карбонізованої соєвої олії (КСО) здійснювали в автоклаві шляхом пропускання CO_2 через реакційну суміш епоксидованої соєвої олії (ЕСО) з каталізатором при перемішуванні, за температури 110 - 130°С, тиску 5 – 6 атм., протягом 8-40 год., в залежності від обраного каталізатора за сземою:



Проходження реакції оцінювали за збільшенням інтенсивності валентних коливань С=О смуги поглинання 1803 см$^{-1}$ циклокарбонатної групи у порівнянні зі смугою поглинання валентних коливань С=О естерної групи 1741 см$^{-1}$, яка у процесі реакції залишається практично незмінною (фрагмент ІЧ спектрів в області (1850 -1650) см$^{-1}$ наведено на рис.1).

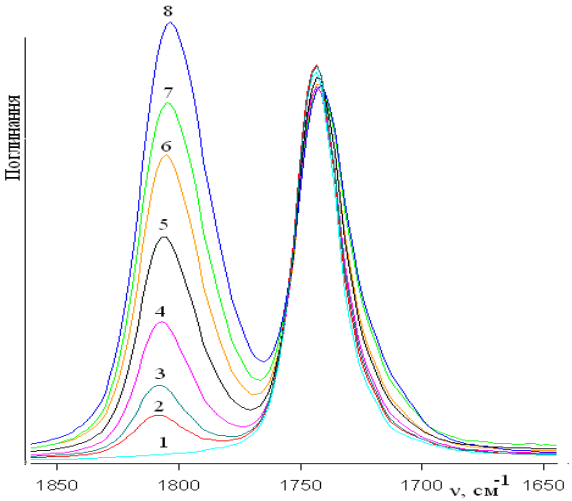


Рисунок 1. Кінетика реакції ЕСО з CO_2 у присутності каталізатору за фрагментами ІЧ спектрів в області 1850 - 1650 см$^{-1}$ у часі.

Утворення нової смуги поглинання естерних груп та, відповідно, уширення смуги поглинання валентних коливань С=О естерних груп 1741 см$^{-1}$ свідчить про складний механізм реакції з утворенням на пізніх стадіях реакції продуктів, що містять естерні та гідроксильні групи.

Реологічні дослідження ЦКО проводили на реометрі AR 2000 ex (фірма TA Instruments, США) з вимірювальною системою площина-площина (паралельні пластини діаметром 20 мм) за температур (25-75) °С. Порівняння кривих залежності в'язкості ЦКО, отриманих за використання каталізаторів: тетрабутиламонійброміду (ТБАБ), триетилбутиламоніййодиду – (ТБАЙ) та тетра-N-бутиламонійхлориду - (ТБАХ) за температури 25°С показало, що в'язкість зменшується у 4 та в 10 разів. Це дає змогу розмістити їх в ряд по зменшенню в'язкості відповідно обраному для синтезу каталітору: ТБАБ > ТБАЙ > ТЕБАХ : 12 Па·с > 6,5 Па·с > 1,2 Па·с. При підвищенні температури до 50 °С і до 70 °С в'язкість стає практично однаковою для всіх олігомерів, що можна пояснити розрушенням фізичних зв'язків, у т.ч. водневих зв'язків в олігомерах (рис.2).

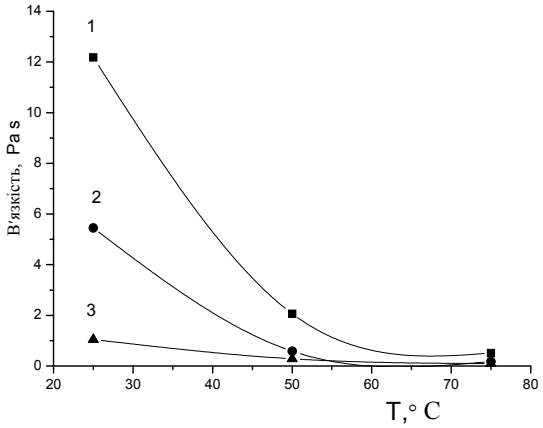


Рисунок 2. Залежність в'язкості ЦКО від температури за швидкості зсуву 63,12 1/с при використанні каталізаторів: 1- ТБАБ, 2 – ТБАЙ, 3 – ТЕБАХ.

Дослідження фазових та релаксаційних переходів в ЦКО проведено методом диференційної скануючої калориметрії (ДСК) за температур мінус 80 °С – 150°С, при швидкості нагріву 10 град./хв. (таблиця 1).

Таблиця 1

Характеристики температурних переходів та температур плавлення кристалічних областей у ЦКО за даними ДСК

Каталізатор	$T_{с1}$, °С	$\Delta C_{р1}$, Дж/г·К	$T_{пл}$, °С	$\Delta C_{р2}$, Дж/г·К	$T_{с3}$, °С	$\Delta C_{р3}$, Дж/г·К
ТБАБ	−41,60	0,60	−20,96	4,77	−7,52	6,45
ТБАЙ	−40,71	2,90	−0,13	34,53	-	-
ТЕБАХ	−54,16	4,17	−5,66	16,86	-	-

Криві залежності теплоємності від температури отриманих при використанні різних каталізаторів ЦКО є складними з нечітко вираженими температурними переходами та піками кристалізації упорядженних фрагментів з полярними циклокарбонатними групами, що пояснюється присутністю в кінцевому продукті структур різного ступеню упорядкування за рахунок фізичних зв'язків полярних груп та перекриванням упорядочених блоків, здатних до кристалізації, з гнучкими вуглеводневими складовими олій. На процес кристалізації можуть впливати також стеричні утруднення для більш щільної упаковки жорстких циклокарбонатних центрів.

Методами термогравіметричного аналізу (ТГА) та диференціального термічного аналізу (ДТА) досліджено термічні властивості ЦКО в інтервалі температур від 30°С до 600 °С, із швидкістю нагріву для обох методів 10 °С /хв. в атмосфері азоту. Встановлено що в інтервалі температур (150-250)°С спостерігається невеликий стрибок, який характеризує втрату маси зразка (5 – 10)%, за рахунок низькомолекулярних компонентів. Основна втрата зразка відбувається в інтервалі температур 300 °С - 450 °С. Наявність двох максимумів на інтегральній кривій розкладу може свідчити про наявність двох фракцій різної молекулярної маси.

Розроблені ЦКО перспективні для використання у синтезі поліуретанових полімерних матеріалів безізоціанатним методом.

ОРГАНО-НЕОРГАНІЧНІ КОМПОЗИТИ НА ОСНОВІ ПОЛІІЗОЦІАНАТУ І СИЛІКАТУ НАТРІЮ: СТІЙКІСТЬ ДО АГРЕСИВНИХ СЕРЕДОВИЩ В УМОВАХ ЕКСПЛУАТАЦІЇ

І.М. Бей, В.Л. Будзінська, О.В. Слісенко

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
Харківське шосе, 48, м. Київ, 02160
irynabei@meta.ua

Сучасне життя людства важко уявити без виробів з полімерів і композитів на їхній основі. Ці матеріали, завдяки своїй різноманітності, здатні забезпечити практично будь-яку потребу людини – від звичайних побутових зручностей до функціонування високотехнологічних галузей. Сучасна полімерна галузь має цілий арсенал способів для створення нових або модифікації існуючих полімерних матеріалів, які б мали певний набір характеристик відповідно до мети їх застосування. При цьому для ряду застосувань від матеріалів вимагається не лише наявність певних властивостей, але й стабільність останніх в часі в умовах експлуатації. Зокрема такі вимоги висуваються до будівельних матеріалів і матеріалів конструкційного призначення, до яких належать, зокрема, органо-неорганічні композити (ОНК) на основі поліізоціанату і силікату натрію.

В даній роботі для синтезу композитів використовували лужний розчин силікату натрію (СН) (модуль 2,94; вміст води 60 мас.%) та поліізоціанат (ПІЦ) марки Д (вміст дифенілметандіізоціанату – 48 мас.%, поліізоціанатів (М=1070-1100) – 52 мас.%, масова частка ізоціанатних груп – 31 %). Масове співвідношення органічної і неорганічної складових у вихідній реакційній суміші становило 60:40. З метою підвищення адгезії між неорганічною та органічною фазами ОНК до композитів вводили функціоналізовану добавку (модифікатор) – γ-метакрилоксипропілтриметоксисилан (А-174) виробництва Merck KGaA у кількості 0,5 мас.ч. Композити готували шляхом введення ПІЦ у розчин СН за кімнатної температури при постійному перемішуванні протягом 5-7 хв. Модифікатор вводили в систему на стадії формування. Отриману реакційну суміш виливали у циліндричні форми для затвердження на повітрі. Тверднення таких ОНК відбувається протягом 14 діб.

Для отриманих ОНК характерним є так зване „визрівання" зразків (зростання міцності зразків в часі) тому визначення механічних характеристик (міцність і деформація при стисканні) проводили через 2 тижні, 1 і 3 місяці від дня синтезу ОНК (табл.1).

Характер деформації зразків при стисканні можна віднести до вибухоподібного руйнування на велику кількість уламків. Як відомо, цей тип руйнування передбачає формування складного напруженого стану перед руйнуванням за наявності значної накопиченої енергії пружної деформації в об'ємі зразка. Даний тип руйнування спостерігається переважно для крихких і міцних зразків типу гірських порід чи скла. Як видно з даних таблиці, введення функціонального компоненту приводить до покращення як міцності так і деформації при стисканні вже після 14 діб затвердження ОНК. Так як силан А-174 виступає в ролі пластифікатора, то пластифікуюча дія А-174 забезпечує покращення фізико-механічних параметрів композитів. Вже за 14 діб міцність ОНК з А-174 зростає до 51 МПа і залишається майже незмінною (на 30 добу складає 57 МПа). При цьому деформація композитів не змінюється і залишається на рівні 27 %, що є досить високими значеннями для жорстких систем.

Також одержані матеріали характеризуються низькими значеннями водопоглинання. Кількість адсорбованої води визначали за методикою [1], час експозиції зразків становив 14 діб. З одержаних даних чітко видно, що композиція, яка містить А-174 поглинає води значно менше, ніж система СН/ПІЦ. Отримані дані можна пояснити формуванням у присутності модифікатора більш щільної структури композиту, внаслідок чого в ньому зменшується кількість як мікро- так і макропор, в яких утримується вода за рахунок капілярних сил [2].

Таблиця 1

Склад та фізико-хімічні параметри синтезованих ОНК

Співвідношення компонентів, мас.ч.	Водопогли-нання,%	$\sigma_{14\ діб}$, МПа	$\varepsilon_{14\ діб}$, %	$\sigma_{30\ діб}$, МПа	$\varepsilon_{30\ діб}$, %	$\sigma_{90\ діб}$, МПа	$\varepsilon_{90\ діб}$, %
СН/ПІЦ = 40/60	9,8	8	20	27	20	64,0	40
СН/ПІЦ/А-174 = 40/60/0,5	4,0	51	27	57	28	81,9	31

Для отриманих ОНК було проведено дослідження їх стійкості до дії агресивних середовищ, які можуть контактувати з готовими виробами в процесі їх експлуатації. Для цього зразки композитів занурювали у відповідні середовища (технічна вода, 3% розчин сульфатної кислоти, технічна олива) на строк від 30 до 180 діб і вимірювали їх міцність при стисканні. Відповідно до встановленої методики також було визначено коефіцієнт хімічної стійкості $K_{x.c.}$ після кожного строку перебування композитів у середовищах. Для кожного зразка проводили по 3 паралельних випробування, результати представлено на рисунку і в таблиці 2.

За своїми властивостями отримані композити найбільш близькі до матеріалів типу бетонів, тому для визначення рівня їхньої стійкості до дії агресивних середовищ за основу було взято стандартизовану класифікацію для хімічно стійких бетонів [3]. Згідно з наведеною класифікацією в залежності від стійкості до дії агресивних середовищ хімічно стійкі бетони ділять на:

1) високостійкі $K_{x.c.} \geq 0{,}8$
2) стійкі $0{,}5 \leq K_{x.c.} < 0{,}8$
3) відносно стійкі $0{,}3 \leq K_{x.c.} < 0{,}5$
4) нестійкі $K_{x.c.} < 0{,}3$

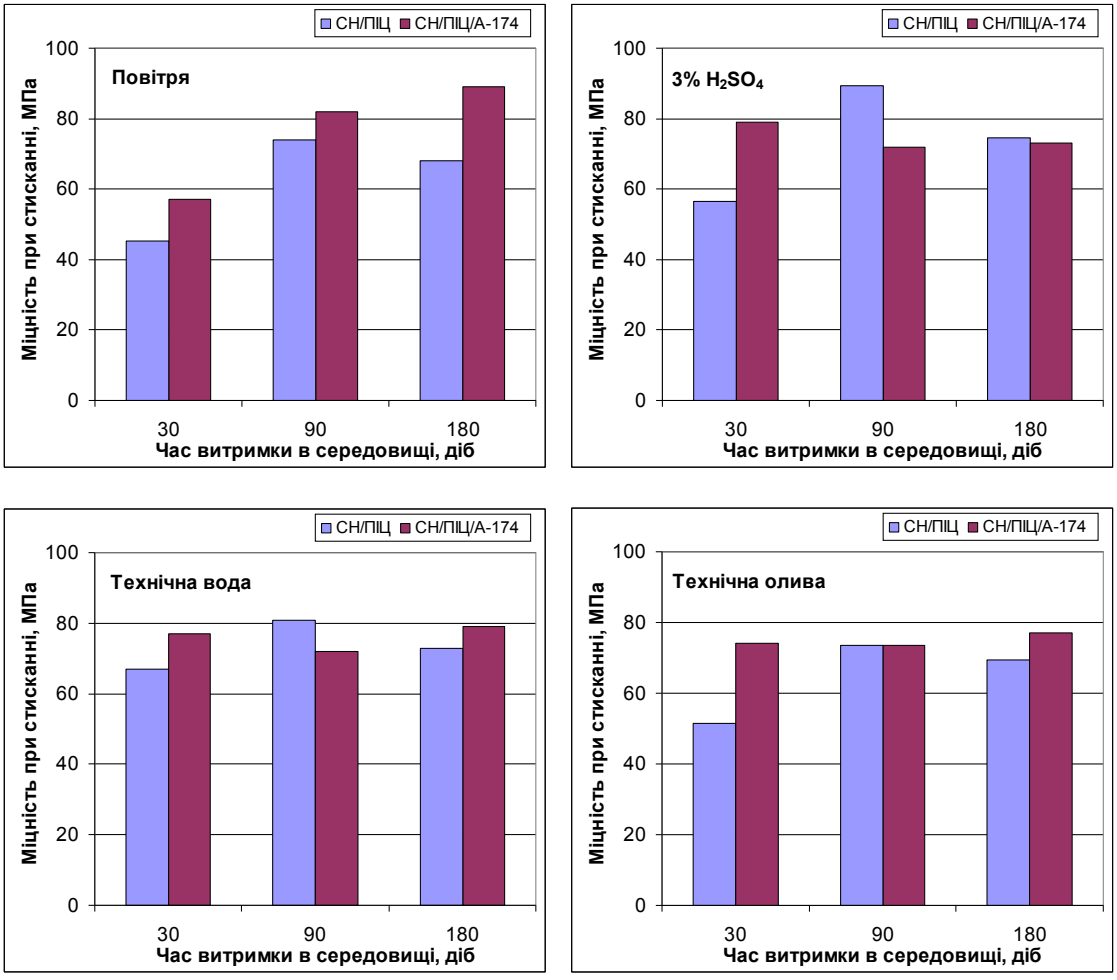


Рисунок. Хімічна стійкість органо-неорганічних композитів.

Таблиця 2

Коефіцієнт хімічної стійкості ОНК

Середовище	СН/ПІЦ 40/60			СН/ПІЦ/А-174 40/60/0,5		
	30 діб	90 діб	180 діб	30 діб	90 діб	180 діб
3% H_2SO_4	1,25	1,21	1,10	0,96	0,96	0,82
Технічна вода	1,48	1,09	1,07	0,94	0,96	0,89
Технічна олива	1,14	0,99	1,02	0,90	0,98	0,87

З наведених в табл. 2 даних видно, що $K_{х.с.}$ для композиту СН/ПІЦ впродовж всього випробування для всіх активних середовищ має значення вище за одиницю. Що свідчить про набір міцності при стисканні зразками за 180 діб експерименту, при цьому витримка зразків композиту в середовищах не погіршує дані показники, навіть навпаки, значення міцності при стисканні для зразків, витриманих в активних середовищах в середньому вищі, ніж у контрольних зразків, що витримувались на повітрі. Такі матеріали можна віднести до високостійких. Для композитів, що містять модифікатор, спостерігається незначне погіршення міцності зразків після перебування в середовищах протягом 90 і 180 діб. Коефіцієнт хімічної стійкості для таких матеріалів є меншим за одиницю, однак його значення все ж залишається достатньо високим для визначення таких матеріалів як високостійких.

1. ГОСТ 4650-80 Пластмассы. Методы определения водопоглощения.
2. Ye. P. Mamunya, V. I. Shtompel, Ye. V. Lebedev, P. Pissis, A. Kanapitsas, G. Boiteux. Structure and water sorption of polyurethane nanocomposites based on organic and inorganic components // European Polymer Journal. – 2004. – Vol.40. – P.2323-2331.
3. ДСТУ БВ.2.7-214: 2009 Бетони. Методи визначення міцності за контрольними зразками.

РОЗЧИННИК В РАДИКАЛЬНІЙ ОЛІГОМЕРИЗАЦІЇ ДІЄНІВ

В.П. Бойко[1], В.К. Грищенко[1], Г.Г. Мідяна[2]

[1]Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
Харківське шосе, 48, 02160, Київ, Україна
boikovita@bigmir.net
[2]Відділення фізико-хімії горючих копалин
Інституту фізико-органічної хімії та вуглехімії імені Л.М. Литвиненка НАН України
вул. Наукова, 3а, Львів, Україна,

Управління хімічною реакцією як в кінетичному аспекті, так і для отримання необхідних продуктів з оптимальним виходом ефективно здійснюється зміною реакційного середовища. Вибір розчинника є зручним і легким способом регулювання параметрів середовища. Фізико-хімія розчинів добре вивчена, а великі довідкові дані по розчинникам дозволяють широко використовувати кількісний облік впливу середовища [1, 2]. Плідність цього підходу в реакціях полімеризації продемонстрована в роботах Спіріна [3].

Пероксид водню (ПВ) як ініціатор радикальної полімеризації для отримання олігодієнів з кінцевими гідроксильними групами (НТРВ) особливо чутливий до властивостей розчинника. Це пояснюється здатністю ПВ до активних міжмолекулярним взаємодій завдяки наявності двох атомів кисню – донорів електронів, і двох атомів водню з електроноакцепторними властивостями. Така будова молекули ПВ є причиною прояву комплексоутворення в рідких системах широкого складу. Синтез олігодієнів проводиться в присутності розчинників, однак вплив розчинника в системі дієн-ПВ-розчинник систематично не вивчався.

Нами вперше проведено кількісне дослідження впливу розчинника на швидкість полімеризації дієнів. Реакція полімеризації ізопрену в присутності ПВ проведена в широкому ряду (26) розчинників різних класів. Для вирішення цієї проблеми були визначені початкові швидкості полімеризації і проведена обробка отриманих даних методом багатопараметрової кореляції на підставі принципу лінійності вільних енергій (ЛВЕ) [4]. Цей метод дозволяє визначити залежність кінетичних характеристик процесів (в даному випадку початкової швидкості полімеризації) від різних властивостей розчинників і, таким чином, виявити основні параметри розчинників, що визначають величину властивості, яка досліджується. Метод дозволяє усвідомлено підходити до вибору розчинника для оптимізації умов процесу полімеризації.

Початкова швидкість полімеризації відображає вплив розчинника на всі стадії процесу, в тому числі і розпад ініціатора, і пропорційна константі швидкості K_p, тому до неї правомірно застосувати принцип лінійності вільних енергій.

У загальному випадку швидкість процесу полімеризації описується рівнянням:

$$V_p = K_p[M][I]^{1/2} = \frac{k_p}{k_t^{1/2}}\{2fk_d\}^{1/2}[M][I]^{1/2}, \qquad (1)$$

де V_p – швидкість полімеризації, K_p – константа швидкості полімеризації, k_p, k_d, k_t – константи реакцій росту ланцюга, розкладу ініціатора та обриву ланцюга, f – ефективність ініціювання, *[M] [I]* – концентрації мономера та ініціатору.

Початкові швидкості полімеризації V_p знайдені з початкових ділянок кривих полімеризації. Встановлено, що величини V_p варіюють в залежності від розчинника в межах одного порядку, від ~ $1 \cdot 10^{-5}$ (етилацетат, діетиловий ефір) до $(6\text{-}8) \cdot 10^{-5}$ л / моль с (циклогексанон, бензиловий спирт і ін.). Мінімальні швидкості спостерігаються для вуглеводнів та ефірів, максимальні – для більшості спиртів, однак чіткого зв'язку між значеннями V_p і будь-яким параметром розчинника, такими як полярність, основність, параметр розчинності Гільдебранда δ та ін. встановити не вдалося. Відзначимо, що в ряду спиртів відіграє роль також їх будова: так, для бутилових спиртів V_p змінюється в такому порядку: н-бутанол → ізобутанол → втор-бутанол → трет-бутанол. Очевидно, що швидкість полімеризації під дією ПВ залежить від спільного впливу різних факторів. ПВ є високополярною речовиною, а його хімічна структура дозволяє виступати йому в якості як донора, так і акцептора водневих зв'язків. (Близька за структурою вода володіє помітними значеннями як основності по Пальму B = 156, так і електрофільності по Райхардту E_T = 63,1). Тому ПВ може вступати з розчинником в різного виду взаємодії за допомогою як специфічної, так і неспецифічної сольватації. Відповідно до принципу ЛВЕ загальна зміна вільної енергії в системі визначається як сума

окремих взаємонезалежних енергетичних ефектів $\Delta G = \Sigma \Delta g_i$.

Сумарний результат може бути визначений за допомогою лінійних багатопараметрових рівнянь вільної енергії в окремих процесах Δg_i, що враховують відповідні зміни. У літературі описаний ряд таких рівнянь і шкал характеристик розчинників, які використовуються в них. Нами для опису взаємодій ПВ з розчинниками різної природи вибрано розширене шестипараметрове лінійне рівняння типу Коппеля-Пальма [5], ефективність якого доведена як в області хімічної кінетики, так і для узагальнення впливу властивостей рідкого середовища на ряд інших рівноважних фізико-хімічних процесів, таких, як розподіл речовин між двома фазами, розчинність, набухання полімерів та ін.:

$$\lg Y = a_0 + a_1 f(n^2) + a_2 f(\varepsilon) + a_3 B + a_4 E_T + a_5 \delta^2 + a_6 V_M \quad (2)$$

У рівнянні Y – характеристика процесу, який досліджується (в нашому випадку початкова швидкість полімеризації V_p), функції $f(n^2)$ і $f(\varepsilon)$ визначають здатність до поляризації і полярність рідини, відповідальні за неспецифічну сольватацію; B – основність по Пальму і E_T – параметр електрофільності Райхардта визначають кислотно-основні (специфічні) взаємодії, відповідальні за специфічну сольватацію; δ^2 – параметр розчинності Гільдебранда, пропорційний енергії когезії (самоасоціації) рідкої фази, що грає важливу роль в радикальних процесах (ефект клітини), а V_M – молярний об'єм розчинника. Значення відповідних характеристик розчинників взяті з літератури. Коефіцієнти a_i, що відображають вплив відповідних членів рівняння на величину Y, як і значення парних коефіцієнтів r між Y і окремими членами рівняння, множинний коефіцієнт кореляції R і середньоквадратичне помилку s отримують в результаті комп'ютерного розрахунку. Методика розрахунку наведена в [4].

При узагальненні даних за допомогою рівняння для використаних 26 розчинників отримано шестипараметровий вираз з незадовільно низьким значенням множинного коефіцієнта кореляції R = 0.7417. Тому було проведено, відповідно до методики [6], послідовне виключення з розгляду даних, які найбільш відхиляються, до досягнення прийнятного значення $R \geq 0.95$. Після виключення кетонів: циклогексанону, ацетону та 2-бутанону значення R зросло до прийнятної величини 0.9617.

Необхідність виключення кетонів вказує на особливий механізм ініціювання ПВ в розчинах кетонів. Дійсно, відомо, що ПВ утворює з кетонами гідроксилвмісний гідропероксид [7], а циклогексанон – змішаний пероксигідропероксид. У нашій роботі [8] вивчена полімеризація ізопрену в розчині ацетону і особливості ініціювання в цій системі, а в роботі [9] проведено аналогічне дослідження з циклогексаноном, і встановлено, що в цих розчинниках ініціювання здійснюється первинними радикалами, що утворюються при розпаді (гідрокси)пероксидів. При використанні в цій роботі метод багатопараметрової кореляції дозволив чітко виявити цю особливість кетонів, що говорить про його велику евристичну ефективність.

Низькі значення парних коефіцієнтів кореляції V_p з окремими членами рівняння r_i, рівні відповідно 0.1750; 0.573; 0.4481; 0.641; 0.583 та 0.277 підтверджують вищесказане думку про неможливість узгодження даних по V_p в різних розчинниках з одним будь-яким параметром, тобто про складний, комплексний характер взаємодії в досліджуваній системі. Можна тільки припускати максимальну залежність швидкості процесу від полярності розчинників і їх здатності до електрофільної сольватації. У той же час низькі значення r_i і великі стандартні відхилення коефіцієнтів при таких членах, як поляризуємість або V_M, вказують на ймовірну незначимість їх. Тому нами була проведена відповідно до методики [4] перевірка значущості впливу окремих членів рівняння (2) на величину $\lg V_p$ шляхом їх почергового виключення з визначенням кожного разу нових значень R для рівнянь з меншим числом членів. У разі, якщо значення R знижуються при цьому незначно, вплив відповідних членів на процес сольватації ПВ вважали несуттєвим. Таким шляхом встановлена незначимість членів з δ^2 (R = 0.9648) і V_M (R = 0.9484). Вплив розчинника на сольватацію ПВ, і відповідно швидкість полімеризації з прийнятною точністю може бути описано чотирьохпараметровим рівнянням (3):

$$5 + \lg V_0 = -1.9468 + (3.3427 \pm 0.7955) f(n^2) - (1.3027 \pm \pm 0.6434) f(\varepsilon) + (0.0011 \pm 0.0004) B + (0.0432 \pm 0.0065) E_T \quad (3)$$

R = 0.9484; s = ± 0.0906.

Таким чином, швидкість вивченого процесу визначається в першу чергу електрофільною сольватацією розчинником пероксиду водню, а також, в меншій мірі, неспецифічною взаємодією в системі. Можна припустити, що первинним актом взаємодій в системі є утворення проміжного стану, в якому відбувається ослаблення зв'язку О-О:

$$\begin{array}{l} H - O: \rightarrow HX \\ \quad | \\ H - O: \end{array}$$

Таким чином, виконана робота дозволила встановити основні властивості розчинників, що визначають початкову швидкість полімеризації ізопрену під дією ПВ. Результати роботи дають можливість підбору ефективних розчинників для даного процесу і проливають світло на механізм полімеризації, в якому основну роль відіграє специфічна сольватація пероксиду водню розчинником, і в меншій мірі неспецифічна сольватація, пов'язана з високою полярністю молекул розчинника і ПВ. Подальші дослідження показали, що вирішальну роль в генеруванні первинних радикалів та ініціювання полімеризації в цій системі відіграє утворення і подальший розпад потрійного комплексу дієн-ПВ-спирт [10], який утворюється завдяки високій здатності ПВ до комплексоутворення.

1. Энтелис О.Г., Тигер Р.П. Кинетика реакций в жидкой фазе. Количественный учет влияния среды. – М.: Химия, 1973. – 418 с.
2. Reichardt C., Welton T. Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry. – Wiley-VCH., Weinheim, 2011. – 692 p.
3. Спирин Ю.Л. Реакции полимеризации. – К.: Наукова думка, 1977. – 132 с.
4. Makitra R.G., Turovsky A.A., Zaikov G.E. Correlation Analysis in Chemistry of Solutions. – VSP, Utrecht-Boston. – 2004. – 320 p.
5. Бойко В.П., Грищенко В.К., Макитра Р.Г., Мидяна Г.Г., Пальчикова Е.Я. Корреляционная зависимость начальной скорости полимеризации изопрена, инициированной пероксидом водорода, от типа растворителя // Полімерний журнал. – 2013, т. 35, № 1, С. 83-87.
6. Макітра Р.Г. Рекомендації для оформлення результатів корреляційного аналізу хімічних даних при застосуванні регресійного аналізу // Укр. хім. ж. – 1992. – Т. 58, № 2. – С. 228-229.
7. Антоновский В.Л. Органические пероксидные инициаторы. – М.: Химия, 1972. – 445 с.
8. Свистова Е. И., Дмитриева Т. С., Бойко В. П., Грищенко В. К., Валуев В. И. Полимеризация изопрена, инициированная пероксидом водорода в меченых растворителях // Укр. хим. ж. – 1989. – Т. 55, № 7. – С. 763-767.
9. Гудзенко Н. В., Лебедев Е.В., Грищенко В.К., Бойко В. П. Синтез и изучение олигомеров, полученных с использованием пероксидов и гидропероксидов циклогексанона // Доповіді НАН України. – 2003. – № 10. – С. 146-149.
10. Соловьев М.Е., Любимов Д.В., Бойко В.П., Грищенко В.К. Компьютерное моделирование распада пероксида водорода в комплексе изопрен – пероксид водорода – изопропиловый спирт // Теор. эксп. химия. – 2011. – Т. 47, № 3. – С. 152-155.

НАНОКОМПОЗИТИ НА ОСНОВІ ПОЛІУРЕТАН/ПОЛІ(2-ГІДРОКСИЕТИЛ МЕТАКРИЛАТ)НОЇ ПОЛІМЕРНОЇ МАТРИЦІ І НАПОВНЮВАЧА ДЕНСИЛУ ДЛЯ БІОМЕДИЧНОГО ЗАСТОСУВАННЯ

Л.В. Карабанова[1], О.М. Бондарук[1], Ю.П. Гомза[1], С.Д. Несін[1], Н.В. Бабкіна[1], Є.Ф. Воронін[2], Л.В. Носач[2]

[1]Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
Харківське шосе, 48, 02160, Київ, Україна
bondarukoksanam@i.ua
[2]Інститут хімії поверхні ім.О.О.Чуйка НАН України
вул. Генерала Наумова,17, 03164, Київ, Україна

Для створення нанокомпозитів зазвичай використовують індивідуальні полімери як полімерну матрицю. Суттєвим інтересом для цієї мети може бути багатокомпонентна полімерна матриця, отримана на основі взаємопроникної полімерної сітки (ВПС) [1,2]. Існування кількох рівнів гетерогенності в полімерній матриці дає додаткові можливості для регулювання властивостей нанокомпозиту. Внесення наповнювача в систему призводить до зміни концентрації полімерних компонентів у об'ємі і поблизу поверхні наночастинок, а також до зміни рухливості макромолекул на межі з поверхнею, що змінює швидкість мікрофазового розділення в процесі формування взаємопроникних полімерних сіток і призводить до утворення матеріалів з істотно зміненим комплексом властивостей. Дослідження міжфазних взаємодій у таких системах є одним з найважливіших завдань, оскільки формування контактів полімер-наповнювач є критичним, і він визначає властивості отриманих нанокомпозитів [1,2].

Нанокомпозити для біомедичного призначення були створені з використанням багатоком-понентної полімерної матриці, яка являла собою напів-взаємопроникні полімерні сітки (напів-ВПС) на основі поліуретану (ПУ) та полі (2-гідроксиетилметакрилату) (ПГЕМА). Напів-ВПС синтезували послідовним методом [3], для одержання нанокомпозитів використовували нанонаповнювач денсил з розміром частинок 20-27 нм. Нанонаповнювач вводили в систему в процесі синтезу поліуретану в кількості 1-15 мас.%. Досліджено термодинамічну сумісність компонентів нанокомпозиту, структурні особливості та фізико-механічні властивості створених систем.

На підставі експериментальних даних з сорбції парів розчинників зразками нанокомпозитів (Рис.1) проводили розрахунки термодинамічної спорідненості полімерних компонентів матриці з наповнювачем. Показано, що вільна енергія взаємодії полімерних компонентів та частинок нанонаповнювача залежить від складу полімерної матриці. Для нанокомпозитів, де матрицею була напів-ВПС з 17 % ПГЕМА та 83% ПУ, вільна енергія взаємодії була негативною у всьому діапазоні вмісту наповнювача, що вказує на термодинамічну сумісність матриці з денсилом. При збільшенні кількості ПГЕМА у матриці до 37 % ПГЕМА, термодинамічна сумісність в системі змінюється залежно від вмісту нанонаповнювача (Табл.1).

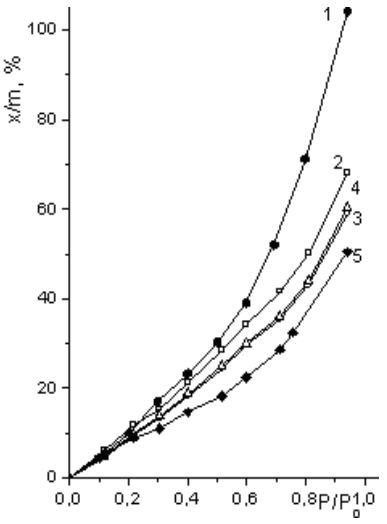


Рисунок 1. Ізотерми сорбції парів метилен- хлориду при 20 °С зразками напів-ВПС з ПГЕМА/ПУ =17/83 (1), нанокомпозитами з матрицею ПГЕМА/ПУ =17/83, що містять 3 % (2), 10 % (3), 15% (4) наповнювача денсилу, наповнювач денсил (5).

Таблиця 1

Вільна енергія взаємодії напів-ВПС з нанонаповнювачем денсилом $\Delta G^*_{п\text{-}н}$ в залежності від концентрації останнього

Склад зразка	Вільна енергія взаємодії полімер-наповнювач $\Delta G^*_{п\text{-}н}$
Напів-ВПС з 17% ПГЕМА + 3% денсилу	-3, 155
Напів-ВПС з 17% ПГЕМА + 10% денсилу	-5,111
Напів-ВПС з 17% ПГЕМА + 15% денсилу	-4,915
Напів-ВПС з 37% ПГЕМА + 3% денсилу	+0,554
Напів-ВПС з 37% ПГЕМА + 10% денсилу	+0,023
Напів-ВПС з 37% ПГЕМА + 15% денсилу	-1,544

Структурні характеристики створених нанокомпозитів були отримані із застосуванням малокутового рентгенівського розсіювання [4]. Показано, що вихідна полімерна матриця має два ієрархічні рівні гетерогенності. Перший з них - зафіксовані на ранній стадії спінодального розпаду флуктуації концентрації з розміром 30-40 Å, а другий рівень гетерогенності відповідає більш пізнім етапам мікрофазового розподілу, та характеризується виділенням мікровключень майже чистого поліуретану та доменів ПГЕМА. Введення навіть мінімальної кількості (1% мас.) нанонаповнювача принципово змінює характер розсіяної інтенсивності (Рис.2).

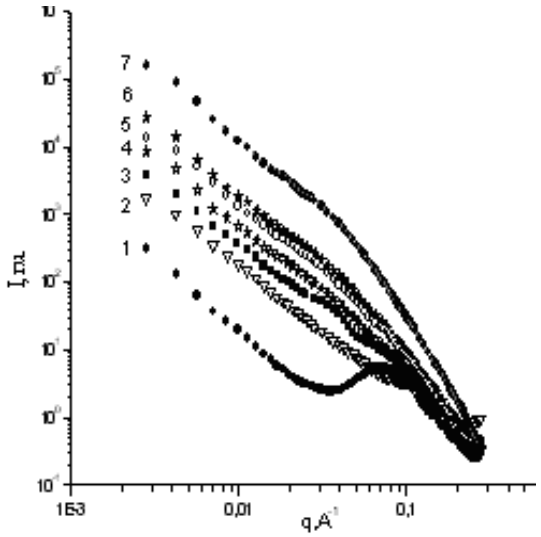


Рисунок 2. Інтенсивність розсіювання I(q) відносно вектору розсіювання q для ПУ (1), для нанокомпозитів на основі ПУ з вмістом денсилу 1% (2), 3% (3), 5% (4), 10% (5), 15% (6), наповнювач денсил (7).

Дифракційний максимум, що характерний для поліуретану, майже повністю зникає, а також максимум ВПС, що знаходиться значенні хвильового вектора q = 0,25 нм$^{-1}$, зникає. Подальше збільшення вмісту наповнювача призводить до кривої розсіювання, характерної для вихідного нанонаповнювача. Показано, що у випадку поліуретанової матриці, нанонаповнювач при його мінімальному вмісті (1%) рівномірно розподіляється в матеріалі, а збільшення вмісту денсилу призводить до агрегації нанонаповнювача у вигляді мас-фрактальних структур. Введення в матрицю другого полімерного компоненту (ПГЕМА) призводить до збільшення порогу рівномірного розподілу наповнювача у випадку напів-ВПС з вмістом ПГЕМА 17% від 1% до 3%, а у випадку напів-ВПС з вмістом ПГЕМА 37% - від 1% до 5%.

Підвищення межі гомогенізації є результатом реорганізації структури наповненого поліуретану в процесі утворення нанокомпозитів на основі багатокомпонентної полімерної матриці. При набуханні наповненого поліуретану в мономері ГЕМА при утворенні нанокомпозитів можливе руйнування розпушених агрегатів нанонаповнювача. В результаті спостерігається покращення рівномірного розподілу наночастинок, яке фіксується фотополімеризацією ГЕМА і утворенням другого полімерного компонента матриці.

Фізико-механічні властивості нанокомпозитів досліджували за допомогою системи тестування матеріалів Instron Series IX. Показано (Рис.3), що напруга при розриві та модуль Юнга нанокомпозитів значно перевищують параметри матриці, немонотонно змінюються з вмістом нанонаповнювача. Для 3% денсилу в полімерній матриці (Рис.3, крива 2) спостерігається зростання напруги при розриві та подовження при розриві нанокомпозиту в порівнянні з матрицею (Рис. 3, крива 1). Зі збільшенням вмісту наповнювача до 5% (Рис,3, крива 3) нанокомпозит демонструє різке збільшення напруги при розриві, однак подовження при розриві зменшується відносно матриці. Цей зразок демонструє максимальне значення модуля Юнга. Зі збільшенням вмісту наповнювача до 10 та 15% спостерігається відносне зниження напруги при розриві та подовження при розриві нанокомпозиту (Рис.3, криві 4,5). Останнє може вказувати на рівномірний розподіл наночастинок денсилу в нанокомпозитах, що містять 3-5% наповнювача, але утворення агрегатів наночастинок зі збільшенням його вмісту до 10-15%.

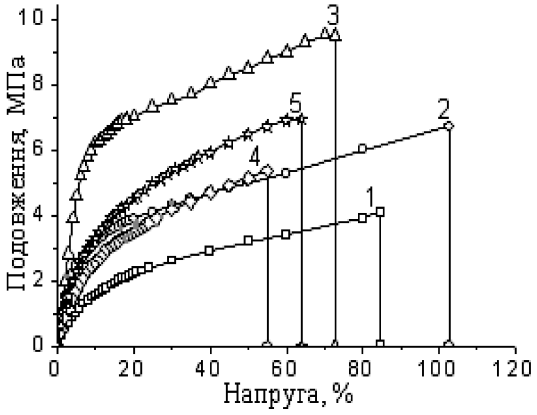


Рисунок 3. Криві напруга-подовження для напів-ВПС з ПГЕМА/ПУ =17/83 (1), для нанокомпозитів з матрицею ПГЕМА/ПУ =17/83, що містять 3% (2), 5% (3), 10% (4), 15% (5) денсилу.

Дослідження нанокомпозитів за допомогою атомно-силової мікроскопії підтвердило результати, отримані методом малокутового

рентгенівського розсіювання та випробовуваннями фізико-механічних властивостей. Дослідженнями АСМ показано, що для композитів, що містять 1% та 5 % денсилу, спостерігається рівномірний розподіл наночасток наповнювача. Зі збільшенням вмісту нанонаповнювача до 15 % відзначається агломерація наночасток денсилу.

На Рис.4 наведені відношення модуля пружності нанокомпозитів до модуля пружності матриці $M_н/M_0$ в залежності від вмісту наповнювача. Видно, що модуль пружності нанокомпозитів немонотонно змінюється з вмістом наповнювача. При введенні 3-5% денсилу відбувається зростання модуля пружності наноком-позитів в 1,5- 3 рази. При подальшому зростанні вмісту наповнювача до 10% спостерігається відносне падіння модуля пружності. При введенні 15% денсилу модуль пружності нанокомпозитів знову починає зростати. Така немонотонна залежність модуля пружності від вмісту наповнювача може бути пов'язана із формуванням агрегатів та кластерів нанона-повнювача при його концентраціях, що перевищують 5% за вагою, та, як наслідок, зменшення питомої поверхні наповнювача, що впливає на властивості матриці. Подібна концентраційна залежність виявлена також при дослідженні механічних властивостей нанокомпозитів [5].

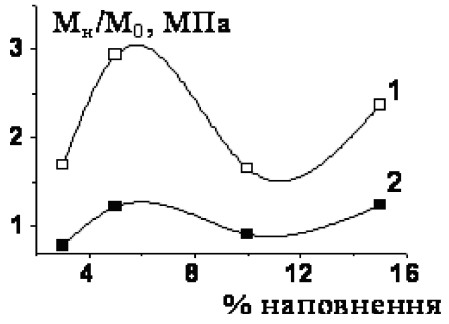


Рисунок 4. Концентраційна залежність відношення модулів пружності нанокомпо-зитів напів-ВПС ПУ/ПГЕМА 83/17 до модуля пружності вихідної матриці при різних температурах: 1 – при +25˚ С; 2 – при -25 ˚ С.

Досліджено тепло-фізичні властивості зразків нанокомпозитів на основі ВПС методом диференційної скануючої калориметрії. Показано, що криві ДСК мають дві температури склування: ПУ і ПГЕМА. Зі збільшенням вмісту наповнювача і вмісту ПГЕМА у зразках температура склування ПУ суттєво не змінюється, але спостерігається зменшення стрибка теплоємності. Як показало дослідження методом МКРР, нанонаповнювач у концентраціях вище 5% створює агрегати розміром, більші за розміри жорсткого сегменту у ПУ. В результаті є вплив і на гнучкі сегменти, близькі до сіткових вузлів. Це призводить до того, що гнучкі сегменти ПУ стають менш рухливі через присутність нанонаповнювача денсилу. "Розморожування" сегментального руху таких ланцюгів відбувається при більш високих температурах, в порівнянні з вільними гнучкими сегментами, і видно зсув Tg ПУ у цих зразках від -58 до -52 ˚С.

Нанокомпозити на основі матриці поліуретан/полі(2-гідроксиетилметакрилат) з нанонапов-нювачем денсилом були створені як депо для введення біостимулюючих, біологічно-активних речовин, таких як антибіотики, амінокислоти, солі металів та інше. Метод створення таких нанокомпозитів дозволяє одержувати матеріали з наповненням біологічно-активними речовинами для біомедичних застосувань.

The work was supported by the project N 6.22.7.21 of the STSTP "Nanotehnology and Nanomaterials"

1. V.A. Bershtein, V.M. Gun'ko, L.V. Karabanova et al. *J. Macromol.Sci.-Phys.*,Vol.49, p.18-29, 2010
2. L.V. Karabanova, V.A. Bershtein, T.E. Sukhanova, et al. *J. Polym. Sci.- Part B Phys.,* Vol.46, N 16, p.1696-1712, 2008
3. Karabanova L.V., Lloyd A., Mikhalovsky S., Helias M. et al. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 2006, Vol.17, N 12, p.1283-1296
4. Ю.С.Липатов, В.В.Шилов, Ю.П.Гомза,Н.Е.Кругляк, Рентгенографические методы изучения полимерных систем.- Киев: Наукова думка, 1982.-296с.
5. Л.В.Карабанова, Ю.П.Гомза, С.Д.Несин та ін. Наноразмерные системы и наноматериалы: состояние и перспективы развития исследований в Украине. – Київ: Академперіодика, 2014. –С. 724-730.

ОСОБЛИВОСТІ СТРУКТУРИ В СИСТЕМАХ НА ОСНОВІ ОЛІГОЕТИЛЕНГЛІКОЛЮ ТА ШАРУВАТИХ МІНЕРАЛІВ

С.І. Бохван, С.Д. Несін, М.М. Міненко, М.В. Рухайло, В.В. Клепко

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
Харківське шосе, 48, 02160, Київ, Україна
bokhvan.serhii@gmail.com

Полімерні нанокомпозити є об'єктами інтенсивних досліджень протягом останнього десятиліття завдяки своїм унікальним властивостям та можливості значно розширити можливості сучасних технологій у порівнянні з традиційними матеріалами. Зростання інтересу до вивчення даних систем пояснюється тим, що вони характеризуються кращою механічною стійкістю, вищою термостабільністю та іншими підсиленими функціональними характеристиками, які можуть набагато переважати такі для звичайних (макро)наповнених полімерних систем. Зазвичай, покращення характеристик матеріалу відбувається вже при введені малої кількості наповнювача (~1%). У випадку ж анізометричних наповнювачів (нанотрубок, нанодротів, нановолокон, нановіскерсів) величина наповнення, при якій в матеріалі проявляється підсилюючий ефект, може наступати вже при вмісті нанонаповнювача 0,001-0,1%.

Одним із найбільш популярних нанонаповнювачів на всьому етапі розвитку нанокомпозитів та нанотехнологій є природні шарувати мінерали (органоглини). Вивчення структурних особливостей та морфології нанокомпозитів на основі шаруватих природних мінералів та полімерів є цікавим як з точки зору поведінки молекул в умовах просторового обмеження (2d системи), так і з точки зору формування самоорганізованних структур біля зарядженої поверхні. Шаруваті мінерали можуть вступати у взаємодію з полярними органічними сполуками, а також в реакції іонного обміну, в результаті яких неорганічні обмінні катіони заміщуються великими органічними. Характер взаємодії визначається, з одного боку, хімічною природою та молекулярною структурою органічних речовин, а з іншого – природою поверхні глинистих мінералів, яка в свою чергу пов'язана з особливостями кристалічної будови силікатних шарів. Як правило, для одержання композитів типу полімер/шаруватий мінерал використовують іонні полімери та полімери молекули яких сольватують протиіони заряджених поверхонь мінералів. Саме тому останнім часом такі матеріали вважаються перспективними для одержання нанокомпозитів різного типу та призначення. Особливо популярним є застосування таких матеріалів в медицині як сорбентів та матриць для ліків.

Монтморіллоніт, бентоніт, гекторит, сапоніт, каолініт – глинисті мінерали, які найчастіше використовуються для створення нанокомпозитів. У природному стані шаруватим силікатам, природним іонообмінникам, властива висока гідрофільність, що виключає можливість їх диспергування в гідрофобних органічних середовищах. Заміна неорганічного обмінного йону на органічний з достатньо протяжним гідрофобним ланцюгом сприяє виникненню у частинок мінералу високої спорідненості до органічних середовищ, що дозволяє їх використовувати як наповнювач. З достатньо широкого кола глинистих мінералів найбільший інтерес в плані створення структуроутворювачів органічних середовищ представляє монтморилоніт. Це мінерал класу природних шаруватих алюмосилікатів з високою питомою поверхнею. У вихідному стані мінерал переважно знаходиться у кальцієвій формі. В останні роки, поряд з монтморилонітом, широку увагу приділяють також дослідженню різних систем (колоїдних, рідкокристалічних, полімерних), в яких як 2d наповнювач використовують штучно синтезований мінерал – лапоніт, який за хімічною будовою є аналогом монтморилоніту.

У даний час існують роботи, в яких досить детально вивчається вплив монтморилоніту на структуру, теплофізичні, механічні та інші властивості полімерних композитів. Однак інформація про особливості структуроутворення в граничних концентраційних режимах - малих концентрацій одного із компонентів бінарної системи, біля порогів перколяції та інших особливих точок – тільки починається.

Представлено результати досліджень структури та властивостей в системах на основі олігоетиленгліколів різних молекулярних мас та шаруватих силікатів в області малих концентрацій одного із компонентів системи. Проаналізовано вплив типу шаруватого силікату та модифікаторів на особливості структуротворення систем олігогліколь/шаруватий силікат.

ВОДОДИСПЕРГУЮЧІ ПОЛІУРЕТАНИ НА ОСНОВІ ПОНОВЛЮВАЛЬНОЇ СИРОВИНИ: ВЛАСТИВОСТІ ТА СТРУКТУРА

О.М. Брикова, В.І. Штомпель, Т.В. Травінська, Ю.В. Савельєв

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України

Рослинні олії є придатним матеріалом з точки зору використання їх як поліольної сировини для синтезу ПУ. Вміст природного компоненту та гідрофільність полімеру значно впливають на його здатність до деградації в умовах довкілля. Тому з метою збільшення вмісту складової природного походження та гідрофільності, а отже, і здатності до деградації в умовах довкілля, нами було синтезовано ІПУ, що одночасно містять у складі макроланцюга рослинні олії (пальмову та соєву) та ксантан.

Олієвмісний іономірний поліуретан на основі рицинової олії (ІПУ/РО) у вигляді водної дисперсії отримано реакцією ізоціанатного прекурсора на основі суміші олігоокситетраметиленгліколя (ОТМГ-1000) та рицинової олії (РО), (де рицинова олія додається в кількості 45%), та гексаметилендіізоціанату (ГМДІ) у мольному співвідношені 1:2, відповідно, (час реакції 2 години, температура 80°С) з диметилолпропіоновою кислотою (ДМПК). Нейтралізацією карбоксильних груп фрагментів ДМПК отриманого аніоноактивного поліуретана здійснювали триетиламіном, потім диспергували ІПУ/РО у воді і видаляли ацетон. Методом обернення фаз були отримані плівкоутворювальні ополісцуючі дисперсії ІПУ/РО. Олієвмісний іономірний поліуретан на основі пальмової олії (ІПУ/ПО) у вигляді водної дисперсії отримано анологично ІПУ/РО, за винятком того що використовивали гидроксилвмісну пальмову олію, отриманну внаслідок гліцеролізу олії [1].

Синтез оліє/ксантанвмісних поліуретанів (ІПУ/РО/Кс та ІПУ/ПО/Кс) проводили анологично синтезу ІПУ/РО, за винятком того, що на стадії подовження після ДМПК вводили 20% ксантану (Кс) у вигляді сухого порошку. Колоїдно – хімічні властивості дисперсій і фізико – механічні властивості плівок наведено у таблиці 1.

Таблиця 1

Склад, колоїдно-хімічні, фізико-механічні властивості ІПУ, ІПУ/РО, ІПУ/ПО, ІПУ/РО/Кс та ІПУ/ПО/Кс

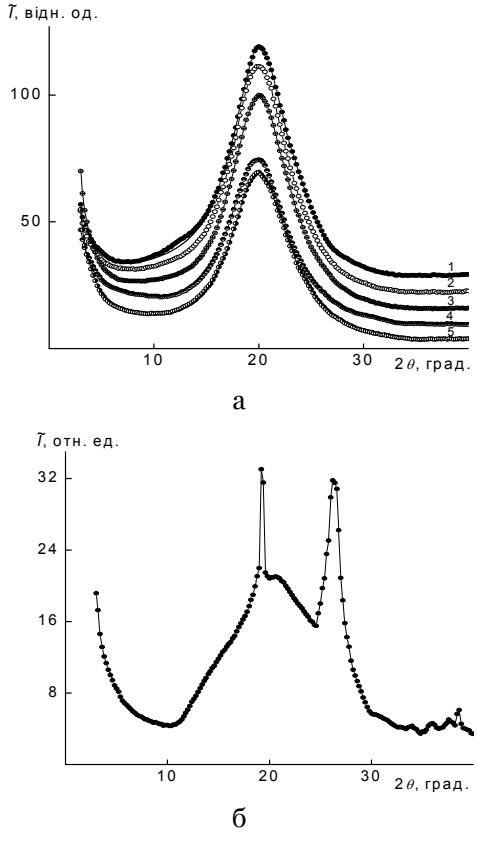
Вміст природних сполук в ІПУ, %			Властивості дисперсій		Властивості плівок			
ПО	РО	Кс	$r_{сер}$, нм	pH	σ, МПа	ε, %	W, 24 год.,%	ρ, г/см³
-	-	-	71	7,84	7,3	1470	2,6	1,054
-	45	-	587	8,82	5,2	836	4,9	1,046
-	45	20	325	8,10	20,5	-	303	1,140
45	-	-	127	7,64	4,1	493	198	1,142
45	-	20	534	7,42	12,7	61	291	1,148

Використання модифікованої ПО як компонента олігомерної складової призводить до збільшення розмірів часток дисперсій у порівнянні з ІПУ матрицею. При вмісті РО 45% середній розмір часток становить 587 нм, у той час як цей показник при змістах ПО 45% дорівнює 127 нм . Таке збільшення розміру часток не впливає на стійкість дисперсій і, отже на формування плівок. Введення Кс в макромолекулярний ланцюг призодить до подальшого зростання розміру частинок в результаті великих стерічних розмірів молекул Кс. Проте, дисперсії залишаються агрегативно стійкими протягом тривалого часу. В наслідку наявності в Кс великої кількості кислих піровиноградних циклів pH дисперсій тртохі знижується. Показники міцності плівок на основі рослинних олій та Кс вище за ІПУ матрицю, а також за ІПУ на основі рослинних олій без Кс. Еластичність,навпаки, знижується. Водопоглинання всіх Кс вмісних плівок, незалежно від типу рослинних олії істотно перевищує цей показник ІПУ матриці. Те ж стосується і показників щільності.

Щоб з'ясувати вплив природних компонентів на структуру ІПУ, було проведено структурні дослідження методами широко- і малокутового розсіяння рентгенівських променів із використанням CuK_α - випромінювання (довжина хвилі λ=0,154 нм), монохроматизованого Ni - фільтром, при T = 20±2 °С

Порівняльний аналіз ширококутових рентгенівських дифрактограм ІПУ, ІПУ/РО та ІПУ/ПО виявив, що всі іономерні

поліуретани мають аморфну структуру, особливості якої для ІПУ/РО, ІПУ/ПО дещо відмінні від вихідного зразка ІПУ. Зокрема, прояв на рентгенівській дифрактограмі вихідного зразка ІПУ (рис. 1) інтенсивного дифракційного максимуму дифузного типу (аморфне гало) вказує на ближній порядок при трансляції у просторі фрагментів його макромолекулярних ланцюгів.



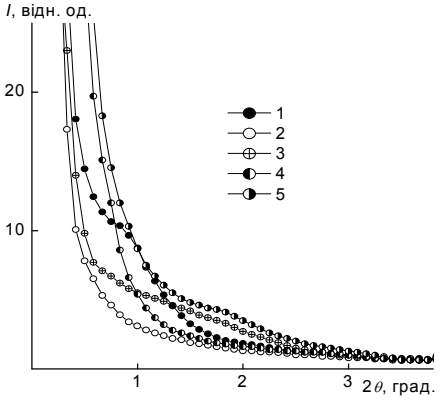
а: 1 - ІПУ вихідний, 2 – ІПУ/РО, 3 - ІПУ/ПО, 4 - ІПУ/РО/Кс, 5 - ІПУ/ПО/Кс; б: Кс

Рисунок 1 (а,б). Ширококутові рентгенівські дифрактограми зразків.

Кутове положення ($2\theta_m$) вершини цього аморфного гало на рентгенівській дифрактограмі ІПУ становить 20,0°. На фоні цього аморфного гало має прояв малоінтенсивний невиразний дифракційний максимум (відділений тонкою лінією) при $2\theta_m$~12,5°, характеризує ближній порядок при трансляції у просторі карбоксилатних груп [2], що знаходяться у боковому відгалуженні жорстколанцюгових блоків. Дещо менший дифракційний ефект в області $2\theta_m$~12° (крива 2) спостерігається на фоні аморфного гало ($2\theta_m$≈20,0°) в ІПУ/РО. Проте, у випадку ІПУ/ПО, структурний ефект в області $2\theta_m$~12° на фоні інтенсивного аморфного гало ($2\theta_m$≈20,0°) є зовсім відсутнім (рис. 1 (а), крива 3).

При співставленні рентгенівських дифрактограм зразків ІПУ/РО/Кс та ІПУ/ПО/Кс (рис. 1(а), криві 4, 5), виявили, що, незалежно від типу олії у складі гнучколанцюгових блоків, обидва зразки ІПУ мають однакову аморфну структуру. На це вказує прояв дифракційного максимума дифузного типу (аморфного гало) при $2\theta_m$≈20,0° на рентгеніських дифрактограма Кс вмісних ІПУ, як у випадку РО, так і ПО у гнучколанцюгових блоках. Тобто період (d) ближнього порядку при розміщенні у просторі фрагментів макромолекулярних ланцюгів для всіх досліджуваних зразків ІПУ є однаковим і, згідно із рівнянням Брегга [3]: $d=\lambda(2\sin\theta_m)^{-1}$, становить 0,44 нм ($\lambda$ - довжина хвилі CuK_α – випромінювання, θ_m – половина кутового положення дифракційного максимума). Слід відміти, що на рентгенівських дифрактограмах Кс вмісних ІПУ прояв аморфно-кристалічної структури Кс (рис. 1 (а)) відсутній.

Для повної характеристики структури досліджуваних ІПУ важливими також є дослідження їх мікрофазової структури. Так, при проведенні аналізу профілів інтенсивності малокутового розсіяння рентгенівських променів зразків ІПУ, представлених, в одному випадку, у вигляді залежності I від q (рис. 2), а в другому – $s^3\tilde{I}$ від s^3 (згідно з роботами [3, 4]), при цьому I і $\tilde{I}$ – інтенсивність розсіяння при точковій і щілинній колімаціях первинного пучка рентгенівських променів, а s – величина хвильового вектора у просторі зворотньої гратки ($s=\lambda^{-1}2\sin\theta$), виявили, що всі досліджувані зразки ІПУ мають мікрофазову структуру.



1 - ІПУ вихідний, 2 – ІПУ/РО, 3 - ІПУ/ПО, 4 - ІПУ/РО/Кс, 5 - ІПУ/ПО/Кс

Рисунок 2. Профілі інтенсивності малокутового розсіяння рентгенівських променів зразків.

Крім цього, на мікрофазову структуру олієвмісних ІПУ значний вплив має природа

олії у складі гнучколанцюгових блоків та наявність Кс. На це вказує прояв інтерференціного максимума, що характеризує існування періодичності при розміщенні у просторі жорстких і гнучких доменів, на профілях інтенсивності вихідного зразка ІПУ (крива 1) та зразків ІПУ/ПО та ІПУ/ПО/Кс (криві 3, 5), тоді як на профілях двох зразків ІПУ/РО та ІПУ/РО/Кс (криві 2, 4) інтерферненційний максимум відсутній. Виходячи із кутового положення ($2\theta_m$) інтерференційний максимумів та згідно із рівнянням Брегга [3], період (D) чергування жорстких (гнучколанцюгових) доменів при розміщенні їх у просторі (об'ємі вихідного ІПУ) становить 10,5 нм. Дещо меншу величину періоду D мають ІПУ/ПО і, особливо, при введенні Кс (табл. 2).

Таблиця 2

Параметри мікрофазової структури олієвмісних ІПУ

Зразки	D, нм	l_p, нм	Q, відн. од.
ІПУ	10,5	4,7	0,64
ІПУ / РО	-	3,5	0,52
ІПУ / ПО	7,9	3,6	0,81
ІПУ / РО / Кс	-	3,4	1,15
ІПУ / ПО / Кс	5,2	3,6	1,79

Ефективний розмір жорстких (гнучких) доменів визначали за діапазоном гетерогенності [4,5], який безпосередньо пов'язаний із середнім розміром жорстких і гнучких доменів ($<l_1>$ і $<l_2>$) у випадку двохфазової системи: $l_p=\varphi_2<l_1>=\varphi_1<l_2>$, де φ_1, φ_2 – об'ємні частки обох типів доменів ($\varphi_1+\varphi_2=1$). Із наведених в таблиці 2 значень l_p видно, що цей розмірний параметр менш чутливий до складу олієвмісних ІПУ та наявності Кс. Для визначення відносного рівня гетерогенності структури провели розрахунок структурного параметра інваріант Порода Q [6] :

$$Q = \int_0^\infty q^2 I(q) dq,$$

де q – наведена величина хвильового вектора, при цьому $q=2\pi s$, який характеризує інтегральну інтенсивність розсіювання рентгенівських променів двохфазовою системою і має прямий зв'язок із середньоквадратичною флуктуацією електронної густини ($<\Delta\rho^2>$) у її об'ємі: $Q=2\pi^2 I_e V<\Delta\rho^2>$, де I_e і V – розсіяння рентгенівських променів вільним електроном і величина об'єму зразка, який їх розсіює, а $<\Delta\rho^2>=\varphi_1\varphi_2\ (\rho_1 - \rho_2)^2$, ρ_1 , ρ_2 - електронна густина мікрофаз (< > – знак усереднення). Найбільший контраст електронної густини $\Delta\rho$ між жорсткими і гнучкими доменами, а відповідно і відносний рівень гетерогенності структури мають зразки ІПУ/ПО, у випадку ІПУ/ПО/Кс рівень гетерогенності стає значно вищим (табл. 2)

Таким чином, проведеними дослідженнями показано, що створені іономерні поліуретани мають, з однієї сторони, аморфну структуру, а з іншої сторони – мікрофазову структуру (жорсткі та гнучкі домени). Встановлено, що у випадку використання рицинової олії у складі гнучколанцюгових блоків ІПУ – жорскі і гнучкі домени неупорядковано розміщені у просторі (об'ємі ІПУ), тоді як у випадку використання пальмової олії – обидва типи мікрофаз (жорсткі і гнучкі домени) мають періодичний характер розміщення у об'ємі поліуретанових іономернів та більш високий рівень гетерогенності структури.

1. Т.В. Травінська, О.М. Брикова, Ю.В. Савельєв Іономерні поліуретани на основі рослинних олій: отримання та властивості // Полімерний журнал. - 2017.- Т39, №1. – С. 55-61
2. Штомпель В.І., Сиротін С.С. Особливості структури інтерполімерних комплексів на основі аміновмісного поліуретану і поліакрилової кислоти // Тези доп. X Укр. конф. з високомолек. сполук, 12-14 жовтня 2004, Київ. – С. 260.
3. Гинье А. Рентгенография кристаллов. Теория и практика: Пер. с франц. – 1961. – 604 с.
4. Ruland W. Small-angle scattering of two-phase systems: Determination and significance of systematic deviations from Porod's law //J. Appl. Cryst. –1971. –Vol.4, N1. – P.70-73.
5. Perret R., Ruland W. Eine verbesserte Auswertungsmethode für die Röntgen-kleinewinkelstreuung von Hochpolymeren //Kolloid Z. – Z. Polymere. –1971. – B.247, N1-2. – S.835-843.
6. Porod G. General theory //Small-angle x-ray scattering /Ed. by O.Glatter, O. Kratky. –London: Acad. Press, 1982. – P.17-51.

СИНТЕЗ ТА ВЛАСТИВОСТІ КРЕМНІЙОРГАНІЧНИХ БЛОККОПОЛІМЕРІВ, ОДЕРЖАНИХ НА ОСНОВІ ОЛІГОМЕРНИХ ФОТОІНІЦІАТОРІВ

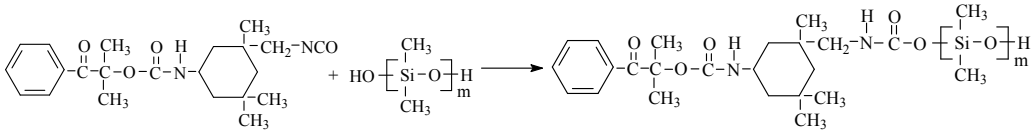
Н.А. Бусько, В.К. Грищенко, А.В. Баранцова, Н.В. Гудзенко, Я.В. Кочетова

[1]Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
Харківське шосе, 48, 02160, Київ, Україна
natbusko@gmail.com

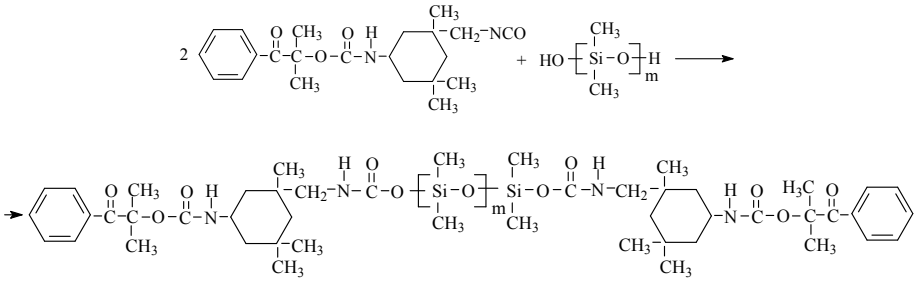
Розроблено методи синтезу олігомерних фотоініціаторів (ОФІ) на основі кремнійорганічних олігомерів та фотоініціатору з ізоціанатною групою (ДРІФ).

Фотоініціатор ДРІФ з ізоціанатною групою одержували при взаємодії 2-гідрокси-2-метил-фенил-пропан-1-ону (даракур 1173, ДР-1173) з аліфатичним ізофорондіізоціанатом. Реакцію проводили за кімнатної температури протягом 5 годин. Процес реакції контролювали методом ІЧ-спектроскопії та титрометричним методом (% NCO груп - 12,5, теоретичний % NCO груп -11,73).

На основі синтезованого мономерного фотоініціатору ДРІФ розроблено методи синтезу олігомерних фотоініціаторів з кінцевою ізоціанатною групою та дигідрокси(полідиметилсилоксану) (ПДМС, НД-8) за двох мольних співвідношеннях. За мольного співвідношення ПДМС:ДРІФ = 1:1 одержано олігомерний ініціатор ПДМС-ДРІФ 1/1 за наступною схемою:



За мольного співвідношення ПДМС:ДРІФ=1:2 одержано олігомерний ініціатор ПДМС-ДРІФ 1/2 за наступною схемою:



Реакції проводили за кімнатної температури при постійному перемішуванні. Контроль за проходженням реакції здійснювали за допомогою ІЧ-спектроскопії спостерігаючи за зникненням смуги поглинання валентних коливань –NCO груп. Вихід олігомерних фотоіцніціаторів кількісний. Отримані ОФІ являють собою в'язкі речовині.

Методом ІЧ-спектроскопії досліджено процес реакції утворення олігомерних фотоініціаторів ПДМС -ДРІФ 1/1 та ПДМС-ДРІФ 1/2 та їх будову (рис. 1, 2). Дослідження проводили на інфрачервоному спектрометрі з перетворенням Фур'є "Тензор-37" (FT-IR-Spectrometer "Tensor-37").

Оскільки у ІФДІ дві різні за реакційною здатністю NCO групи, на першому етапі при утворенні ініціатора ДРІФ реагують вторинні NCO, оскільки ми не використовували каталізатор, а на етапі утворення ОФІ починають реагувати первинні NCO, реакційна здатність яких значно менша. Тому реакція взаємодії ізоціанатних груп ІФДІ та гідроксильних груп ПДМС відбувається повільно протягом 47-50 годин.

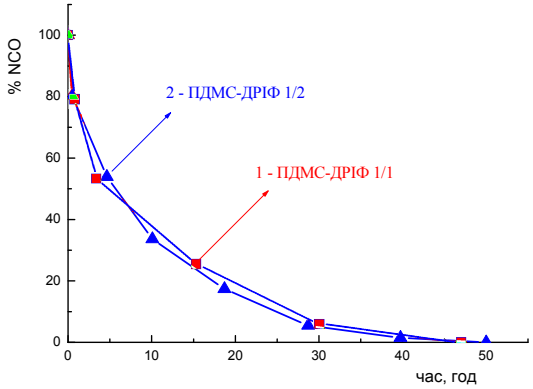


Рисунок 1 – Зміна концентрації ізоціанатних груп в процесі утворення олігомерних фотоініціаторів ПДМС-ДРІФ: 1 – ПДМС-ДРІФ 1/1, 2 - ПДМС-ДРІФ ½.

Проходження реакції між гідроксильними групами ПДМС та ізоціанатними групами ДРІФ при утворенні олігомерних ініціаторів ПДМС-ДРІФ 1/1 та ПДМС-ДРІФ 1/2 (рис. 2, кр. 3, 4) підтверджується зникненням смуги поглинання ізоціанатних груп при 2262 см$^{-1}$ та перерозподілом в області (3000-3500) см$^{-1}$ в результаті зникнення валентних коливань гідроксильних груп ПДМС з максимумом 3305 см$^{-1}$ та утворення смуги валентних коливань NH зв'язків уретанового угрупування з максимумом 3359 см$^{-1}$. Слід відмітити, що оскільки в ДРІФ 1/1 залишаються ОН групи їх смуга повністю не зникає і в спектрі (рис. 2, кр. 3) прописується плечем до смуги NH зв'язків. В результаті утворення уретанового угрупування спостерігаються зміни в області (1600-1800) см$^{-1}$ поглинання зв'язків С=О. Залишаються незмінними інтенсивності смуги поглинання С=О зв'язків уретанового угрупування з максимумом 1718 см$^{-1}$ та смуги поглинання С=О зв'язків з максимумом 1682 см$^{-1}$, які присутні у ДРІФ (рис. 2.3). В результаті утворення нових уретанових груп суттєво збільшується інтенсивність смуги поглинання зв'язків С=О [–NH-C(=O)-] з максимумом 1703 см$^{-1}$ та утворюється нова смуга поглинань зв'язків С=О [-C(=O)-N(R')-] з максимумом 1640 см$^{-1}$. В області деформаційних коливань NH (1530 – 1600) см$^{-1}$ смуга з максимумом 1523 см$^{-1}$, яка була у ДРІФ, не змінюється та прописується плечем до нової смуги, що утворилася, з максимумом 1560 см$^{-1}$. Інтенсивність смуг -С=О та –NH в спектрі ПДМС -ДРІФ 1/2 (рис. 2, кр. 4) більші ніж у спектрі ПДМС -ДРІФ 1/1 (рис. 2, кр. 3). Незмінними залишаються смуги поглинання деформаційних коливань СН зв'язків кремнійорганічного блоку з максимумами 1260 см$^{-1}$ і 802 см$^{-1}$ та смуги поглинання валентних коливань Si-O-Si зв'язків з максимумами 1094 см$^{-1}$ та 1024 см$^{-1}$.

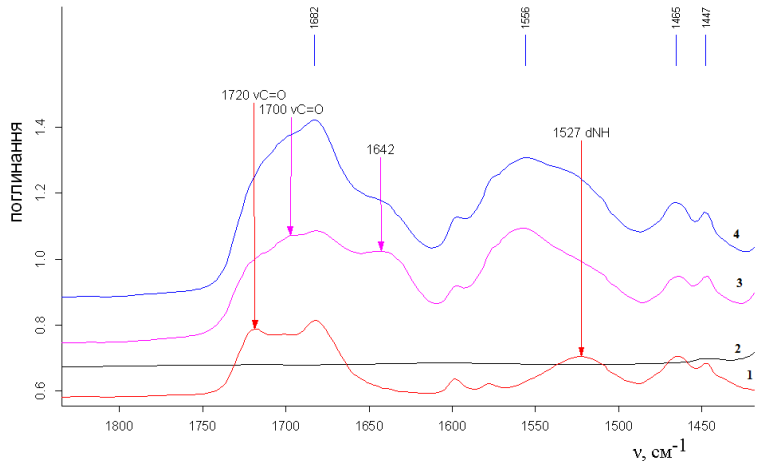
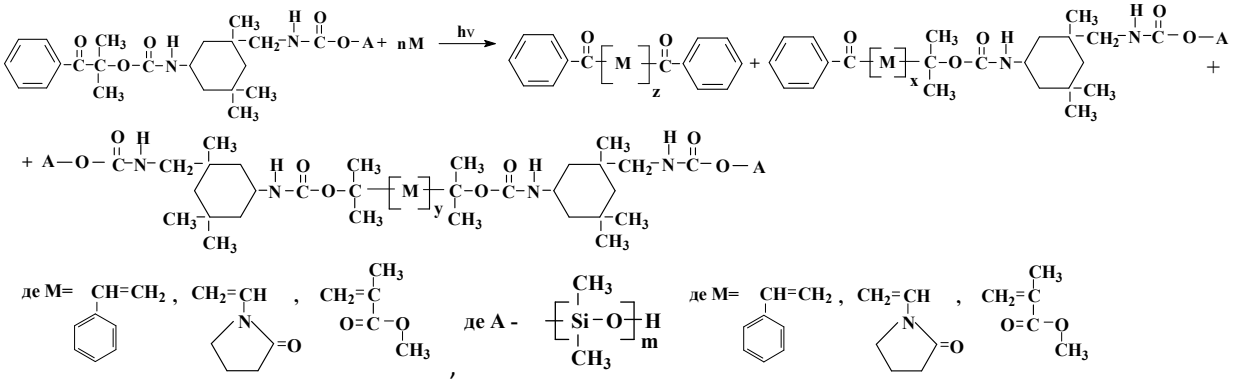


Рисунок 2 – Фрагмент ІЧ спектрів в області поглинання NH та С=О: 1 – мономерний фотоініціатор ДРІФ, 2 – ПДМС (НД-8), 3 – ОФІ ПДМС -ДРІФ 1/1, 4 - ОФІ ПДМС-ДРІФ 1/2.

На основі олігомерного фотоініціатору (ОФІ) ПДМС-ДРІФ 1/1 та мономерів різної хімічної природи (стирол, вінілпірролідон, метилметакрилат) методом фотоініційованої полімеризації було синтезовано блоккополімери при мольних співвідношеннях ОФІ/мономер=1/100. Фотоініційовану полімеризацію проводили за наступних умов: в скляних ампулах/пробірках (l=0.01 м), в термостаті за 25^{o}С, на відстані від лампи h=0.2 м. Джерелом випромінювання при синтезі олігомерів служила ртутна лампа високого тиску ДРТ-1000. Потужність випромінювання 8 Вт/м^2. Синтез блоккополімерів на основі ОФІ ПДМС -ДРІФ 1:1 проводили за наступною схемою:



Досліджено будову одержаних БКП методом ІЧ-спектроскопії

Методом термогравіметрії (ТГ) досліджено термостабільність синтезованих БКП ПДМС-ММА, Ст, ВП тобто встановлена зміна маси зразків в залежності від температури (таблиця 1, рис. 3). Блоксополімери БКП ПДМС-ММА та БКП ПДМС-Ст характеризуються трьома стадіями втрати маси. Блоксополімер з блоком ВП починає поступово втрачати масу але основна втрата маси (розклад молекул) починається при температурі вище 400°С. Найнижчу температуру втрати маси мають БКП стиролу, але і він починає втрачати масу при температурі вище 100°С. Всі значення максимальної втрати маси, тобто найбільш різке розкладання молекул, вищі ніж 300°С, що важливо для подальшого використання цих речовин.

Таблиця 1

Експериментальні параметри кривих ТГА синтезованих БКП ПДМС

Зразки БКП	T_{max1} швидкості втрати маси, °С	Втрата маси при T_{max1}, %	T_{max2} швидкості втрати маси, °С	Втрата маси при T_{max2}, %	T_{max3} швидкості втрати маси, °С	Втрата маси при T_{max3}, %	Втрата маси за 600°С, %
БКП ПДМС-ММА	275 (234-308)	7,97	376 (334-406)	52,12	458 (436-483)	70,59	84,57
БКП ПДМС-Ст	167 (127-207)	1,94	301 (232-432)	23,25	357 (232-432)	72,4	97,82
БКП ПДМС-ВП	100	7,93	443 (431-448)	71,4	470 Розкл-ся		

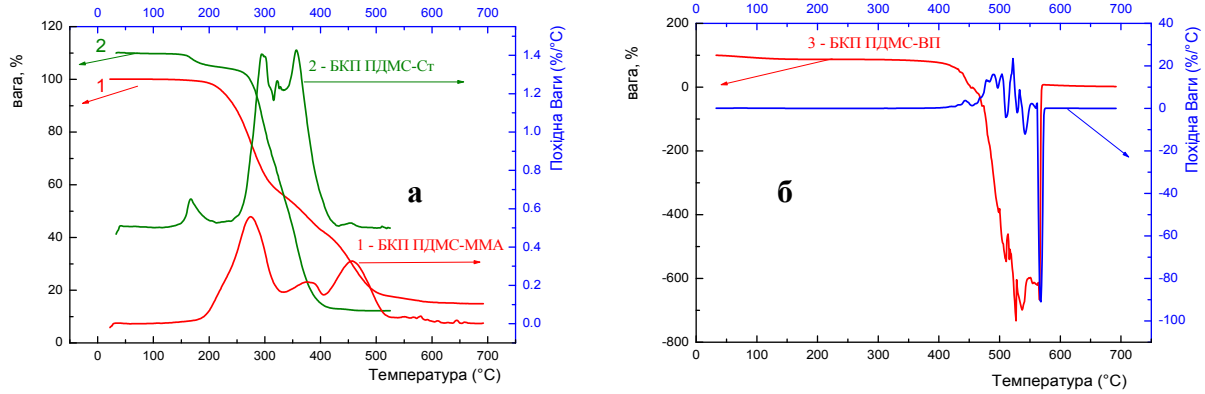


Рисунок 3 - Температурні залежності зміни маси БКП та відповідні їм похідні криві:а) 1 - БКП ПДМС-ММА, 2 – БКП ПДМС-Ст. Кр. 2 зміни ваги зміщена відносно осі ординат на 10 %, а похідна крива на 0,5 %/°С; б) 3 - БКП ПДМС-ВП.

Проведено дослідження теплофізичних характеристик синтезованих блоксополімерів БКП ПДМС та БКП ДАПДЕС методом диференціальної скануючої калориметрії (ДСК). Теплоємність зразків вимірювали на калориметрі Q2000 („TA Instruments", США) у температурному інтервалі (мінус 90 – 200) °С, в атмосфері повітря, маса зразків становила близько (7-9) мг, швидкість нагріву 10 °С/хв. Температуру склування T_c, зразків визначали на напіввисоті відповідних стрибків теплоємності. Показано, що тільки ПДМС-ММА має температуру склування. При цьому при другому прогріві перша температура склування зменшується на 50°С. Можливо після першого прогріву утворюється більш щільне та структуроване пакування. При другому прогріві з'являється другий невеликий стрибок склування, який відповідає мікрофазі ММА, яка має температуру ~ 100°С. Якщо в БКП ПДМС-ММА є невеликий перехід склування мікрофази ММА, то для ПДМС-Ст переходу склування для стиролу немає. Це може бути пов'язане з тим, що утворюється невеликі блоки які не виділяються в окрему фазу.

Таким чином, в результаті проведеної роботи розроблено методи синтезу кремнійорганічних олігомерних фотоініціаторів та досліджено їхню будову. На основі отриманих олігомерних фотоініціаторів та мономерів різної хімічної природи (стирол, вінілпірролідон, метилметакрилат) методом фотоініційованої полімеризації було синтезовано блоксополімери при різних мольних співвідношеннях. Досліджено будову одержаних БКП методом ІЧ-спектроскопії та проведено їх фізико-хімічні дослідження методами ТГА та ДСК.

EXPLOITATION PROPERTIES OF THIN POLYMER FILMS FOR DIFFERENT NLO APPLICATIONS

A.A. Voronkin[1], D.O. Mishurov[1,2]

[1]National Technical University «Kharkiv Polytechnic Institute»
Kyrpychova str., 2, 61002, Kharkiv, Ukraine
andriivoronkin@gmail.com
[2]Institute of Chemistry at V.N. Karazin Kharkiv National University
Svoboda sqr., 4, 61022, Kharkiv, Ukraine

Exploitation properties of polymer materials with nonlinear optical (NLO) activity characterize the possibility of their effective using under certain conditions and allow assessing the conformity degree of their characteristics with the exploitation requirements. The disparity between certain exploitation properties and application conditions can significantly decrease the terms using of these materials or even lead inability to use them [1]. In our opinion, among the factors that may to influence on polymer films that are used as active laser media are their adhesion to substrate and resistance to different microorganisms that can be found in enclosed laboratories.

Therefore, the purpose of this work is the investigation the adhesion and the fungistatic properties of thin polymer films based on an epoxy polymer (EP) doped of flavanol type chromophores such as 3,5,7,3',4'-pentahydroxyflavone (quercetin, Q) and 3,5,7,3',4'-pentahydroxiflavone-8-sulfonic acid (sulfoquercetin, SQ). The latter substance was obtained by chemical modification of the initial quercetin [2].

The adhesion of the doped polymer films to the glass substrate was determined by the method of cross-cut test according to ISO 2409 [3]. Fungistatic properties of doped polymer films with a chromophore concentration of 30 wt. % and 50 wt. % were determined by GOST 9.049-91 (method 3) [4]. The choice of such chromophore concentrations in the investigated films is because these samples have the highest NLO activity. Control samples (glass substrate with a non-doped epoxy films) to compare the effect of micromycetes on polymer films were used.

Figure 1 shows microphotographs of polymer films with a concentration of quercetin 30 wt. % on a glass substrate before and after an adhesion test. The result is similar to films with the concentration of quercetin 50 wt. % and for films doped with SQ. According to the scale of this test method, all samples showed the result - 0 points.

This phenomenon can be explained by the following. Firstly, it is known that the epoxy polymer has a high degree of adhesion to the glass due to the presence in its composition of free hydroxyl groups. Secondly, the epoxy matrix is doped with chromophores, which also have free hydroxyl groups in their composition, which in turn can promote to increasing the adhesion of the doped polymer films to the substrate. In addition, it should be noted that on the micrographs (Fig. 1) it could be seen microdefects on the glass substrate, which also promote to increasing the adhesion strength of the films under investigation. Consequently, given all of the above, we can conclude that the adhesion of the investigation samples is due to the chemical interaction between free hydroxyl groups, both the polymer matrix and the dopant,

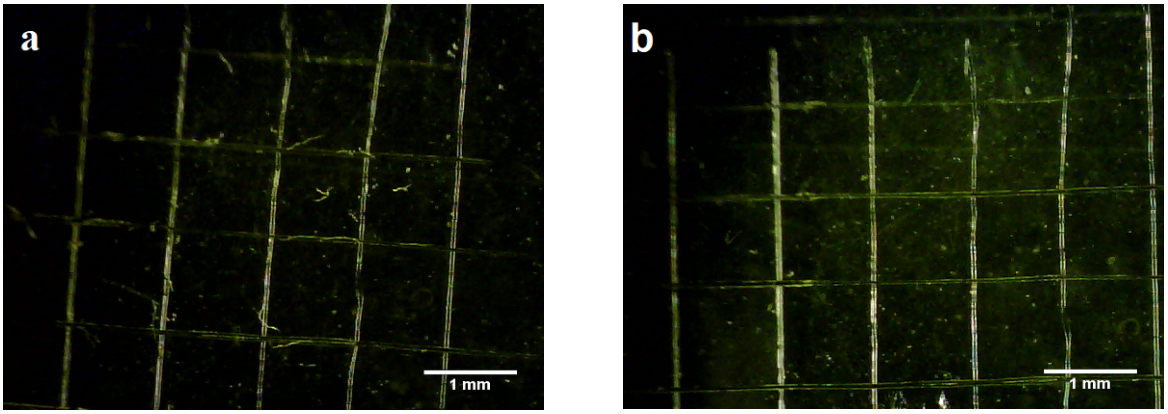


Figure 1 – Microphotographs of polymer film with dopant concentration 30 wt. %: a) before test; b) after test (100× magnification).

with the free hydroxyl groups on the substrate surface. In addition, adhesion is due to so-called "mechanical locks" that formed between the doped polymer films and the substrate due to the presence of microdefects on the substrate surface.

Figure 2 and Figure 3 shows photographs of films samples after influence mold fungi of the genus *Aspergillus Niger* (A), *Penicillium Chrysogenum* (P) after 28 days at dopant concentration 30 wt.% and 50 wt.%.

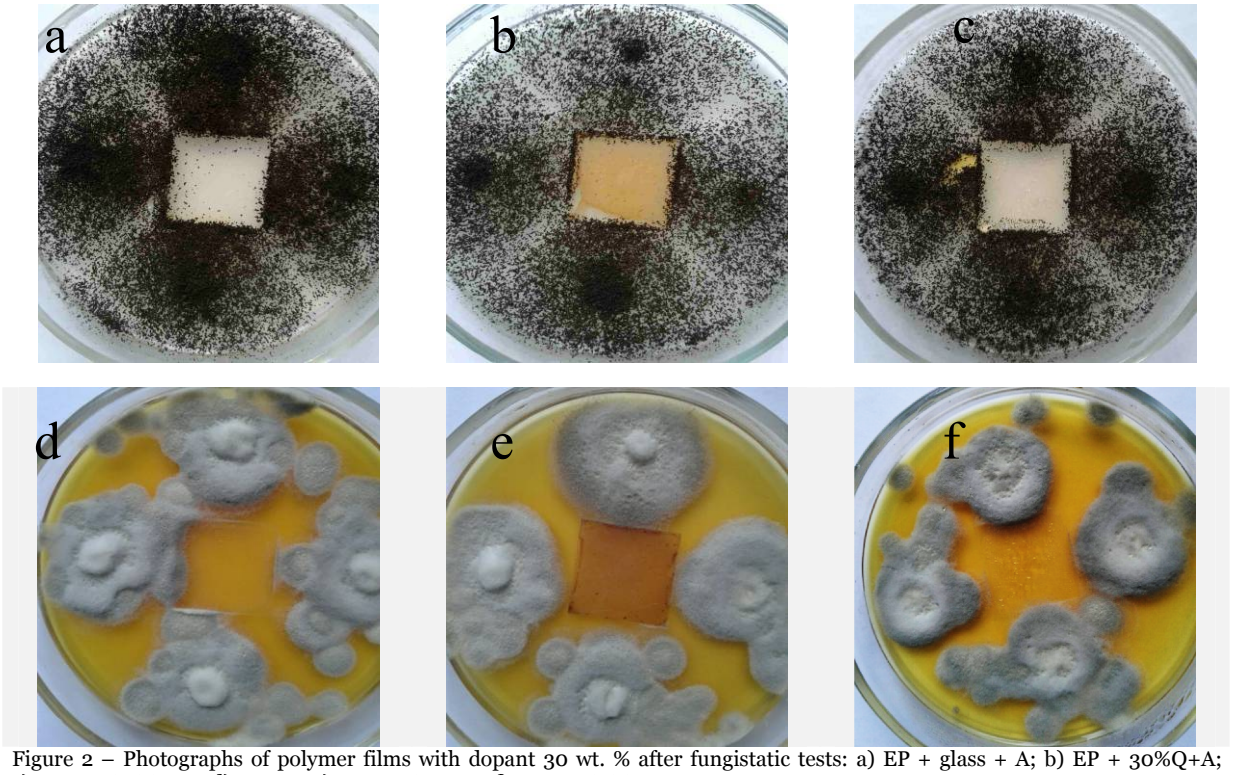


Figure 2 – Photographs of polymer films with dopant 30 wt. % after fungistatic tests: a) EP + glass + A; b) EP + 30%Q+A; c) EP + 30% SQ + A; d) EP + P; e) EP + 30%Q + P; f) EP + 30%SQ + P;

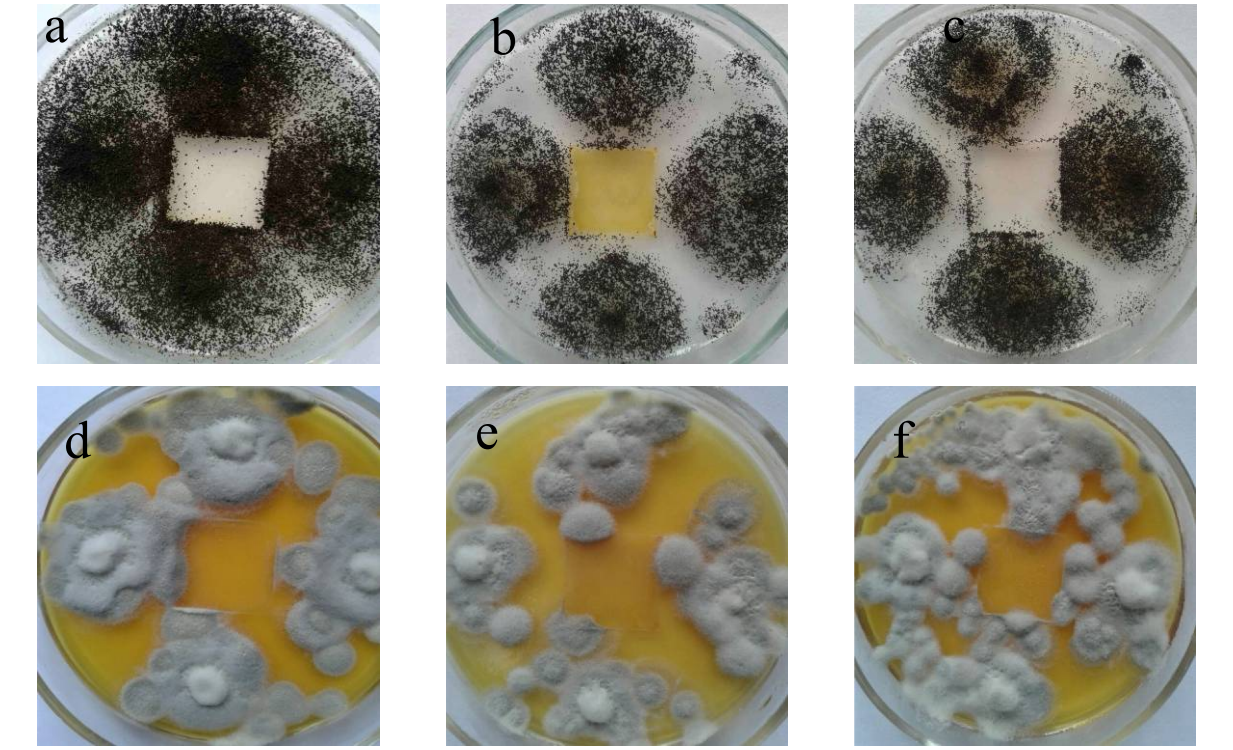


Figure 3 – Photographs of polymer films with dopant 50 wt. % after fungistatic tests: a) EP + A; b) EP + 50%Q+A; c) EP + 50% SQ + A; d) EP + P; e) EP + 50%Q + P; f) EP + 50%SQ + P;

Well-known that the chemical structure of chromophores that are using as a dopant are polyphenols [5]. Therefore, it can be predicted that these compounds can provide high resistance to the effects of different micromycetes of investigated polymer films. Choose of such mold fungi as *Aspergillus Niger* and *Penicillium Chrysogenum* because this micromycetes are meeting widely in enclosed laboratories.

As can be seen from Figure 2 and Figure 3, on comparative samples (epoxy film + glass) there is an growing of mycelium on sample surface (about 30 wt.%) both of mold fungi *Aspergillus Niger* and *Penicillium Chrysogenum* (Fig. 2 a,d and Fig 3 a,d) at different dopant concentrations. On all other samples, the mycelium grows on the edges of the samples, but there is no further excrescence of the mycelium. The weight loss, which was measured as the difference between the weight before and after the test, was equal 1%. This fact indicates that the growth of mycelium occurs only on the surfaces of the films, without the destruction of samples. All this suggests that these polymer films have high fungistatic properties.

Thus, on the investigation of exploitation properties of the doped polymer films with quercetin and sulfoquercetin, it was determined that all samples have high adhesion to the glass substrate and they have high fungistatic properties, which allows the effective using these films in different NLO applications in photonics and optoelectronics during for a long time.

1. Spectral, NLO, fluorescence, and biological activity of knoevenagel condensate of β-diketone ligands and their metal(ii) complexes. / S.Sumathi, C. Anitha, P. Tharmaraj, C. Sheela. // International Journal of Inorganic Chemistry. – 2011. – №2011. – P. 1-8.
2. NLO materials based on the epoxy matrix of doped 3,5,7,3’,4’ -pentahydroxiflavone-8-sulfonic acid / A.Voronkin, D. Mishurov, A. Roshal, S. Bohatyrenko. // Polymer journal. – 2017. – №4. – P. 232-240. [in Ukraine].
3. ISO 2409: 1992. Paints and varnishes. Cross-cut test. – 1992. – P. 1-8.
4. GOST 9.049-91. Polymer materials and their components. Methods of laboratory tests for mould resistance – 1992. – P. 1-8. [in Russian].
5. The Photodegradation of Quercetin: Relation to Oxidation / S.Dall’Acqua, G. Miolo, G. Innocenti, S. Caffieri. // Molecules. – 2012. – №8. – P. 8898-8907.

ОЛИГО- И ПОЛИЭФИРГУАНИДИНИЙХЛОРИД С ФУНГИЦИДНЫМИ СВОЙСТВАМИ

М.Я. Вортман[1], А.И. Чуенко[2], В.Н. Лемешко[1]

[1]Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины
Харьковское шоссе, 48, 02160, Киев, Украина
vmar1962@ i.ua
[2]Институт микробиологии и вирусологии НАН Украины им. Д.К.Заболотного
ул.академика Заболотного 154 , 03680, Киев, Украина

Поражение помещений микроскопическими грибами является одной из проблем антропогенной экологии. Негативный эффект развития микромицетов в квартирах и офисах заключается не только в потере эстетического вида поврежденного имущества, но и в опасности для здоровья и жизни людей. Известно, что большинство грибов являются возбудителями аллергических и инфекционных заболеваний и продуцентами микотоксинов. Одним из способов борьбы с микроскопическими грибами является использование фунгицидов. Однако решение данной проблемы остается актуальной потому, что ни одно существующее фунгицидное средство, не является универсальным; поскольку не всегда проявляет широкий спектр действия, вредно для здоровья и имеет высокую себестоимость.

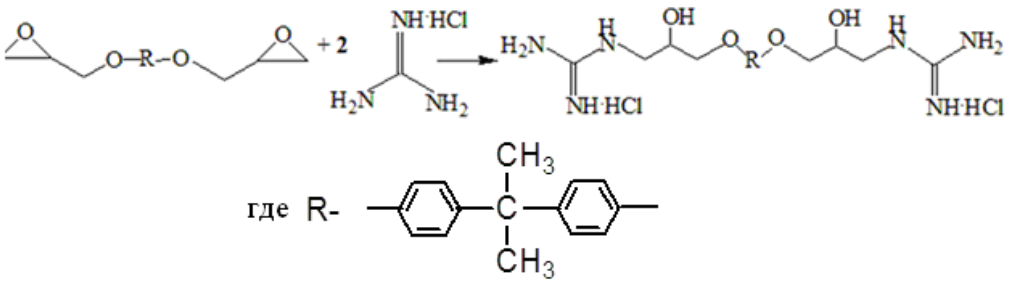
В последнее время большое внимание уделяется работам по синтезу фунгицидов на основе производных гуанидина как сильного основания /1,2/.

В литературе известно использование полигуанидинов как фунгицидных веществ, полученных высокотемпературной конденсацией диаминов с гуанидинийхлоридом. Именно наличие алифатического окружения позволяет сберечь в основном все функции, которые присущи гуанидину, поскольку в данном случае сохраняется его высокая основность /3-5/. Например, введение таких соединений в резино-технические изделия в процентных концентрациях 0,5-1,5% приводит к задержке роста микроскопических грибов на их поверхности в два-три раза. Но способ получения этих полимеров достаточно трудоемкий / высокотемпературный, и полученные полимеры достаточно дорогие. Поэтому актуальной проблемой является поиск новых фунгицидов, полученных простым способом, с низкой токсичностью и дешевых по стоимости.

В этой связи представлялось целесообразным синтезировать новый тип гуанидинийсодержащего олигоэфира и полимера на его основе используя реакцию гуанидина с оксиранами и исследовать фунгицидные свойства полученных соединений.

В настоящей работе синтезированы гуанидинийсодержащий олигоэфир и полимер на его основе, которые обладают фунгицидной активностью по отношению к микроскопическим грибам и проведена сравнительная оценка их фунгицидной активности.

Гуанидинийсодержащий олигомер (ГО) получали на основе ароматического эпоксидного олигомера DER-331 и гуанидинийхлорида



Реакцию проводили 2-3 часа при 50-60°С в этаноле при мольном соотношении компонентов олигоэпоксид : гуанидинийхлорид 1:2. Контроль за окончанием реакции проводили методом ИК спектроскопии по исчезновению полос поглощения эпоксидных групп 920 см $^{-1}$

Методом гель проникающей хроматографии показано, что M_n олигомера в солевой форме близка к теоретическому значению и составляет 516 г/моль, а M_w - 546 г/моль. Значение M_w / M_n составляет 1,06. что свидетельствует об узком ММР полученного олигомера.

ИК-спектроскопия 3200-3550 см$^{-1}$- ОН и NH группы, 2869 см$^{-1}$, 2926 см$^{-1}$, 2964 см$^{-1}$ СН, -CH_2 и -CH_3 –группы, 1460 см$^{-1}$ -С = N, 1450-1650 см$^{-1}$ - С = С связей бензольного

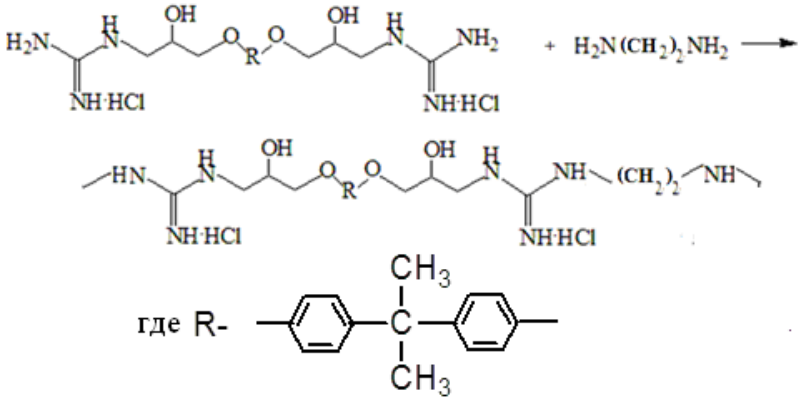
кольца, 1100-1300 см$^{-1}$ C-O-C связей эфирных групп.

^{1}H ЯМР (т 3H, -CH_3), 2.73 м.д. -NH (NH-CH_2) 2.58 м.д. -CH_2 (CH_2CHOH), 3.58 м.д. -OH (CH-OH), 3.96 м.д. -CH (CH-OH), 6.8 м.д. 7.2 м.д. -CH ароматического бензольного кольца, 8.4 м.д. та 8.6 м.д. -NH (NH_2.

В ^{13}C ЯМР: 30.9 м.д. (-CH_3), 42.2 м.д. (-C(CH_3)$_2$, -CH(NH- CH_2CHOH)), 68.8 м.д. (-CH(CHOH)), 73.5 м.д. (-CH_2(O-CH_2CHOH)), 114.9 м.д. та 127.1 м.д. (-CH ароматичного кольца) та 156 м.д. (-CH-O ароматического кольца), 160 м.д. (-C= N).

Полиэфиргуанидинийгидрохлорид на основе гуанидинийсодержащего олигомера получали в две стадии. На первой – получали гуанидинийсодержащий олигомер вышеописанным способом. На второй стадии на основе полученного олигомера по реакции с этилендиамином при мольном соотношении компонентов 1: 1 получали полиэфиргуанидинийхлорид.

Для получения полиэфиргуанидинийхлорида смесь гуанидинийсодержащего олигомера и этилендиамина последовательно нагревают и перемешивают при 100^{o}C, (130-140)^{o}C и 180^{o}C с выдержкой в течение 4 часов при каждой температуре. После охлаждения реакционной смеси получают аморфный стеклообразный полимер. Для очистки продукта от исходных реагентов его переосаждают добавлением к его водному раствору раствор хлорида натрия. Характеристическая вязкость в 0.1 н водном растворе NaCl при 25^{o}C, составляет 0.065 дл/г. Строение полученного полиэфиргуанидинийгидрохлорида подтверждается ^{1}H ЯМР и ИК-спектрами.



ИК-спектроскопия 3200-3550 см$^{-1}$- OH и NH группы, 2869 см$^{-1}$, 2926 см$^{-1}$, 2964 см$^{-1}$ CH, -CH_2 и -CH_3 –группы, 1460 см$^{-1}$ -C = N, 1450-1650 см$^{-1}$ C = C связей бензольного кольца, 1100-1300 см$^{-1}$ C-O-C связей эфирных групп.

^{1}H ЯМР (400 мГц, ДМСО-D_6): δ = 1.32 (м, 4H, CH_2), 1.57 (м, 4H, NCH_2CH_2), 2.74-3.72 (м, 24H, NCH_2, OCH_2, CH, OH), 7.1-8.1 (м, 4H, NH).

Исследование термической активности полиэфиргуанидинийхлорида показало, что температура начала разложения - 287^{o}C, 10% потеря массы - 315^{o}C, 20% потеря массы - 335^{o}C, что свидетельствует о высоком температурном интервале эксплуатации полимера.

Исследование фунгицидной активности проводили стандартным диско-диффузным методом по отношению к микроскопическим грибам, результаты приведены в таблице 1.

Объекты исследования - микроскопические грибы, выделенные из помещений г.Киева, подвергшихся микологическому поражению: Aspergillus versicolor, Acremoneum humicola, Acremoneum roseum, Cladosporium sphaerospermum Paecilomyces lilacinus Scopulariopsis candida.

Учет результатов проводили на 7 и 14 сутки эксперимента. Полученные данные приведены в таблице 1.

Таблица 1

Фунгицидная активность гуанидиийсодержащего олигомера и полиэфиргуанидинийхлорида на его основе

№ п/п	Вид микромицета	Состав и концентрация раствора	
		Полиэфиргуа-нидинийхлорид 1%	ГО, 1%
Зона задержки роста грибов, мм			
7 сутки			
1	Aspergillus versicolor	9,55±1,16	14,42±1,24
2	Acremoneum humicola	9,67±0,50	10,94±1,13
3	Acremoneum roseum	7,00±0,87	12,78±0,87
4	Cladosporium sphaerospermum	8,00±0,00	10,94±1,13
5	Paecilomyces lilacinus	8,00±0,00	14,56±1,24
6	Scopulariopsis candida	7,56±2,00	15,42±1,96
14 сутки			
7	Aspergillus versicolor	8,89±1,05	13,33±1,37
8	Acremoneum humicola	5,50±0,55	9,44±0,73
9	Acremoneum roseum	12,72±0,67	9,67±0,50
10	Cladosporium sphaerospermum	3,00±0,00	13,50±0,95
11	Paecilomyces lilacinus	2,11±0,33	13,61±1,02
12	Scopulariopsis candida	8,89±1,05	13,33±2,18

Из приведенных данных видно, что только по отношению к грибу Acremoneum humicola фунгицидная активность олигомера и полимера на его основе практически одинакова, для других видов грибов она в 1,5 раза меньше по сравнению с ГО. Гуанидинийсодержащий олигоэфир проявляет более высокую фунгицидную активность по сравнению с полиэфиргуанидинийхлоридом, полученным на его основе, что объясняется наличием дополнительно этилендиаминовых звеньев и большей молекулярной массой полимера.

Полученные данные свидетельствуют об избирательности фунгицидного действия растворов на различные виды микроскопических грибов, что может быть связано с различиями в их метаболических процессах и механизмах адаптации.

1. Пат. № 65079. 2011 Застосування гуанідинвмісного аддукту як фунгіцидної речовини / Вортман М.Я., Чуєнко А.І., Лемешко В.М., Клименко Н.С., Шевченко В. В., Жданова Н. М.; опубл. 25.11.2011, Бюл. №22.
2. Деклараційний патент на корисну модель № 114915 Спосіб отримання гуанідинвмісного фунгіцидного засобу / Чуєнко А.І., Письменна Ю.Б., Вортман М.Я., Лемешко В.М., Шевченко В.В
3. Гембицкий П.А., Воинцева И.И. Полигуанидины как дезинфекционные средства и полифункциональные добавки в композиционные материалы 300 С, М.2003
4. Mathurin YK, Koffi-Nevry R, Guéhi ST, Tano K, Oulé MK Antimicrobial activities of polyhexamethylene hydrochloride-based disinfectant against fungi isolated from cocoa beans and reference strains of bacteria. J Food Prot. -2012- V 75, № 6 P:1167-1171.
5. Nurit Beyth, Yael Houri-Haddad Avi Domb² Wahid Khan, and Ronen Hazan Alternative Approach Nano-Antimicrobial Materials Evidence-Based Complementary and Alternative Medicine V 2015, Article ID 246012, P.1-16

СТРУКТУРА И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭПОКСИДНО-СИЛОКСАНОВЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ

В.С. Гаврилова[1], С.В. Жильцова[2], Е.П. Мамуня[3], Н.В. Бабкина[3], В.В. Давиденко[3], С.Н. Остапюк[3]

[1]Институт сверхтвердых материалов им. В.Н. Бакуля НАН Украины
ул. Автозаводская, 2, 04074, Киев, Украина
vsgavrilova@gmail.com
[2]Донецкий национальный университет имени Васыля Стуса
ул. 600-летия, 21, 21021, Винница, Украина
[3]Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины
Харьковское шоссе, 48, 02160, Киев, Украина

Изучено влияние полисилоксановых частиц (ПСЧ), полученных золь-гель методом, антифрикционных наполнителей и их комбинации с ПСЧ на структуру и физико-механические характеристики эпоксидных композитов.

По данным дифференциальной сканирующей калориметрии наличие ПСЧ приводит к снижению плотности сшивания полимерной матрицы композитов, на что указывает уменьшение температуры стеклования и увеличение величины высокоэластической деформации, а также повышение эффективной молекулярной массы межузловых цепей (по данным термомеханического анализа) и снижение динамического модуля упругости (по данным динамического механического анализа).

Введение в полимерную матрицу графита, который слабо смачивается эпоксидными смолами, в целом незначительно изменяет физико-механические характеристики образованного композита по сравнению с немодифицированным эпоксидным полимером. Структура полученного композита характеризуется наличием макропустот, что сопровождается снижением температур стеклования и высокоэластичности и повышением эффективной молекулярной массы сегмента между соседними узлами в полимерной сетке.

Образцы композита, содержащие модификатор ПСЧ и наполнитель графит, обладают лучшими физико-механическими показателями, что является результатом совместного влияния модификатора и наполнителя на процесс формирования трехмерной сетки полимера в процессе отверждения и, как следствие, на структуру композита. Для полученных образцов с содержанием 1 и 3 % (мас.) ПСЧ наблюдается снижение величин высокоэластической деформации, эффективной молекулярной массы межузлового сегмента; существенно снижается интенсивность α-релаксационного перехода (максимум тангенса механических потерь); прочность и твердость повышаются больше чем в два раза.

Использование вместо графита в качестве наполнителя эпоксидно-полисилоксановых композитов дисульфида молибдена приводит к снижению физико-механических характеристик материала при одинаковой степени наполнения. Замена модификатора ПСЧ в наполненном графитом композите на аэросил приводит к существенному ухудшению изучаемых свойств композита. Это указывает на то, что среди серии полученных образов только для пары ПСЧ–графит наблюдается значительное улучшение физико-механических свойств материала по сравнению с ненаполненным эпоксидным полимером и композитами, в которых ПСЧ и графит использовались по отдельности.

Согласно данным наноиндентирования, при использовании в композитах ПСЧ и графита наблюдается резкое снижение ползучести. Наименьшие значения величины диссипации упругой энергии при максимальной скорости нагружения имеет образец с содержанием 3 % (мас.) ПСЧ и добавкой графита: ползучесть уменьшается практически в два раза. Применение этого композита в качестве антифрикционной твердой смазки позволило поднять контактное давление при холодном пластическом деформировании титановых сплавов до 3,2 ГПа.

ВПЛИВ ОКРЕМИХ ФАКТОРІВ НА РОЗПОДІЛ ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОТРУБОК У КОМПОЗИТАХ НА ОСНОВІ СІТЧАСТИХ ПОЛІУРЕТАНІВ

З.О. Гаголкіна, В.В. Клепко

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
Харківське шосе, 48, 02160, Київ, Україна
gagolkzoya@i.ua

Однією з головних проблем при створенні полімерних композитів з вуглецевими нанотрубками (ВНТ) є висока поверхнева енергія наповнювача, що зумовлює підвищену здатність до агрегації. Саме тому, не дивлячись на широкий спектр методів отримання таких композитів, досі залишається актуальною задача вибору оптимального способу введення нанотрубок в полімер або використання інших можливих засобів для забезпечення найбільш рівномірного розподілу ВНТ.

Ведення багатошарових ВНТ до матриці сітчастих поліуретанів *in situ* має переваги перед іншими способами, зокрема порівняно низькі пороги перколяції та вищу механічну міцність композитів. [1, 2]. Це можна пояснити тим, що формування структури полімеру перешкоджає надмірній агрегації ВНТ та сприяє збільшенню контактів між окремими нанотрубками.

Нами було показано, що при формуванні композитів на основі сітчастих поліуретанів (СПУ) використання каталізаторів реакції уретаноутворення (зокрема ацетилацетонатів перехідних металів) сприяє істотному (до 7 порядків) підвищенню електропровідності композитів у порівнянні з системами сформованими без каталізатора. Це пояснюється рівномірним розподілом наповнювача який не встигає агрегувати до остаточного формування СПУ. Це підтверджується також зростанням міцності, що пов'язане з армуванням поліуретанової матриці [3].

Іншим шляхом для поліпшення розподілу ВНТ в поліуретановій матриці було використання третього компоненту (крім СПУ і ВНТ), який би формував власну структуру в об'ємі полімерної матриці і перешкоджав агрегації нанотрубок. Для цього нами використовувались шаруваті силікати: монтморилоніт (ММТ) і лапоніт. Зокрема, після введення до матриці СПУ як ВНТ так і одного з шаруватих силікатів при збереженні аморфної будови композитів рівень гетерогенності систем істотно зростає. Для всіх досліджуваних композитів спостерігається періодичність у розміщенні областей гетерогенності у просторі. Для СПУ-ММТ встановлено форму і розміри таких областей При додавання монтморилоніту до 0,4 % веде до зростання значень електропровідності систем, за рахунок розпушення нанотрубок. Міцність на розрив таких систем зростає до 10,2 МПа.

Проведені порівняльні дослідження структури композитів на основі СПУ з вуглецевими нанотрубками різної геометрії, з немодифікованою поверхнею та з поверхневими групами [4].

Отже, розробка і використання різних підходів до формування поліуретанових композитів з вуглецевими нанотрубками дозволяє варіювати структуру і властивості композитів, відповідно з вимогами до матеріалу.

1. Електричні та механічні властивості систем на основі сітчастих поліуретанів, модифікованих багатошаровими вуглецевими нанотрубками / З. О. Гаголкіна, Є. В. Лобко, Ю. В. Яковлев, Е. А. Лисенков, В. В. Клепко // Полімерний журнал. - 2015. - Т. 37, № 2. - С. 157-161.
2. Вплив способу синтезу на електричні та механічні властивості композитів сітчастий поліуретан/вуглецеві нанотрубки / Є.В. Лобко, З.О. Гаголкіна, Ю.В. Яковлев, Е.А. Лисенков, В.В. Клепко // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології: Зб. наук. пр. — К.: РВВ ІМФ, 2017. - Т. 15, № 2. - С. 345-354.
3. The effect of catalyst addition on the structure, electrical and mechanical properties of the cross-linked polyurethane/carbon nanotube composites / Yakovlev Yu.V., Gagolkina Z.O., Lobko Eu.V., Khalakhan I., Klepko V.V. // Composites Science and Technology, 2017, V. 144. - P. 208-214.
4. Влияние химического строения и геометрии углеродных нанотрубок на электрические и механические свойства нанокомпозитов на основе сетчатого полиуретана / З.А. Гаголкина, Н.В. Лемеш, Е.В. Лобко, Ю.В. Яковлев, П.Е. Стрижак, В.В. Клепко // Теоретическая и экспериментальная химия, 2016, Т. 52, № 1. – С. 14-18.

СТРУКТУРА КОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ СІТЧАСТИХ ПОЛІУРЕТАНІВ З ВВЕДЕНИМИ *IN SITU* ВУГЛЕЦЕВИМИ НАНОТРУБКАМИ І МОНТМОРИЛОНІТОМ

В.І. Штомпель, З.О. Гаголкіна, В.В. Клепко

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
Харківське шосе, 48, 02160, Київ, Україна
gagolkzoya@i.ua

Відомо, що введення наповнювачів в об'єм аморфної полімерної матриці викликає зміну гетерогенності отриманих композитів. Оцінити ці зміни і отримати найбільш повну інформацію про мікрогетерогенну (мікрофазну) структуру поліуретанів можна за допомогою методу малокутового розсіювання рентгенівських променів (МРРП) [1].

Досліджено структуру композитів на основі сітчастих поліуретанів (СПУ) та двома типами наповнювачів: багатошаровими вуглецевими нанотрубками (ВНТ) та шаруватим силікатом – монтморилонітом (ММТ) Наповнювачі вводили в полімерну матрицю *in situ* в кількості 1 мас. % кожен та синтезували потрійні системи з одночасним введенням до СПУ 1 % мас. обох наповнювачів. ВНТ використовувались як електропровідний компонент систем а ММТ вводили з метою впливу на розподіл нанотрубок в композиті.

Наявність гетерогенної структури в об'ємі матриці СПУ і нанокомпозитів на її основі досліджували методом МРРП з використанням малокутової камери КРМ-1 із колімацією первинного пучка рентгенівських променів за методом Краткі [2]. Геометричні параметри камери задовільняли умови нескінченної висоти колімаційної щілини [3]. Внесення колімаційної поправки (перерахунок на точкову колімацію) виконували за методом Шмідта [4]. Експериментальні дані нормували на величину об'єму зразка, який розсіює рентгенівські промені, на фактор послаблення ним первинного пучка випромінювання.

Дослідження проводили в CuK_α-випромінюванні (довжина хвилі λ=0,154 нм), монохроматизованому Ni-фільтром, при T=20±2 °C.

Із аналізу профілів інтенсивності МРРП променів досліджуваних зразків СПУ і нанокомпозитів на його основі, представлених, в одному випадку, у вигляді залежностей I від q (рис. 1), а в іншому – $s^3\tilde{I}=f(s^3)$, тобто графіків Руланда [5, 6], де $\tilde{I}$ і I – інтенсивність розсіювання при щілинній колімації первинного пучка рентгенівських променів і після внесення колімаційної поправки відповідно, а s і q - пряме і приведене значення хвильового вектора у просторі зворотньої гратки ($s=\lambda^{-1}2\sin\theta$, $q=2\pi s$), витікає, що СПУ має гомогенну структуру, а нанокомпозити на його основі – гетерогенну структуру.

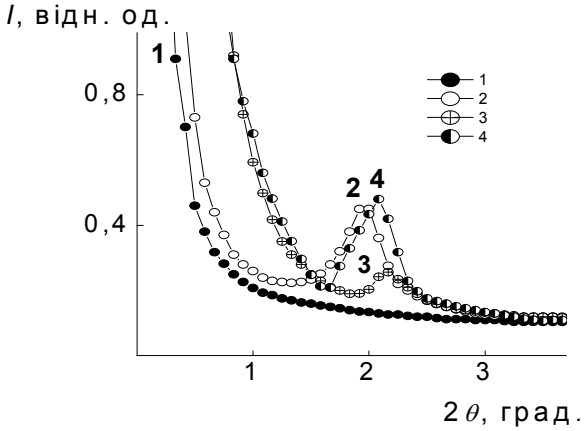


Рис. 1. Профілі інтенсивності малокутового розсіювання рентгенівських променів зразками СПУ-0 (1), СПУ-1%ММТ (2), СПУ-1%ВНТ-1%ММТ (3), СПУ-1%ММТ (4).

Це означає, що в об'ємі СПУ контраст електронної густини $\Delta\rho\approx 0$, а в об'ємі нанокомпозитів $\Delta\rho\neq 0$, тобто вони містять області гетерегенності нанорозмірного типу з різною величиною локальної електронної густини ($\Delta\rho=\rho-\langle\rho\rangle$, де ρ, $\langle\rho\rangle$ – локальне і середнє її значення). Судячи з прояву інтерференціного максимуму на профілях інтенсивності нанокомпозитів області гетерогенності виявляють періодичність при розміщенні в об'ємі зразків. Період чергування однотипних за густиною областей гетерогенності, згідно із рівнянням Брегга [3]:

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

де θ_m – половинне значення кутового положення інтерференційного максимума ($2\theta_m$) на профілі інтенсивності, є залежним від типу нанонаповнювача (табл.).

Таблиця

Параметри гетерогенної структури СПУ і нанокомпозитів на її основі

Системи	$2\theta_m$, град.	d, нм	d_{3D}, нм	l_p, нм
СПУ	–	–	–	–
СПУ-1%ММТ	1,96	4,50	4,73	2,3
СПУ-1%ВНТ	2,17	4,07	4,02	6,4
СПУ-1%ММТ-1%ВНТ	2,08	4,24	4,31	1,8

Оскільки значення параметра d відображають період між областями гетерогенності у просторі зворотної гратки (зворотному просторі), для СПУ і нанокомпозитів на його основі розраховували за функцію кореляції електронної густини $\gamma_{3D}(r)$:

$$\gamma_{3D}(r)=\frac{\int_0^\infty q^2 I(q)\frac{\sin(qr)}{qr}dq}{\int_0^\infty q^2 I(q)dq},$$

За допомогою проведених розрахунків визначали період чергування однотипних областей гетерогенності в реальному просторі (d_{3D}), який описується вектором r. Із положення вершини першого позитивного максимуму (другий та подальші позитивні максимуми мають більш складну інтерпретацію і не підлягають аналізу) на графіках γ_{3D} від r (рис. 2) виявлено, що для зразків нанокомпозитів із 1 мас.% ММТ та суміші 1 мас.% ММТ і 1 мас. % ВНТ значення $d_{3D}>d$, тоді як у випадку 1 мас. % ВНТ величина $d_{3D}\leq d$ (табл.).

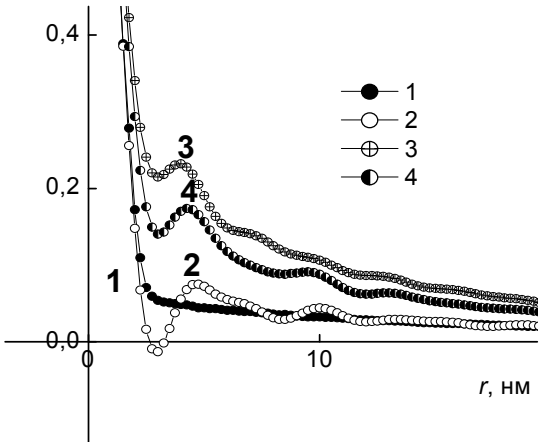


Рис. 2. Криві функцій кореляції електронної густини: СПУ-0 (1); СПУ-1%ММТ (2); СПУ+1%ВНТ (3); СПУ-1%ММТ-1%ВНТ (4).

Для визначення форми і розміру областей гетерогенності з більшою величиною густини, провели аналіз графіків функції розподілу за відстанню $p(r)$, яка визначається як $r^2\gamma_{3D}(r)$ [8]. Із аналізу графіків p від r (рис. 3) виявлено, що лише в об'ємі нанокомпозиту з 1 мас.% ММТ, який має графік γ_{3D} від r з проявом першого негативного максимуму менше нуля (рис. 2, крива 2), області гетерогенності з більшою густиною мають форму сфери [8], діаметр якої становить 2,5 нм, тоді як для двох інших нанокомпозитів визначити форму і розмір областей гетерогенності є неможливим.

В той же час, розмір областей гетерогенності, існуючих в об'ємі нанокомпозитів на основі СПУ, отримали шляхом визначення за методом авторів [5, 6] такого структурного параметра як діапазон гетерогенності ("range of homogeneity" [8]) l_p. Цей структурний параметр пов'язаний із середнім розміром областей гетерогенності ($\langle l_1\rangle$ і $\langle l_2\rangle$) таким співвідношенням [6]:

$$l_p=\varphi_2\langle l_1\rangle=\varphi_1\langle l_2\rangle,$$

де φ_1 і φ_2 – об'ємні частки першої і другої областей гетерогенності в двохфазові системі, тобто $\varphi_1+\varphi_2=1$. Значення параметра l_p (табл.), зокрема для нанокомпозиту з монтморилонітом, практично, співпадає з тим, що отримане в результаті аналізу графіка функції $p(r)$.

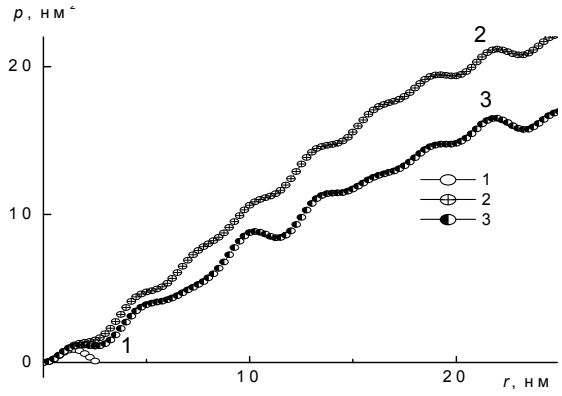


Рис. 3. Графіки функції розподілу за відстанями нанкомпозитів: СПУ-1%ММТ (1); СПУ-1%ВНТ (2); СПУ-1%ММТ%ВНТ (3).

Отже, при введення в СПУ невеликих кількостей монтморилоніту чи вуглецевих нанотрубок або при одночасному введенні цих наповнювачів, відбувається зміна гомогеної структури полімерної матриці на гетерогенну структуру отриманих композитів з періодичним розміщенням у просторі нанорозмірних областей гетерогенності. Появу таких включень можна пояснити термодинамічною несумісністю наповнювача і полімерної матриці. Періодичність розміщення у просторі областей гетерогенності найбільш ймовірно обумовлена сітчастою будовою полімерної матриці. Однорідний розмір характерний областей гетерогенності притаманний лише нанокомпозиту з ММТ, тоді як нанокомпозити з ВНТ та сумішшю ММТ і ВНТ неоднорідний, на що вказує значна інтенсивність в кутовому інтервалі 5′ - 50′.

1. Штомпель В. Структура линейных полиуретанов / В.И. Штомпель, Ю.Ю. Керча. – К.: Наукова думка, 2008. – 247 с.
1. Kratky O., Leopold H. Messung und Unterdruckung der Blendenstreuung am Kolimation-system fur Rontgenkleinwinkeluntersuchungen //Die Macromol. Chem. –1964. –Bond.75. –C.69-74.

2. Kratky O., Pilz I., Schmitz P.J. Absolute intensity measurement of small-angle x-ray scat-tering by means of a standard sample//J. Colloid Interface Sci. –1966. – Vol.21, N1. –P.24-34.
3. Schmidt P.W., Hight R.J. Slit height corrections in small angle x-ray scattering //Acta Cryst. –1960. –V.13. – P.480-483.
4. Ruland W. Small-angle scattering of two-phase systems: Determonation and significance of systematic deviations from Porod's law //J. Appl. Cryst. –1971. –Vol.4, N1. – P.70-73.
5. Perret R., Ruland W. Eine verbesserte Auswertungsmethode fur die Rontgenkleinewinkel-streuung von Hochpolymeren //Kolloid Z. – Z. Polymere. –1971. –B.247. –S.835-843.
6. Гинье А. Рентгенография кристаллов. Теория и практика: Пер. с англ. – М.: Физматгиз, 1961. – 604 с.
7. Glatter O. Date treatment //Small-angle x-ray scattering /Ed. by O.Glatter, O. Kratky. -London: Acad. Press, 1982. –P.119-165.
8. Guinier A., Fourner G. Small-angle scattering of x-rays. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1955.

ИССЛЕДОВАНИЕ ГЕРМЕТИЗИРУЮЩИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ БУТИЛКАУЧУКА

Д.Ю. Гарькавый, В.Л. Авраменко

Национальный технический университет "Харьковский политехнический институт"
ул. Фрунзе, 21, 61002, Харьков, Украина
dengarkavy87@gmail.com

Одним из актуальных вопросов в настоящее время является – создание композитов на основе полимерных материалов. Пластические массы обладают многими ценными физическими и химическими свойствами, а композиционные материалы на основе полимерной матрицы приобретают дополнительные свойства, которые делают материал еще более полезным с точки зрения эксплуатации и, соответственно, привлекательным для потребителя. В композитах отдельные компоненты существенно отличаются по свойствам, а их сочетание даёт определенный положительный эффект.

Герметизирующие композиции на основе высокомолекулярных соединений в настоящее время нашли своё применение практически во всех областях техники и промышленности [1].

Широкий ассортимент герметиков затрудняют их систематизацию и классификацию. Тем не менее, общепринято классифицировать их по следующим признакам [2, 3]:

- отношению к процессу вулканизации: вулканизующиеся (или отверждаемые) и неотверждаемые;
- типу исходного полимера: на основе эластомеров, реакционно-способных олигомеров, термоэластопластов или их смесей;
- состоянию в момент поставки или по выпускной форме: формовые (шнур, лента) и не формовые (в виде текучей или пастообразной массы);
- состоянию в момент эксплуатации или по упругим свойствам: эластичные (или упругие), пластичные, эластопластичные и пластиэластические;
- числу компонентов в условиях поставки: однокомпонентные или многокомпонентные (чаще всего двухкомпонентные);
- температурным условиям вулканизации (или отверждения);
- теплостойкости и стойкости к различным средам;

Все герметизирующие материалы подразделяются на отверждаемые и неотверждаемые [4]. Неотверждаемые герметизирующие материалы представляют собой термопластичные композиции, которые размягчаются при нагревании до определенной температуры и переходят в вязкотекучее состояние. При охлаждении они возвращаются в исходное состояние, независимо от количества циклов – нагревания и охлаждения. Данные герметизирующиеся материалы обладают пластическими и эластическими свойствами в процессе эксплуатации, что даёт возможность применения их для герметизации различных соединений, которые подвержены периодическим смещениям.

Основные требования к герметизирующим материалам: высокая эластичность, прочность, адгезия к материалам конструкции, тепло- и морозостойкость, устойчивость к действию рабочих сред, влаги, света, озона, коррозионная инертность по отношению к поверхностям, контактирующими с герметиками, а в некоторых случаях, электроизоляционные свойства, стойкость к действию ионизирующих излучений, хорошие биоцидные свойства.

Были проведены исследования влияния отдельных компонентов на адгезионно-когезионные свойства герметизирующих композиций.

Для улучшения адгезионных свойств герметизирующих бутилкаучуковых композиций, широко применяют модифицирующие добавки: олигомеры, содержащие полярные функциональные группы (эпоксидные, карбоксильные, гидроксильные) - фенолформальдегидные, эпоксидные и полиэфирные смолы, а также, такие соединения как канифоль и ее эфиры.

Следует отметить, что характер разрушения адгезионного соединения в системе «субстрат - смесь - субстрат» определяется двумя факторами: прочностью связи на границе раздела (адгезионной прочностью) и прочностью самого адгезива (когезионной прочностью). От соотношения этих двух факторов в каждом конкретном случае и зависит характер разрушения: адгезионный или когезионный.

Основой для создания герметизирующих материалов является полимерная матрица, от которой зависят адгезионные и когезионные свойства композиции [5]. Было изучено влияние сополимера этилена с винилацетатом (ЭВА) марки VS430 (Корея) и полиэтилена низкой плотности на основные свойства композиций.

Когезионная прочность композиций с повышением содержания полиолефинов, увеличивается. Введение ПЭНД более 25 мас. ч приводит к большему повышению прочности композиций, чем введение таких же количеств ЭВА, что связано с разницей в когезионной прочности самих полиолефинов. Ввод ПЭНД незначительно сказывается на повышении адгезии бутилкаучуковых композиций к алюминию. Введение ЭВА, наоборот, позволяет существенно увеличить адгезию. Высокие адгезионные свойства композиций обусловлены наличием в составе ЭВА полярных карбонильных групп.

Большинство производителей для производства невысыхающих герметиков используют наполнители – в основном это технический углерод, для усиления прочностных свойств, так как неотверждаемые композиции по сравнению с отверждаемыми имеют невысокую когезионную прочность.

Было изучено влияние технического углерода N550 и мелкодисперсного талька.

Зависимость прочности композиций от содержания техуглерода носит экстремальный характер. С увеличением дисперсности наполнителя когезионная прочность увеличивается. Также при увеличении содержания техуглерода в композиции наблюдается зависимость: когезионная прочность увеличивается, а адгезионная – снижается [6].

Введение минерального наполнителя – микроталька, не приводит к значительным повышениям когезионной прочности композиции.

Было установлено, что оптимальным наполнителем для обеспечения технологичности невысыхающих герметиков и хороших показателей по адгезионно-когезионным свойствам является техуглерод N550, а для создания высоконаполненных композиций (содержания наполнителя до 60%) допускается мелкодисперсный тальк, который практически не ухудшает их адгезионно-когезионную прочность.

Одним из основных компонентов в герметизирующих композициях являются пластификаторы, которые используются для повышения адгезионных свойств и эластичности герметиков.

Для исследований были выбраны следующие пластификаторы: парафино-нафтеновый пластификатор – индустриальное масло И-20А и фталатный высококипящий пластификатор – диизононилфталат (ДИНФ). Введение пластификаторов в рецептуру герметизирующих материалов уменьшает когезионную прочность, но улучшает ее адгезионные свойства, эластичность и однородность герметизирующей композиции [7, 8].

Ранее было установлено, что природа пластификатора существенно влияет на свойства герметизирующих композиций. В исследуемых композициях совместно с неполярным бутилкаучуком содержатся также и полярные компоненты, такие как канифоль. Введение более полярного, чем бутилкаучук, фталатного пластификатора ДИНФ, улучшает совместимость канифоли и бутилкаучука, что способствует улучшению пластифицирующих свойств. Исходя из этого следует, что фталатный пластификатор ДИНФ увеличивает адгезионную прочность композиций.

Введение всех типов пластификаторов практически равномерно снижает вязкость герметизирующего состава, как при температуре переработки 140 °С так и при максимальной температуре эксплуатации 90 °С. Испытания показали, что фталатный пластификатор ДИНФ является оптимальным решением и обладает лучшими пластифицирующими свойствами, чем парафино-нафтеновое масло И-20А.

По результатам проведенных исследований, было установлено влияние полимеров, наполнителей и пластификаторов на свойства герметизирующих бутилкаучуковых композиций [9]. Из полимеров, предпочтительней использовать полиолефин ЭВА, повышающий основные свойства, такие как адгезия и когезия, при введении в небольших количествах до 15 мас.ч, а для создания прочных герметизирующих композиций установлена эффективность полиэтилена низкого давления, который в значительной мере увеличивает когезионные свойства. Проведены испытания по пластифицирующим компонентам в герметизирующих композициях на основе неполярного бутилкаучука и оценена эффективность применения парафино-нафтеновых и фталатных пластификаторов. Также было установлено, что оптимальным наполнителем для обеспечения технологичности невысыхающих герметиков и хороших показателей по адгезионно-когезионным свойствам является техуглерод N550, а для создания высоконаполненных композиций (содержание наполнителя до 60%) допускается мелкодисперсный тальк, который практически не ухудшает адгезионно-когезионную прочность композиции.

1. И. В. Гармонова (ред.) Синтетический каучук. – Л.: Химия, 1976. – 752 с.
2. В.С. Пени. Технология переработки синтетических каучуков, [пер. с англ.]. – М.: 1У64, Hofmann W., Riibb. Chcm. Techno, 1964. – 138-223 с.

3. Д.А. Кардашов. Синтетические клеи. Издание третье, переработанное и дополненное. – М.: Химия, 1976. – 504 с.
4. П.А. Кирпичников, Л.А. Аверко-Антонович, Ю.О. Аверко-Антонович. Химия и технология синтетического каучука. – Л.: Химия, 1975. – 480 с. [2, С.224]
5. А.Е. Нестеров, Т.Д. Игнатова. Совместимость компонентов и фазовое разделение в наполненных полимерных смесях в книге «Фазовые процессы в гетерогенных полимерных системах» К.: Наукова думка, 2012. – 83-100 с.
6. Ю.С. Липатов. Физическая химия наполненных полимеров. – М.: Химия, 1977. – 304 с.
7. В.Е. Гуль, В.Н. Кулезнев Структура и механические свойства полимеров. – М.: Лабиринт, 1994. – 367 с.
8. С.Я. Френкель, Б.М. Бартенев. Физика полимеров. – Л.: Химия, 1990. – 432 с.
9. А.А. Берлин, С.А. Вольфсон, В.Г. Ошмян, Н.С. Ениколопян. Принципы создания композиционных материалов. М.: Химия, 1990. – 240 с.

РЕОПЕКСИЯ И РЕОЛОГИЧЕСКИЙ ПОРОГ ПЕРКОЛЯЦИИ В СУСПЕНЗИИ АЭРОСИЛА В ДИЭТИЛЕНГЛИКОЛЬАДИПИНАТЕ

И.П. Гетманчук, О.И. Антоненко, А.П. Сыровец, В.В. Давиденко, Л.Ф. Косянчук, В.Ф. Шумский

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины
Харьковское шоссе, 48, 02160, Киев, Украина
vfshumskiy26@gmail.com

Хорошо известно, что деформация может приводить к сильным структурным эффектам, которые радикально изменяют реологические свойства материала. Предельным случаем является индуцированный сдвигом фазовый переход (см., например, [1, 2]). Когда, при качественных наблюдениях перестройки наведенной сдвигом структуры, использовали термин “тиксотропия”, под этим понимали уменьшение вязкости со временем при постоянной скорости сдвига и образование гистерезисной петли в диапазоне повышения и понижения скорости сдвига [3]. Обратный эффект, известный как реопексия**,** наблюдали очень редко. Реопексию определяли как “отверждение тиксотропной системы спокойным и систематическим движением” [4].

Авторы работы [5] продемонстрировали рост вязкости под влиянием сдвига суспензий оксида железа в минеральном масле и назвали это “антитиксотропией”. Наблюдения такого рода иногда трактовали как “отрицательная тиксотропия” или дилатансия. Обычно принято объяснять дилатансию топологическими преобразованиями твердых частиц и образованием объемных структур с большим объемом флоккулированной фракции (согласно исходной концепции Рейнольдса [6]). Возможным различием между дилатансией и реопексией является область скорости сдвига, в которой наблюдается увеличение вязкости. По сути, реопексию приписывают “тихому, спокойному движению” (‘gentle movement’), тогда как дилатантное поведение связывают с высокими скоростями сдвига. Эффект “загущения путем тихого и регулярного движения” ранее наблюдали [7] при исследовании реологических свойств сверхконцентрированных эмульсий вода-в-масле. Это было ясно видно в областях с повышающимися и понижающимися скоростями сдвига, так же как и при последующем пролонгировании сдвига при постоянном сдвиговом напряжении.

Одной из целей данной работы было изучение эффекта реопексии при медленных течениях дисперсий модифицированного аэросила в углеводородной среде. Это явление должно представлять общий реологический интерес как скорее редкий (необычный) пример наведенной деформацией структурной перестройки многокомпонентной системы, наблюдаемой в области низких скоростей сдвига. Ранее нами было установлено [8], что присутствие наполнителя в реакционной системе, в которой протекает реакция образования взаимопроникающей сетки, существенно сказывается как на процессе ее формирования и конечной морфологии фазоразделенного материала, так и свойствах получаемого материала, а именно – введение 3 мас.% аэросила в полу-ВПС ПУ/ПММА состава 70/30 мас.% способствует лучшему диспергированию ПУ в ПММА, что приводит к снижению модуля упругости ПММА, уменьшению разрывного напряжения и значительному увеличению разрывного удлинения. Почему выбрали именно такую концентрацию? Дело в том, что при такой концентрации в углеводородной среде аэросил не образует структурной сетки и вязкость исходной смеси возрастает незначительно (что удобно при смешении). То есть аэросил в данном случае используется только как компатибилизатор. Действительно, для того, чтобы активный нанонаполнитель оказывал на материал усиливающее воздействие, его концентрация должна бать выше критической концентрации для структурообразования (так называемого “порога перколяции”). Поэтому второй задачей работы являлось определение порога перколяции в выбранной для исследования дисперсии по зависимости предела текучести (он характеризует прочность структурного каркаса из частиц наполнителя) от объемного содержания модифицированного аэросила.

Вязко-пластические материалы (суспензии) были изучены в режиме установившегося течения в широкой области скоростей сдвига и в режиме осцилляции с различными амплитудами напряжения (и деформации) и при разных частотах. Компонентами исследованных дисперсий были диэтиленгликольадипинат с ММ 1500 и модифицированный аэросил марки АМ-1-300 с удельной поверхностью 300 м²/г (органофильный продукт, которому присущи гидрофобные свойства благодаря прививке на его поверхности хлорорганичных силанов; может быть использован и как усиливающий наполнитель). Гидрофобность АМ-1-300 ≥ 99%.

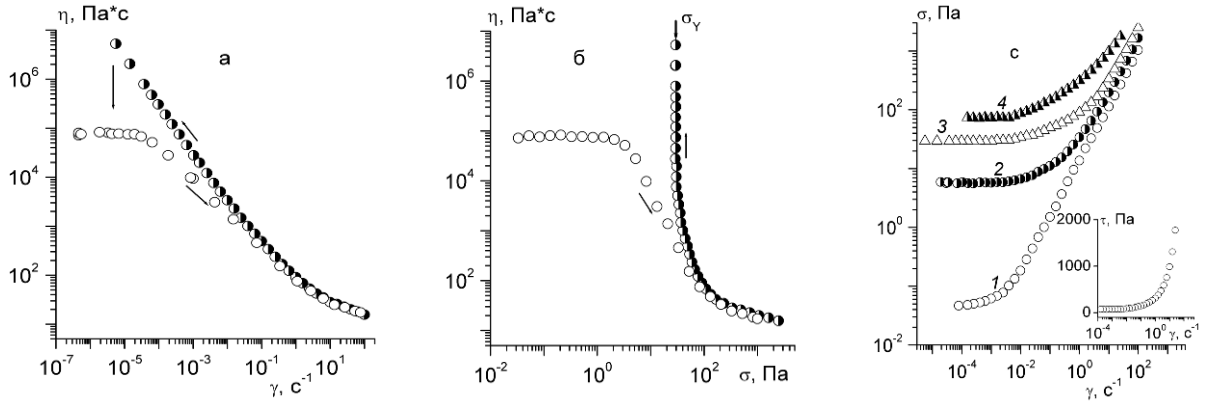


Рис. 1. Вязкость дисперсий в функции скорости сдвига (а) и напряжения сдвига (б) при концентрации наполнителя φ = 3.31 об. % , а также кривые течения дисперсий при различных содержаниях дисперсной фазы (об.%): 1.39 (1), 2.34 (2), 3.31 (3), 4.81 (с). Врезка – кривая (4 с) в полулогарифмических координатах.

Эксперименты с использованием всего диапазона скорости сдвига продемонстрировали, что восходящие и нисходящие участки кривых течения совпадают выше некоторого определенного значения скорости сдвига (рис. 1 а, б). Эксперименты при возрастании скорости сдвига показали существование ньютоновского участка на кривой течения в низкоскоростном домене, тогда как пластическую деформацию (yielding) наблюдали в нисходящей кривой. Восстановление исходной структуры (и свойств) после прекращения нагрузки происходит очень быстро. Тремя способами определены пределы текучести суспензий с различным содержанием наполнителя. В одном случае эксперименты при установившемся течении были осуществлены во всем диапазоне пошагового уменьшения скоростей сдвига. Полученные кривые течения ясно показали существование предела текучести дисперсий при φ ≥ 1,39 об.% (рис. 1 а, б). Для определения пределов текучести использовали модель Хершеля–Балкли: $\sigma = \sigma_Y + K\gamma^n$. Оказалось, это уравнение удовлетворительно описывает экспериментальные результаты по зависимости напряжения сдвига *σ* от скорости сдвига γ при различных концентрациях модифицированного аэросила, представленные на рис. 1с.

Во втором случае, осуществляли изменение амплитуды колебаний при различных концнтрациях наполнителя и при трех частотах. Амплитудные зависимости компонент динамического комплексного модуля сдвига G′ и G′′ представлены на Рис. 2. Стрелки указывают точку пересечения этих зависимостей. Можно предположить, что точка пересечения является моментом перехода упругость – вязкость, так как за этой точкой вязкие потери доминируют над упругостью.

Обратим внимание на то, что в области низких амплитуд деформации для 10%-ной (по массе) дисперсии G′ >> G′′ и это свидетельствует о ее гелеподобном поведении. При уменьшении концентрации модифицированного аэросила происходит переход к вязко-пластическому поведению материала. Принимая во внимание изложенное и используя закон Гука

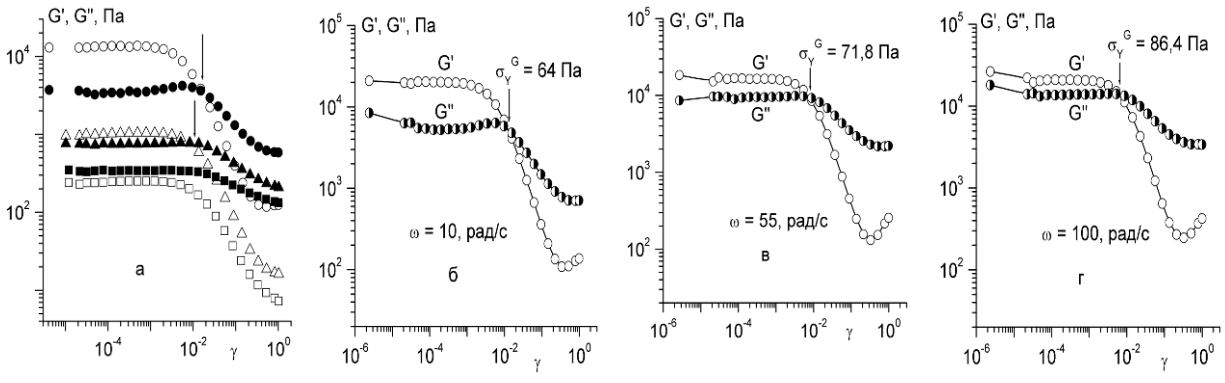


Рис. 2. Амплитудная зависимость G′ и G′′ при различных концентрациях наполнителя (а) (светлые точки – G′, темные точки – G′′; кружочки – 4,81 об.% $A_м$, треугольники – 3,31 об.% $A_м$, квадратики – 2,34 об.% $A_м$) и различных частотах (б, в, г).

можно определить так называемый “динамический предел текучести” по значениям модуля упругости и деформации в точке пересечения зависимостей G′(γ) и G′′(γ): $\sigma'_Y = G'_p * \gamma_p$. Нашли, что динамический предел текучести зависит от частоты, и поэтому не следует рассматривать его как свойство материала, имеющего какой-либо физический смысл. При данной частоте динамический предел текучести не коррелирует с пределом текучести, полученным из кривых течения.

Зависимости модуля потерь от частоты (Рис. 3) также свидетельствовали о существовании предела текучести для изученных дисперсий (третий случай).

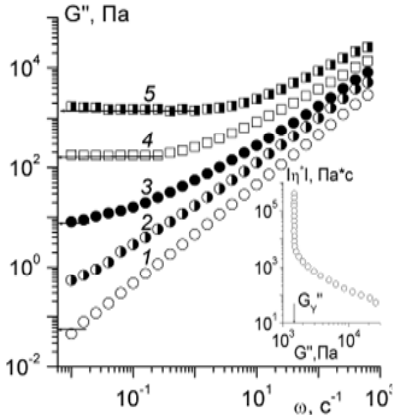


Рис. 3. Частотная зависимость G′′ для сус пензий с различным содержанием $A_м$ (об.%): 1–0; 2–1,39; 3–2,34; 4–3,31; 5–4,81.

Определен порог перколяции для исследованных суспензий: φ* = 1,35 ± 0,03 об.% (Рис. 4).

Рис. 4 может рассматриваться как своего рода “диаграмма состояния” деформируемой суспензии, а кривая зависимости σ_Y (φ) – как граница раздела между двумя состояниями деформируемой дисперсии. Таким образом, из рассмотренных экспериментальных результатов следует, что если матрица композиции представляет собой двухкомпонентную среду, то при φ < φ* активный наполнитель выступает в роли компатибилизатора, а при φ > φ* – в роли усиливающего агента, так как только при последнем условии в материале под воздействием сдвигового поля может формироваться структурный каркас, прочность которого определяется пределом текучести σ_Y.

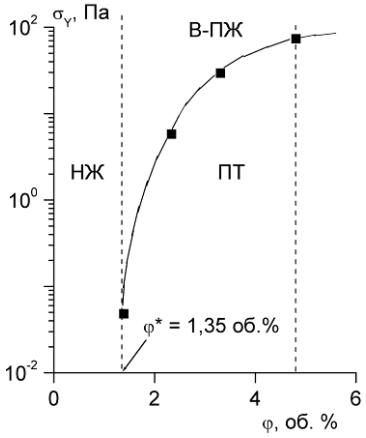


Рис. 4. Диаграмма состояния деформируемой суспензии ПДА–$A_м$, 20 °С (НЖ – ньютоновская жидкость, ПТ – пластическое тело, В-ПЖ –вязко- пластическая жидкость).

1. Wolf B. A. Thermodynamic theory of flowing polymer solutions and its application to phase separation // Macromolecules. – 1984. – Vol. 17. – P. 615–618.
2. Malkin A. Ya., Kulichikhin S. G. Phase transitions in polymer systems in mechanical fields //Vysokomol. Soedin., Ser. A, Ser. B. – 1996. – Vol. 38. – P. 362–374.
3. Escalante J. I., Hoffmann H. Non-linear rheology and flow induced transition to a lamellar-to-vesicle phase in ternary systems of alkyldimethyl oxide/alcohol/water // Rheol. Acta. – 2000. – Vol. 39. – P. 209–214.
4. Reiner M., Scott Blair G. W., in Rheology. Theory and Applications, edited by F. R. Eirich. –New York: Academic, 1967. – Vol. 4, Chap. 9.
5. Kamai A., Amari T. Negative thixotropy in ferric-oxide suspensions // Rheol. Acta. – 1995. – Vol. 34. – P. 303–310.
6. Reynolds O. On the dilatancy of media composed of rigid particles in contact // Philos. Mag. –1885. – Vol. 20. – P. 469.
7. Masalova I., Taylor M., Kharatiyan E., Malkin A.Ya. Rheopexy in highly concentrated emulsions. // J. Rheol. – 2005. – Vol. 49, N4. P. 839–849.
8. Shumskyi V.F., Kosianchuk L.F., Yhnatova T.D., Homza Yu.P., Hetmanchuk Y.P., Antonenko O.Y., Babych O.V., Nesyn S.D., Maslak Yu.V. Reokynetyka formyrovanyia in situ napolnennykh aerosylom smesei polymetylmetakrylat-polyuretan // Polymernyi zhurnal. – 2014. – 36, N1. P. 57–65.

ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ МАТЕРИАЛОВ ПОЛУЧЕННЫХ ПУТЕМ ТЕРМИЧЕСКОЙ КОНВЕРСИИ ПОЛИМЕРОВ, ОПИЛОК И ОРЕХОВОЙ СКОРЛУПЫ

Н. Гиоргадзе, Н. Ананиашвили, М. Гачечиладзе, М. Мачавариани, Г. Татишвили

Институт неорганической химии и электрохимии
Тбилисского Государственного Университета им. Ив. Джавахишвили
ул. Миндели 11, Тбилиси, 0186, Грузия
giorgadze-nino93@rambler.ru

Бурное развитие химии и все более интенсивное внедрение достижений химической индустрии во все области деятельности человека привела и быстрому росту загрязнения окружающей среды. Поиск материалов, которые позволили бы очищать среду обитания, различные используемые человеком предметы, жидкости, воздух от загрязняющих примесей, становится все более актуальной задачей. Одними из эффективных методов для очищения окружающей среды являются адсорбционные методы, которые широко применяют для глубокой очистки вод от растворенных органических с применением различных сорбентов. Эффективность адсорбционной очистки может достигать 80—98 % и зависит от химической природы адсорбента, величины адсорбционной поверхности, от химического строения вещества и его состояния в растворе.

Нами были исследованы различные материалы, получаемые в производстве как отходы производства, на предмет получения из них сорбентов. В первую очередь интерес представляют сорбенты, которые применяются в качестве средств для экологической безопасности — например, для очистки технической воды, применяемой в промышленности, для устранения последствий нефтеразливов, в медицине и т.д.

В качестве сорбента часто используют активированные угли, минеральные сорбенты и иногда отходы производства (золу, шлаки, опилки и др.).

Целью настоящей работы является исследование свойств различных сорбентов, полученных из опилков различных деревьев, из скорлупы лесных орехов, из полимеров термической конверсией при различных температурах с использованием реагента. Для возможно широкого использования получаемых сорбентов особое внимание уделяется удельной поверхности получаемых сорбентов.

Исследование удельной поверхности полученных сорбентов проводили на приборе GeminiVII. Результаты измерений:

Для сорбента, полученного из скорлупы лесных орехов удельная поверхность составила 400,5 м²/гр.

Для сорбента, полученного из опилков дерева удельная поверхность составила 50,9 м²/гр.

Для сорбента, полученного из полимеров удельная поверхность оставила 187,3 м²/гр.

Результаты исследования сорбционной способности сорбентов, полученных из различных отходов, приведены в Таблице (в Таблице для сравнения также приведенные результаты для сорбента сорбента - углеродных нанотрубок).

Таблица

Адсорбционная способность различных сорбентов

Для сорбента, полученного из скорлупы лесных орехов $_{m=0.3\ гр}$ Адсорбенты			
	CH_3COOH Начальная концентрация	CH_3COOH Конечная концентрация	Адсорбция
C_1	0.02	0.014	0.5
C_2	0.04	0.033	0.58
C_3	0.06	0.055	0.42
C_4	0.08	0.072	0.66
Для сорбента, полученного из опилков дерева, $_{m=0.3\ гр}$			
	CH_3COOH Начальная концентрация	CH_3COOH Конечная концентрация	Адсорбция
C_1	0.02	0.006	1.16
C_2	0.04	0.02	1.66
C_3	0.06	0.04	1.66
C_4	0.08	0.059	1.75
Для сорбента, углеродных нанотрубок, $_{m=0.3\ гр}$			
	CH_3COOH Начальная концентрация	CH_3COOH Конечная концентрация	Адсорбция
C_1	0.02	0.016	0.33
C_2	0.04	0.035	0.42
C_3	0.06	0.055	0.42
C_4	0.08	0.072	0.66
Для сорбента, полученного из переработки полимеров, $_{m=0.3\ гр}$			
	CH_3COOH Начальная концентрация	CH_3COOH Конечная концентрация	Адсорбция
C_1	0.02	0.019	0.083
C_2	0.04	0.034	0.5
C_3	0.06	0.058	0.16
C_4	0.08	0.076	0.33

Как показывает результаты исследованы различных сорбентов, сорбенты, получаемые путем переработки полимеров, могут быть конкурентно способны, по сравнению с сорбентами, специально получаемыми из различных материалов. Величина поверхности частиц не однозначно соотносится с адсорбционной способностью сорбента.

ТВЕРДЫЕ И ГЕЛЕВЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ ДЛЯ НАТРИЙ-ИОННЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ

Н.И. Глоба, О.И. Милованова, Ю.В. Шматок, С.А. Кириллов

Межведомственное отделение электрохимической энергетики НАН Украины
бул. Академика Вернадского,38а, 03680, Киев, Украина
gnl-n@ukr.net

Развитие новых направлений в области высокоэффективных источников тока формулирует новые требования к свойствам электродных материалов, электролитов и сепараторов используемых в них. В связи с этим разработка твердых и гелевых полимерных электролитов с высокой ионной проводимостью и широким диапазоном температур эксплуатации остается актуальной.

Na-ионные системы рассматриваются как одни из перспективных электродных систем для замены литий-ионных источников тока. К одному из ключевых вопросов при разработке натрий-ионных источников тока (НИТ) относится исследование электролитов, характеристики которых определяют такие параметры как ионная проводимость, диапазон потенциалов электрохимической стабильности, температурная устойчивость и сохранность источников тока при хранении и циклировании. Среди исследуемых электролитных систем, кроме традиционных жидких электролитов, значительное внимание отводится полимерным электролитам, как твердым, так и на основе гелей.

В работе рассмотрены физико-химические и электрохимические характеристики твердых и гелевых полимерных электролитов для химических источников тока на основе Na-ионных систем.

Полимерные электролиты (ПЭ) получали методом литья в виде тонких пленок толщиной 10-15 мкм из растворов поливинилидендифторида (ПВДФ) в таких растворителях, как ацетон (АЦ), тетрагидрофуран (ТГФ) и диметилацетамид (ДМАА), способных растворять значительные количества полимера и образовывать устойчивые растворы. 1М раствор перхлората натрия ($NaClO_4$) в смеси этиленкарбоната и диметилкарбоната (ЭК:ДМК), взятых в соотношении 1:1, использован в качестве электролита-пластификатора.

На рис. 1 показана морфология непластифицированных и пластифицированных ПЭ, полученных из растворов ПВДФ в АЦ, ТГФ и ДМАА. Полученные результаты показывают существенную зависимость морфологии пленок от используемого растворителя и присутствия пластификатора.

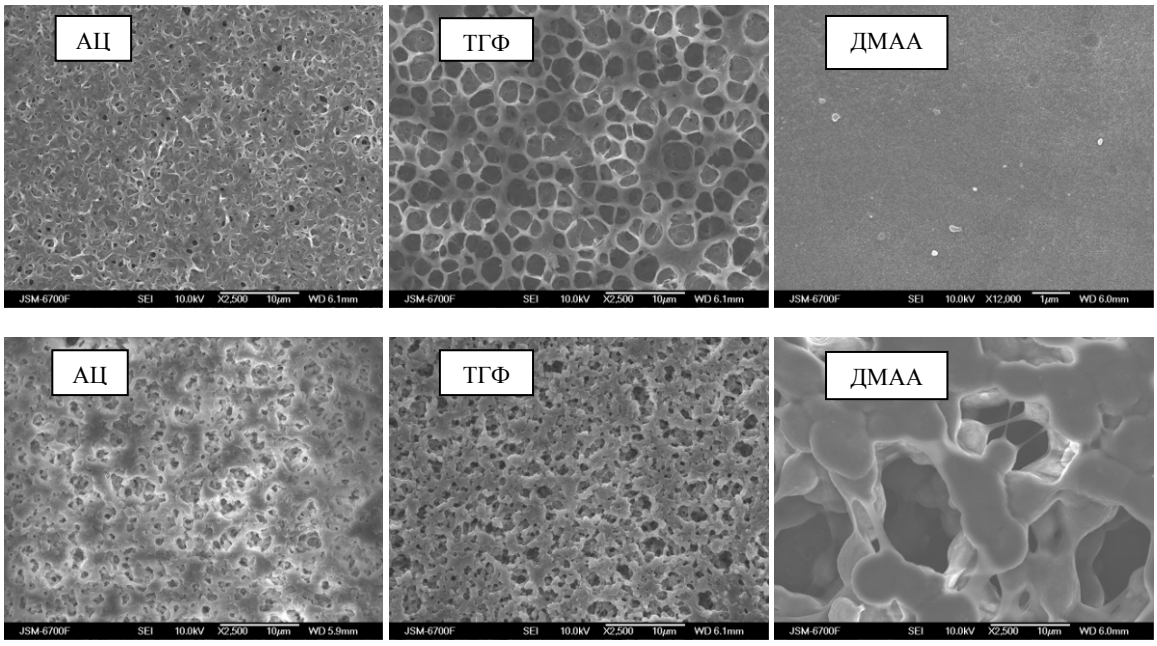


Рис. 1. Микрофотографии непластифицированных (верхний ряд) и пластифицированных (нижний ряд) ПЭ на основе ПВДФ Solef 21216. Содержание пластификатора в пластифицированных ПЭ – 0,8 м.ч. (ПВДФ – 0,2 м.ч.).

Проводимость ПЭ определяли по спектрам импеданса (Импедансметр Z2000), измеренным в двухэлектродных герметичных ячейках с электродами из нержавеющей стали марки Х18Н10Т в области частот 200000-500 Гц. Для расчета проводимости использовали уравнение $k = \delta/RS$, где δ – толщина пленки, R – сопротивление, S – площадь электродов (0,8 см²).

Проводимости непластифицированных и пластифицированных ПЭ, полученных с использованием некоторых марок промышленных образцов ПВДФ и измеренные при температуре 25 °С представлены в табл. 1.

Таблица 1

Проводимость гелевых непластифицированных (*) и пластифицированных (**) полимерных электролитов в зависимости от марки ПВДФ, а также проводимость некоторых коммерческих сепараторов

Марка ПВДФ	k, См·см$^{-1}$	Марка сепаратора	k, См·см$^{-1}$
Sigma Aldrich (M = 400 000)	0,13·10^{-3} *	Dreamweaver Gold	1,56·10^{-3}
Sigma Aldrich (M = 455 000)	0,43·10^{-3} *	Dreamweaver Silver	1,16·10^{-3}
Solef 32008 (M = 280 000)	0,13·10^{-3} *	Dreamweaver Titanium	0,72·10^{-3}
Solef 21508 (M = 240 000)	0,14·10^{-3} *	Celgard 2400	1,01·10^{-3}
Solef 21216 (M = 570 000)	0,39·10^{-3} *	ПОРП-А	0,53·10^{-3}
Solef 21216 (ПВДФ- 0,48 м.ч.)	0,37·10^{-3} **	Nippon Kodashi TF4030	2,33·10^{-3}
Solef 21216 (ПВДФ- 0,3 м.ч.)	0,81·10^{-3} **		
Solef 21216 (ПВДФ- 0,2 м.ч.)	0,89·10^{-3} **		

На рис. 2 показано изменение проводимости ПЭ, полученных из 5% растворов ПВДФ 21216 в АЦ, ТГФ и ДМАА в зависимости от соотношения электролита пластификатора и ПВДФ. Как следует из приведенных результатов, проводимость твердых ПЭ является достаточно низкой и в зависимости от концентрации пластификатора и типа растворителя колеблется от 0,4·10^{-6} до 1,6·10^{-6} См·см$^{-1}$. При высокой концентрации пластификатора (0,8 м.д. и 0,7 м.д.) тип используемого растворителя влияет на величину проводимости в меньшей степени (рис. 2*а*). В случае гелевых электролитов проводимость пластифицированных ПЭ возрастает до 10^{-3} См·см$^{-1}$ и приближается к проводимости, характерной для коммерческих типов сепараторов (табл. 1). Путем изменения массового соотношения полимера и пластификатора установлена оптимальная его концентрация, при которой обеспечивается как высокий уровень удержания электролита (120-130 %), так и величина ионной проводимости достаточная для обеспечения работы источника тока в среднетемпературном режиме. Показано, что в присутствии пластификатора проводимость полимерных мембран увеличивается, что связано с повышением их пористости и уменьшением кристалличности.

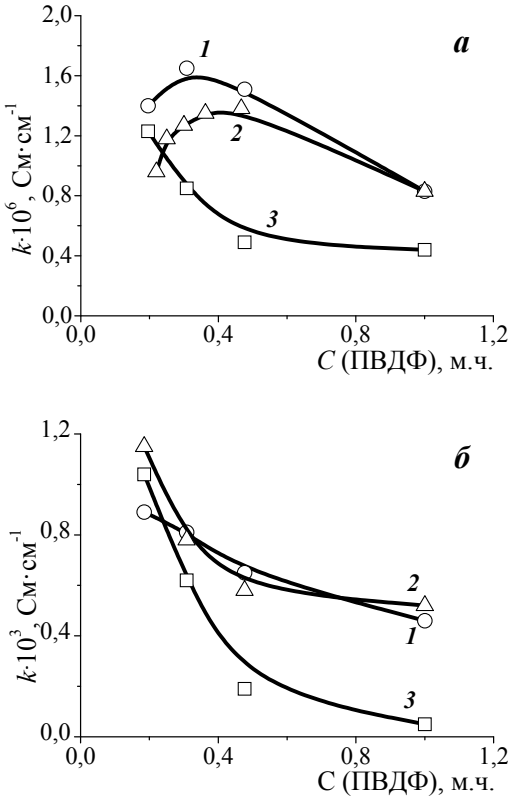


Рис. 2. Проводимость пластифицированных сухих (*а*) и пластифицированных гелевых (*б*) ПЭ, полученных из растворов ПВДФ 21216 в *1* – АЦ, *2* –ТГФ, *3* – ДМАА. *t* = 25 °С.

На основе политерм, представленных на рис. 3, определена величина энергии активации проводимости. Для расчета энергии активации использовали уравнение Аррениуса, согласно которому величина энергии активации проводимости может быть определена графически из угла наклона прямой, построенной в координатах ln$k$–1/T. В зависимости от типа растворителя, используемого для приготовления ПЭ, она составляет для АЦ – 7,7 кДж/моль, ТГФ – 9,6 кДж/моль и ДМАА – 12,4 кДж/моль. Полученные результаты позволяют предполагать, что тип растворителя влияет на степень кристалличности ПЭ, которая увеличивается в следующем ряду АЦ<ТГФ<ДМАА.

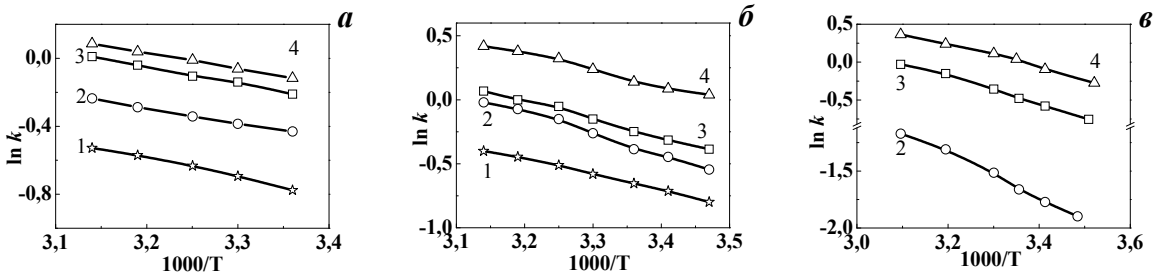


Рис. 3. Зависимость удельной электропроводности от температуры для пластифицированных ПЭ, полученных из растворов ПВДФ в АЦ (*а*), ТГФ (*б*) и ДМАА (*в*). Массовые части ПВДФ 21216: 1 – 1,0; 2 – 0,48; 3 – 0,3; 4 – 0,2.

Диапазоны потенциалов электрохимической стабильности пластифицированных электролитов на электродах из алюминия и нержавеющей стали показаны на рис. 4. Как видно, исследуемые ПЭ проявляют достаточно высокую электрохимическую стабильность в натриевой системе, которая соизмерима с результатами, полученными в случае коммерческого сепаратора. Использование рабочего электрода из алюминия приводит к расширению диапазона электрохимической стабильности ПЭ. Это важно с точки зрения использования алюминия как материала токоподводов в натрий-ионных источниках тока.

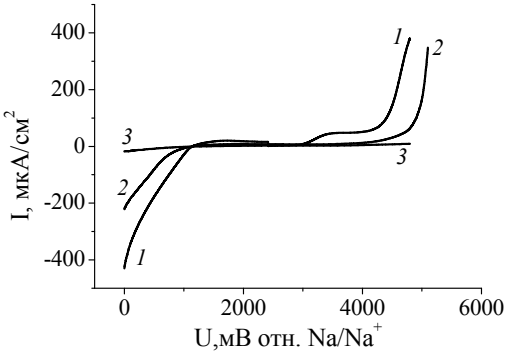


Рис. 4. Диапазон потенциалов электрохимической стабильности гелевых пластифицированных ПЭ, полученных из 5% раствора ПВДФ 21216 в ТГФ (массовая часть ПВДФ 21216 – 0,3): *1* – сепаратор Celgard – нержавеющая сталь, *2* – ПЭ – нержавеющая сталь, *3* – ПЭ – алюминий.

МЕТОДИ МОДИФІКАЦІЇ МОНТМОРИЛОНІТУ РЕАКЦІЙНО-ЗДАТНИМИ СПОЛУКАМИ

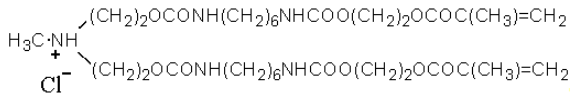
О.М. Гончар

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
Харківське шосе, 48, 02160, Київ, Україна
lexgon@ukr.net

Створення полімерних нанокомпозитів є одним з найперспективніших напрямів сучасної науки про полімери та матеріалознавство. Особливий інтерес викликають методи створення органо-неорганічних нанокомпозитів, зокрема тих що містять наночастинки з великою питомою поверхнею. Одним з джерел таких наночастинок є шаруваті силікати, такі як монтморилоніт (ММТ) [1, 2]. Даний шаруватий силікат складається з пласких наночастинок, що мають велике співвідношення довжини до товщини. Лінійні розміри пласких наночастинок ММТ складають 200нм у довжину та товщиною 1нм. Завдяки такому співвідношенню площі до товщини ММТ має високу питому поверхню та є носієм наноструктури. Основною проблемою у створенні полімерних нанокомпозитів з ММТ є досягнення сумісності органічної і неорганічної складової, та відповідно однорідне розподілення наночасток в полімерній матриці. Для досягнення сумісності між органічною та неорганічною складовою використовують різні методи модифікування ММТ органічними сполуками. Особливість структури ММТ, яка полягає у наявності рухливих катіонів лужноземельних металів (Mg, Ca) у міжшаровому просторі, зумовлює велику адсорбційну здатність великої питомої поверхні наночасток. Так неорганічні катіони міжшарового простору ММТ можуть легко замінюватись на органічні, зокрема амонієвими та фосфонієвими катіонами. Тому найбільш розповсюдженими та ефективними методоми модифікування ММТ є методи засновані на іонному обміні неорганічних катіонів. Хімічна адсорбція органічних катіонів, за механізмом іонного обміну, збільшує простір між шарами, зменшує поверхневу енергію і додає поверхні органофільний характер [1]. З метою модифікування ММТ шляхом іонного обміну природний ММТ переводять у натрієву або калієву форму обробкою карбонатами лужних металів [3]. Катіони лужних металів набагато краще заміщуються на органічні катіони ніж у випадку лужноземельних природного ММТ.

В нашій роботі [4, 5] з метою створення органо-неорганічних нанокомпозитів на основі полярних гетероланцюгових полімерів, зокрема поліуретанів, розроблялися методи модифікації ММТ полярними реакційно-здатними сполуками. Для модифікації використовувались органічні амонієві катіони що містять як полярні фрагменти (для утворення фізичних зв'язків з полімерною матрицею) так і реакційно-здатні групи.

Так нами було синтезовано олігоуретанметакрилатамоній хлорид загальної формули:



Відмінність нового підходу у модифікуванні ММТ від відомих полягає в тому, що на противагу використання класичних ПАР, які складаються з іонної групи та великого аліфатичного фрагменту (C_{12} – C_{16}), використовуються синтезовані нами ПАР з уретановими та метакрилатними групами у своєму складі. Модифікований уретанвмісними сполуками ММТ, на противагу ММТ модифікованого класичними ПАР, може утворювати міцні фізичні та хімічні зв'язки з полімерною матрицею поліуретанакрилатів. Утворення водневих зв'язків між модифікованою поверхнею ММТ і макромолекулами поліуретанакрилату сприяє зменшенню агломерації частинок ММТ під час плівкоутворення, зміцненню зв'язку наповнювача з матрицею, за рахунок чого підвищуються експлуатаційні показники плівкових матеріалів на їх основі.

В нашій роботі використано Na-форму ММТ, що одержана з природного бентоніту Асканського родовища.

Обмінну ємність поверхні монтморилоніту, згідно якої розраховували співвідношення модифікатору до кількості ММТ, визначали за аналізом адсорбції індикатора метиленового блакитного (МБ) на поверхні Na-ММТ методом фотоколориметрії (КФК-2ПМ). Адсорбцію розраховували як різницю кількості МБ (C_o), введеного в суспензію монтморилоніту та кількості МБ (C_p,) – рівноважної концентрації, що залишилася не адсорбованою, на 1 г монтморилоніту:

$$a = \frac{(C_0 - C_p)\cdot V}{g}$$

де V – об'єм водного розчину проби, л;
g - маса проби монтморилоніту (визначалася по сухому залишку).

Хімічна адсорбція, яка відповідає обмінній іонній ємності ММТ, визначалась за графіком ізотерми адсорбції в місці виходу кривої на площадку (рис 1). Значення її дорівнює 1,5 ммоль/г.

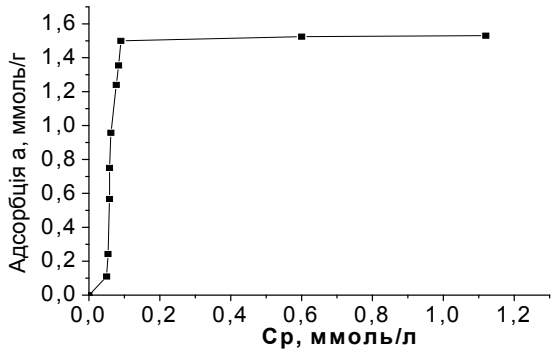


Рис. 1 Ізотерма адсорбції МБ на поверхні ММТ.

Модифікування ММТ здійснювали додаванням до суспензії Na-ММТ розчину ОУМААХ з 30 %-м надлишком відносно розрахованої обмінної ємності Na-ММТ. Для оцінки вмісту органічної складової модифікованого ММТ було проведено термогравіметричне дослідження останнього.

Дані ТГА ілюструють те що вміст органічної складової становить близько 40 %, що практично відповідає його теоретичному вмісту 42 %.

Рентгенографічні дослідження (WAXS) показали (рис 2), що монтморилоніт модифікований ОУМААХ має значно більшу міжшарову відстань (d_{001} = 2 нм), ніж вихідна натрієва форма ММТ (d_{001} = 1.15 нм).

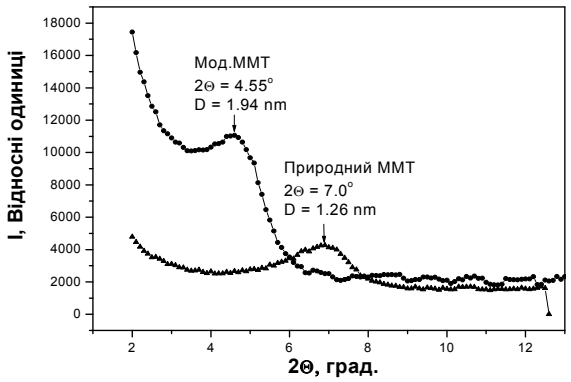


Рисунок 2 – WAXS природного та модифікованого ММТ.

Модифікований ОУМААХ ММТ підвищує міцність плівкових матеріалів на основі поліуретанакрилатів у 2,82 рази (при концентрації першого 3 %), і відповідно має велике практичне значення для виробництва поліуретанакрилатних плівкових матеріалів з високими експлуатаційними показниками.

1. *Ray Suprakas Sinha, Okamoto Masami.* Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing // Prog. Polym. Sci. – 2003. – 28. – P. 1539–1641.
2. *Jiawen Xiong, Zhen Zheng, Hongmei Jiang, Sufang Ye et al.* Reinforcement of polyurethane composites with an organically modified montmorillonite // Composites: Part A. – 2007. – 38, № 1. – P. 132–137.
3. *Тарасевич Ю. И.* Строение и химия поверхности слоистых силикатов.– Київ: Наук. думка., 1988. – 248 с.
4. Патент України МПК B28/C 3/00 C07C211/00. Спосіб одержання модифікованого монтморилоніту // *Гончар О.М., Савельєв Ю.В.* №80913; Заявл. 14.01.2013; Опубл. 10.06.2013; Бюл. №11, 4 с.
5. Патент України МПК C07C 211/13. Олігоуретанметакрилатамоній хлорид як поверхнево-активна речовина // *Савельєв Ю.В., Гончар О.М., Соколов М.Ю.* № 80405; Заявл. 13.12.2012; Опубл. 27.05.2013; Бюл. №10, 4 с.

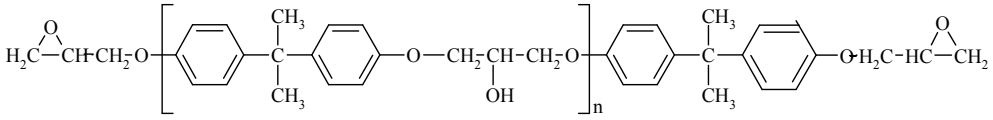
ВЛАСТИВОСТІ ЕПОКСИДНОГО СПОЛУЧНОГО, ОТРИМАНОГО ШЛЯХОМ СУМІЩЕННЯ З ФУНКЦІОНАЛІЗОВАНОЮ РОСЛИННОЮ ОЛІЄЮ

Л.А. Горбач, О.Д. Луцик, А.В. Баранцова, В.К. Грищенко, О.О. Бровко

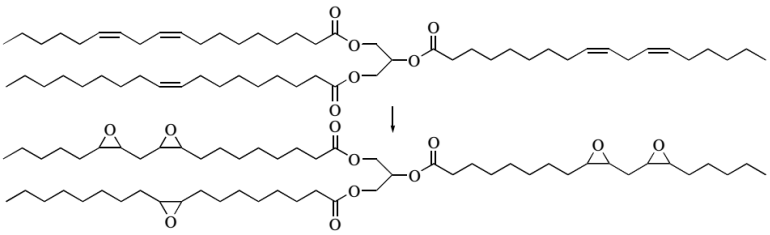
Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
Харківське шосе, 48, 02160, Київ, Україна
gorbachla@bigmir.net

В умовах виснаження природних енергетичних ресурсів і проблем утилізації полімерних відходів зростає зацікавленість в розробці нових полімерів із застосуванням відновлювальних природних джерел сировини, набагато дешевших за нафту та здатних розкладатися під дією бактерій.

За розробленою рецептурою та технологією на основі ЕД-20 отримано матеріали технічного призначення з можливим подальшим їх використанням як сполучного для армувальних волокнистих матеріалів. Відібрано та оптимізовано склад вихідних компонентів композиційної системи рис.1.



ЕД-20



ЕСО

Рис.1 Структурні формули складових сполучного.

Показано, що ефективною полімерною основою для отримання нових адгезивів є системи, синтезовані на основі епоксидної смоли ЕД-20 (24,76 % епоксидних груп). Другим компонентом системи, що підвищить здатність до розкладання синтетичного полімеру в умовах довкілля, знизить його токсичність, але не погіршить функціональні показники, було вибрано функціоналізовану епоксидними групами соєву олію (ЕСО). При застосуванні триетаноламіну (ТЕА) як твердника композиції, враховували його можливість розкривати оксиранові цикли, утворювати просторову сітку та ініціювати декілька паралельних реакцій. Суміш, що складалась з перелічених вихідних компонентів, після ретельного перемішування, заливали у скляну форму та затверджували за різними температурними режимами: за I - 2год. за 80 °С +7год. за 100 °С та за II -1год. за 80 °С+1год за 100 °С + 3год. за 120 °С +2год. за 160 °С відповідно.

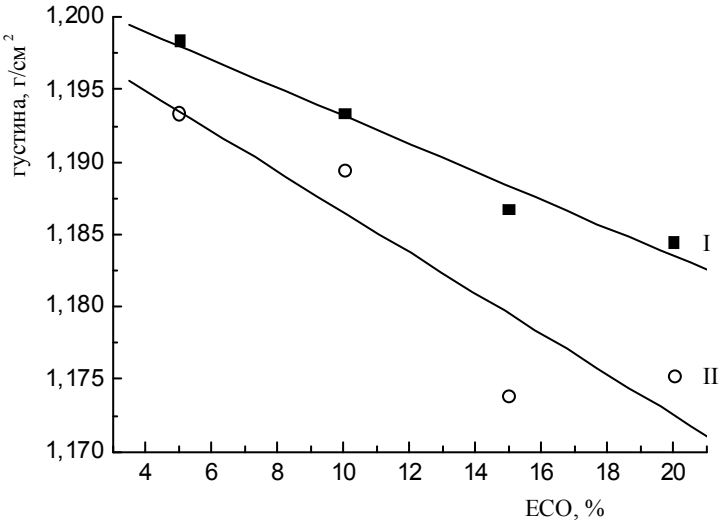
Отримано дві серії плівок завтовшки 300-450мкм, затверджених за I та II температурними режимами, з наступним складом вихідних сумішей (% мас.): ЕД-20:ЕСО=95:5, ЕД-20:ЕСО=90:10, ЕД-20:ЕСО=85:15, ЕД-20:ЕСО=80:20 відповідно. Для порівняння отримано також дві серії вихідних композицій, що не містять ЕСО.

Кінетику тверднення полімерних композицій з різним вмістом ЕСО вивчали за допомогою методу ФПІЧ – спектроскопії, використовуючи інфрачервоний спектрофотометр з Фур'є перетворенням «Tenzor 37» (Bruker). Спектри отримували при температурі 100 °С на поверхні лужно-галоїдних монокристалів KBr, в діапазоні 600-4000 $см^{-1}$. Сканування зразків проводили кожні 30 хв. до повного закінчення процесу тверднення епоксидних композицій. Показано, що при твердненні зразків спостерігали зникнення смуги поглинання оксиранового кільця ЕД-20 за 915 $см^{-1}$, що свідчить про розкриття епоксидних циклів, збільшується інтенсивність смуги асиметричних коливань С-О-групи за 1118 $см^{-1}$. Саме за рахунок утворення етерних зв'язків і взаємодії вторинних гідроксильних груп з іншими

оксирановими циклами відбувається процес утворення тривимірної сітки.

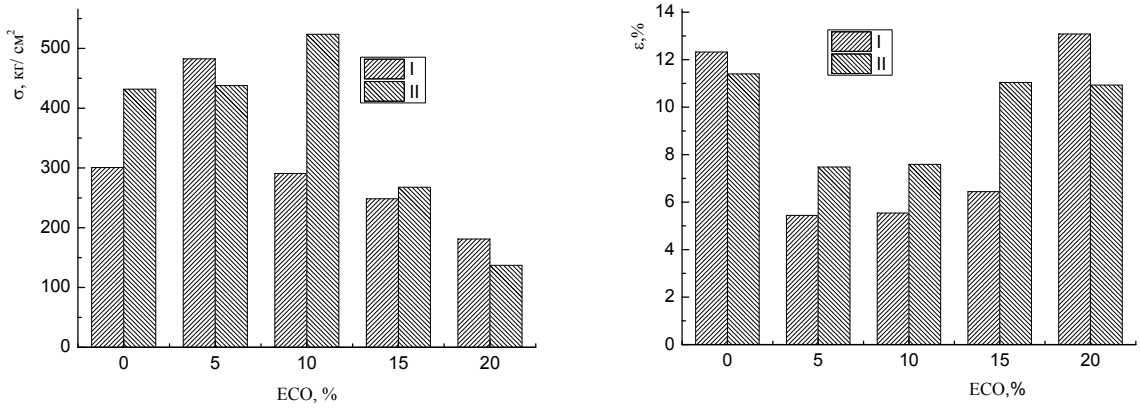
Показано, що суміщення ЕСО з ЕД-20 в полімерній композиції призводить до монотонного зниження значень густини рис.2.

Показано, що кількість ЕСО значно впливає на показники міцності композиції (рис.3).



I-перший режим тверднення;
II-другий режим тверднення

Рисунок 2. Залежність густини зразків полімерної композиції від вмісту ЕСО.



а б

де, I-перший режим тверднення, II-другий режим тверднення

Рисунок 3. Залежність міцності при розтягуванні (а) та відносного подовження при розриві (б) від вмісту ЕСО в полімерній композиції.

Знайдено, що 5% ЕСО є оптимальною кількістю за I, а 10% ЕСО за II температурними режимами тверднення, що забезпечують найкращі фізико механічні властивості епоксидного полімеру.

Запропоновані полімерні композиції застосовані як сполучні для армувальних волокнистих синтетичних (скло- , вугле-) та природних конопляних тканин.

БІОСЕНСОРИ ТА КОЛОРИМЕТРИЧНІ ТЕСТ-СИСТЕМИ, ЩО МІСТЯТЬ СЕЛЕКТИВНІ ЕЛЕМЕНТИ ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ О-ГІДРОКСИФЕНОЛІВ, ФЕНОЛІВ І БІСФЕНОЛУ А У СТІЧНИХ ВОДАХ

Л.А. Горбач[1], Л.М. Сергеєва[1], О.Д. Луцик[1], О.О. Бровко[1], Т.А. Сергеєва[2]

[1]Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
Харківське шосе, 48, 02160,Київ, Україна
gorbachla@bigmir.net
[2]Інститут молекулярної біології та генетики НАН України
Київ, 03680, Заболотного 150

Шляхом поєднання методу молекулярного імпринтингу та принципу взаємопроникних полімерних сіток (ВПС), створено штучні аналоги ферментів, здатні до селективного каталітичного розщеплення *о*-гідроксифенолів. На їх основі отримано перспективні для моніторингу довкілля портативні біосенсорні пристрої для визначення вмісту о-гідроксифенолів у стічних водах. Синтезовані селективні елементи забезпечують визначення *о*-гідроксифенолів у зразках стічних вод з межею визначення 78 мкМ. Лінійний динамічний діапазон визначення *о*-гідроксифенолів у зразках стічних вод становить 0,078–2,5 мМ. Запропонований біосенсорний метод визначення о-гідроксифенолів переважає традиційні аналітичні методи з погляду простоти процедури аналізу, його вартості, а також вартості та компактності обладнання.

Успішне сумісне застосовування принципу ВПС, молекулярного імпринтингу та якісних кольорових реакцій надали змогу отримати колориметричну тест-систему для детектування та визначення концентраційного вмісту бісфенолу А (БФА) у стічних водах. Показано, що для визначенні БФА у стічних водах в діапазоні концентрацій (4,4-0,0068)мМ найбільш доцільне її практичне використання без застосування дорогого обладнання.

При створенні колориметричної сенсорної системи для визначення фенолів у стічних водах враховували, з одного боку, здатність МІП високоселективно абсорбувати молекулу - аналіт, а, з другого боку, забезпечувати кольоровий відгук при її селективній взаємодії з відповідним реагентом (якісна реакція). Запропоновані селективні елементи колориметричних тест-систем забезпечують межу визначення фенолу 50нМ з лінійним динамічним діапазоном 50нМ-10мМ у зразках стічних вод, змінюють забарвлення від темно-малинового до ледь рожевого у визначеному для доцільного практичного використання діапазоні концентрацій, більш чутливі (у 10-100 разів) та високо селективні, значно дешевші порівняно з існуючими методами аналізу на сьогодні в Україні та за кордоном.

Синтезовані полімери біоміметики у формі мембран перспективні в якості селективних елементів колориметричних тест-систем, що діє за принципом «лакмусового папірця», для визначення БФА та фенолу у зразках стічної води.

Розроблені сенсорні системи для визначення *о*-гідроксифенолів і фенолів апробовано потенційними споживачами ПАТ АК «Київводоканал», про що складені відповідні акти випробування.

ГІБРИДНІ ПОЛІМЕРНІ КОМПОЗИТИ НА ОСНОВІ КООРДИНАЦІЙНО АКТИВНИХ ПОЛІАКРИЛАТНИХ МАТРИЦЬ ТА НАНОЧАСТИНОК ZnO

О.В. Гресь, О.Л. Толстов

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
Харківське шосе, 48, 02160, Київ, Украина
hel_gress@ukr.net

Використання золь-гель методу є перспективним способом одержання багатофункціональних полімерних гібридних матеріалів. Використовуючи принципи існуючих методів золь-гель синтезу неорганічних наноматеріалів та гібридних систем на їх основі, розроблено новий підхід, що дозволяє отримувати золі стабілізованих наночастинок ZnO з подальшим отриманням композиційних полімерних систем [1-2].

Загальна схема синтезу стабілізованих дисперсій ZnO золь-гель методом може бути представлена таким чином:

$$Zn^{2+} + H_2O \rightarrow ZnO_{(кластери)} + Zn^{2+} + H_2O \rightarrow ZnO_{(наночастинки)}$$

Вказаний підхід дозволяє отримати стабільні золі ZnO в середовищі етиленгліколю як розчинника. Процес одержання золю включає в себе стадію розчинення прекурсора ZnO – цинк ацетату $Zn(CH_3COO)_2{\cdot}2H_2O$ в певному об'ємі етиленгліколю при перемішуванні протягом 2 год за температури 80°С. За даних умов отримують прозорий золь ZnO. Стійкість отриманого золю становить не більше трьох діб при кімнатній температурі, далі спостерігалось розшарування золю та випадання осаду частинок ZnO мікронного розміру.

Одержаний на попередній стадії золь ZnO було використано для створення органо-неорганічних ZnO-вмісних поліакрилатних композитів методом фотоініційованої полімеризації суміші мономерів та неорганічної складової. Для синтезу гібридних органо-неорганічних полімерних систем було використано такі мономери як: н-бутилметакрилат (БМА), диметакрилат етиленгліколю (ЕГДМА) та діметакрилат триетиленгліколю (ТЕГДМА) (основні структуроутворюючі компоненти полімерної матриці), а також N,N-диметиламіноетилметакрилат (ДМАЕМ) та N-вінілпіролідон (ВП) (структурні модифікатори матриці, що забезпечують певний рівень координаційної активності). Фотоініційовану кополімеризацію суміші мономерів з іншими реагентами для отримання структурованих полімерних композитів проводили під дією комплексу УФ ламп Philips TLK 40W/05 з питомою інтенсивністю випромінювання 1,16 мВт/см².

Запропонований метод дозволяє одержувати оптично прозорі полімерні плівки, в яких диспергувані наночастинки ZnO рівномірно розподілені в полімерній матриці. Попередньо проведені дослідження свідчать, що при концентрації наночастинок ZnO 1 мас% і товщині шару композита близько 100 мкм рівень світлопропускання композитів у видимій області спектру перевищує 95%, тоді як поглинання УФ-випромінювання у спектральному діапазоні 320-390 нм може сягати 50%. Експериментально визначено, що збільшення вмісту наночастинок ZnO не сприяє подальшому зростанню УФ-абсорбційної активності композиційних систем, що пов'язане з підвищеним ступенем агрегації активного нанонаповнювача у частинкок субмікронного розміру.

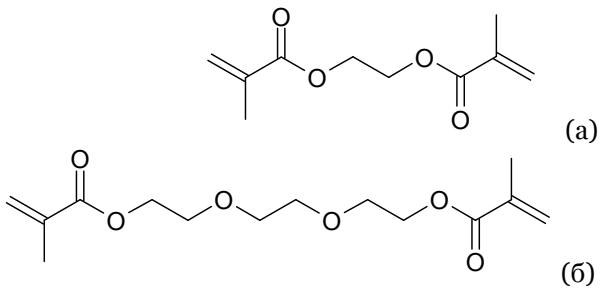
В даній роботі кополімери н-бутилметакрилату і N-вінілпіролідону або N,N-диметиламіноетилметакрилату, просторово зшита структура яких забезпечується використанням диметакрилату етиленгліколю та диметакрилату триетиленгліколю як зшиваючих агентів, використані як полімерні матриці для іммобілізації наночастинок ZnO при одержанні органо-неорганічних полімерних композиційних матеріалів. Отримано два типи полімерних гібридних систем, в яких стабілізація наночастинок ZnO відбувається за рахунок комплексоутворюючих функціональних груп різного типу (рис. 1).



(а) (б)

Рис. 1. Механізм стабілізації наночастинок ZnO за рахунок різної функціональності поліакрилатної матриці: аміногруп ДМАЕМ (а), лактамних груп ВП (б).

Крім того, використання зшиваючих агентів з різним розміром молекули (рис. 2) забезпечує отриманим полімерним матрицям відповідний рівень проникності та вільного об'єму внаслідок різної відстані між вузлами хімічної зшивки.



(а)

(б)

Рис. 2. Хімічна будова зшиваючи агентів: диметакрилат етиленгліколю ЕГДМА (а) та диметакрилат триетиленгліколю ТЕГДМА (б).

До складу матриці в першій серії зразків обрано мономери БМА, ДМАЕМ та структуруючий агент ЕГДМА (або ТЕГДМА), вільнорадикальну полімеризацію яких проводили за наявності золю ZnO. Для другій серії зразків обрано мономери БМА, ВП та ЕГДМА (або ТЕГДМА) в аналогічному кількісному співвідношенні. Також було синтезовано методом фотоініційованої полімеризації за зазначених вище умов гібридні полімерні композити БМА/ДМАЕМ/ZnO та БМА/ВП/ZnO без використання структуруючого агенту.

Експериментально було встановлено, що етиленгліколь є гарним розчинником солей цинку (прекурсори ZnO) та перспективним середовищем для синтезу золю ZnO, при цьому сумісність цього високополярного реагенту з помірно полярною полімерною матрицею може перешкоджати одержанню високоякісних органо-неорганічниї полімерних систем. З цього приводу, було проведено вивчення ліофільних властивостей полімерних матриць з метою визначення їх транспортних характеристик. Серед низки розчинників було обрано наступні: етиленгліколь (ЕГ), його моноетиловий етер (ЕГМЕ) та інший високополярний розчинник промислового значення ізопропіловий спирт (ІПС) (табл. 1). Встановлено, що набухання просторово зшитих полімерних плівок суттєво залежить від хімічної структури полімеру і природи розчинника. Максимально рівноважне набухання кополімерів спостерігалося при використанні ЕГМЕ в якості сорбату. Підвищення полярності полімерної матриці за рахунок використання високополярного мономеру лактамної природи (ВП) також збільшує сорбційну ємність матриці.

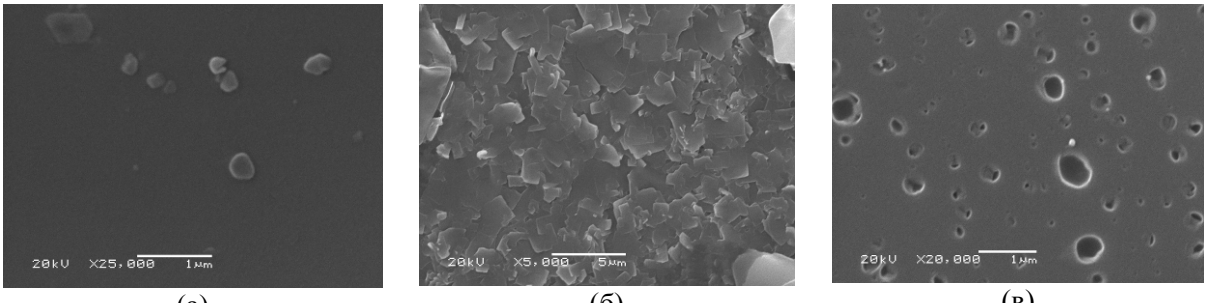
Методом сканувальної електронної мікроскопії (СЕМ) встановлені морфологічні характеристики поверхні зразків органо-неорганічних композитів (рис. 3). Одержані гібридні зразки характеризуються певною будовою поверхні, що залежить від хімічної будови матриці та умов їх отримання. Варіювання полярності матриці та обрання середовища для синтезу золю ZnO забезпечує широкі можливості регулювання морфологічних особливостей композитів: від візуально однорідних систем (рис.3а) до фазорозділених органо-неорганічних композитів (рис.3б), а також пористих матеріалів з бімодальним розподілом розміру пор (рис.3в).

Табл. 1

Склад та ліофільні характеристики кополімерів БМА

Зразок	Склад композитів, *w*, %			Сорбційна рівновага, χ, %		
	БМА	ВП	ДМАЕМ	ЕГ	ЕГМЕ	ІПС
полі(БМА-ЕГДМА)$_1$*	99	-	-	0,4	43,0	42,8
полі(БМА-ЕГДМА)$_5$*	95	-	-	0,4	13,3	13,3
полі(БМА-ВП-ЕГДМА)$_5$*	90	5	-	0,5	30,1	16,5
полі(БМА-ДМАЕМ-ЕГДМА)$_5$*	90	-	5	0,2	19,8	10,1

* показник ступеня зшивання матриці (вміст структурую чого агенту)



(а) (б) (в)

Рис. 3. СЕМ мікрофотографії поверхні композитів БМА/ТЕГДМА/ВП/ZnO (а), БМА/ТЕГДМА/ДМАЕМ/ZnO (б) та БМА/ЕГДМА/ВП/ZnO БМА/ТЕГДМА/ВП/ZnO (в).

Оптичні властивості, а саме рівень пропускання випромінювання (прозорість) в певному діапазоні довжин хвиль було оцінено для зразків органо-неорганічних композитів з менш щільною сітчастою структурою (рис.4).

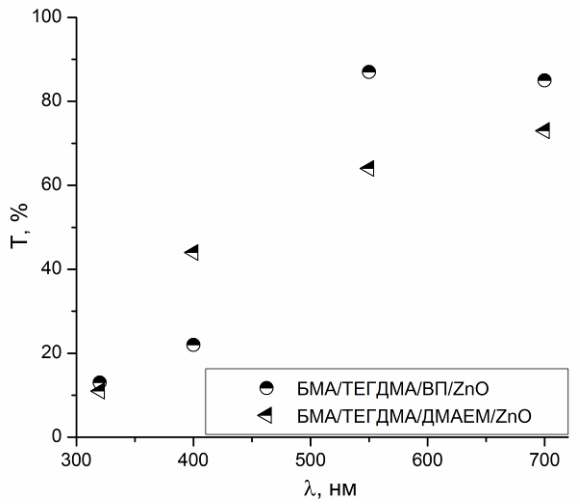


Рис. 4. Оптичні характеристики плівкових органо-неорганічних композитів.

З отриманих результатів видно, що функціональність полімерної матриці помітно впливає на розподіл та структурування неорганічної складової композитів. Висока реакційна здатність аміногруп ДМАЕМ по відношенню до йонів цинку спричиняє дестабілізацію наночастинок ZnO та ініціює їх агрегацію (зменшення Т при λ >400 нм) та нерівномірність їх розподілу (підвищення Т при λ <400 нм). Менша координаційна активність ВП та його висока здатність стабілізувати наночастинки металів та їх похідних забезпечує композиту БМА/ТЕГДМА/ВП/ZnO високу прозорість у видимій області спектру та покращену здатність поглинати УФ випромінювання.

Таким чином, отримано гібридні полімерні системи з високодисперсним ZnO в полімерній матриці акрилатної природи з різною функціональністю. Встановлено, що функціональність полімерної складовою у значній мірі впливає на розподіл неорганічного компоненту в композитах. Варіювання структури полімерної матриці дозволяє одержувати полімерні композити з різною морфологією. Оптичні характеристики органо-неорганічних систем в певній мірі залежать від реакційної здатності функціональних груп матриці.

1. *Madelung O.* Semiconductors: Data Handbook. – 2004. – 691 p.
2. Tolstov A.L., Gres O.V. Polymeric systems containing nano- and microstructured zinc oxide // Theoret. Experim. Chem. – 2013. V. 48, №6. – P. 353-366.

КОМПОЗИЦІЙНІ ПОЛІМЕРНІ МАТЕРІАЛИ НА ОСНОВІ КАРБОНІЗОВАНИХ РОСЛИННИХ ОЛІЙ

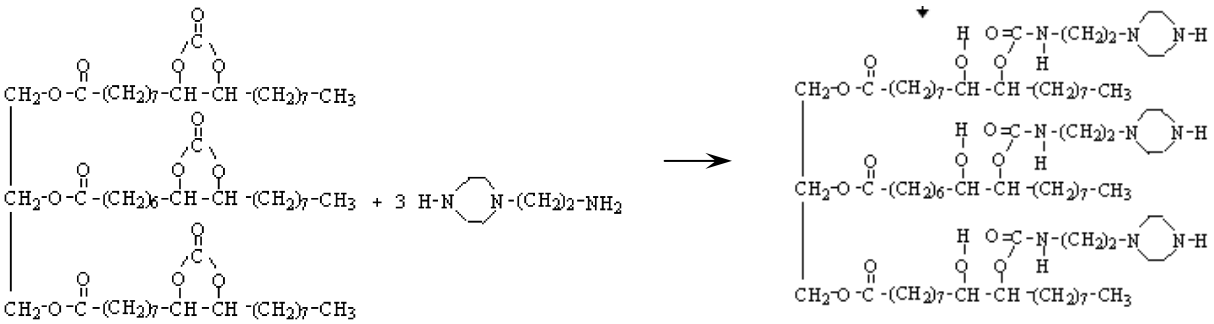
Н.В. Гудзенко, А.В. Баранцова, Н.А. Бусько, В.К. Грищенко

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
Харківське шосе, 48, 02160, Київ, Україна
gudn@bigmir.net

Використання відновлюваної сировини становить значний інтерес у виробництві композиційних поліуретанових матеріалів [1-4]. Приділяється велика увага різноманітним хімічним методам їх отримання та самим актуальним є безізоціанатний метод [5-8], в основі якого лежить взаємодія карбонізованих рослинних олій та амінів різної хімічної природи, що виключає використання токсичних ізоціанатів.

Для синтезу даних полімерних матеріалів отримували амінний модифікатор (олігоуретанамін) на основі карбонізованої олії та амінів різної хімічної природи: аміноетилпіперазин (АЕП), піперазин (ПП), ізофорондіамін (ІФДА), моноетаноламін (МЕА) та 1,3-діамінопропан (ДАП).

Синтез проводили при стехіометричному співвідношенні циклокарбонатних та аміногруп шляхом поступового додавання аміну до циклокарбонату олії (ЦКО). Реакцію проводили за температури 35°С при інтенсивному перемішуванні в масі.



Для дослідження будови вихідних речовин та продукту реакції, а також для вивчення кінетики взаємодії циклокарбонату та аміну нами був використаний метод ІЧ-спектроскопії (прилад “Тензор-37” з Фур’є-перетворенням, фірма “Брукер”, Німеччина).

За проходженням реакції спостерігали, аналізуючи зміни в ІЧ-спектрі інтенсивності смуги поглинання νС = О циклокарбонатної групи при 1801 см$^{-1}$.

Дослідження ІЧ-спектрів ЦКО, АЕП та продукту реакції, дає змогу підтвердити проходження даної реакції з утворенням гідроксиуретану (рис. 1).

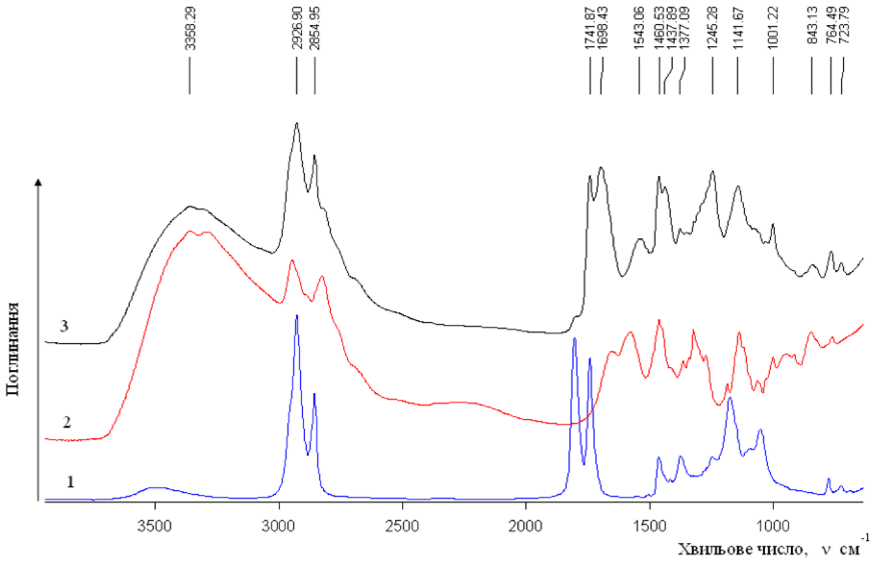


Рисунок 1- ІЧ-спектри. крива 1- Циклокарбонат на основі рослиної олії, крива 2- АЕП, крива 3- Олігоуретанамін.

Так, при порівнянні ІЧ-спектрів ЦКО, АЕП та їх реакційної суміші, можна відмітити, що олігоуретанамін (крива-3) є сумою спектрів вихідних сполук, про що свідчить наявність в ньому спектрів усіх смуг поглинання ЦКО та АЕП. У той же час, дослідження спектру продукту реакції ЦКО показали значні зміни інтенсивності поглинання смуг: це, в першу чергу, зникнення смуг поглинання валентних коливань C=O 1801 $см^{-1}$ циклокарбонатної групи (характерних для спектру ЦКО) та, відповідно, смуг C-O-C 1130 $см^{-1}$ і C-OH 1029 $см^{-1}$, зникнення смуги деформаційних коливань NH-1536 $см^{-1}$ та перерозподіл інтенсивності широкої смуги поглинання в області валентних коливань NH- та OH -груп (3550-3200) $см^{-1}$.

Для розрахунку % перетворень циклокарбонатних груп використали метод внутрішнього стандарту. За смугу порівняння (стандартну) брали площу смуги 2933 $см^{-1}$ валентних коливань CH-групи. В розрахунках за 100 % приймалась площа інтенсивності початкової вихідної точки, за відношенням до неї розраховувалось зменшення в відсотках площі смуги циклокарбонатної групи в різні інтервали часу. В результаті реакції розкриття циклокарбонатної групи одержано реакційноздатний олігомерний модифікатор з кінцевими аміногрупами. Встановлено, що взаємодія циклокарбонатної та аміногрупи при кімнатній температурі відбувається швидко, вміст циклокарбонатної групи в реакційній суміші зменшується до 80 % від початку реакції в зв'язку з різною реакційною здатністю аміногруп у АЕП (рис.2.).

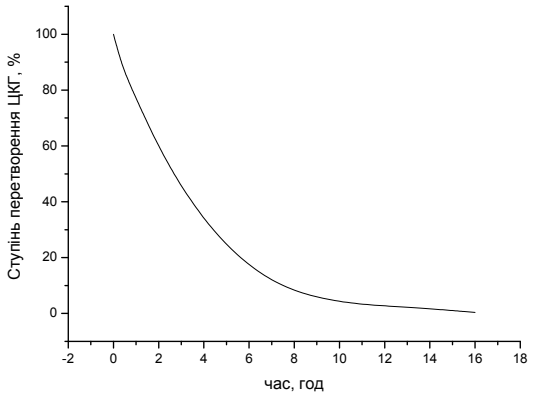


Рисунок 2. - Кінетичні залежності зміни ЦКГ в процесі утворення олігоуретанаміну при взаємодії ЦКО та АЕП.

Наступним етапом роботи було отримання композиційних полімерних матеріалів на основі амінних модифікаторів та епоксидних смол. В реактор завантажували епоксид (ДЕР-331 або ДГЕБД), додавали амінний модифікатор, перемішували протягом 30 хв, далі заповнювали форми реакційною сумішшю і витримували в шафі за температури +80°С до повного тверднення полімерних плівок. Механічні властивості полімерних композиційних матеріалів наведені в табл.1.

Таблиця 1

Фізико-хімічні властивості полімерних композиційних матеріалів

Ч.ч.	Склад композиції	Міцність на розтягнення, МПа	Подовження, %
1	ЦКО+АЕП+ДГЕБД	0,50	70
2	ЦКО+АЕП+ДЕР-331	1,80	180
3	ЦКО+АЕП+ДГЕБД+ ДЕР-331	4,03	140
4	ЦКО+ДАП+ДГЕБД	0,48	70,0
5	ЦКО+ДАП+ДЕР-331	15,8	30
6	ЦКО+ІФДА+ДЕР-331+ДГЕБД	3,05	220
7	ЦКО+Піперазин+ДЕР-331+ДГЕБД	0,72	200

При порівнянні механічних характеристик полімерних композиційних матеріалів з різними амінними модифікаторами, з таблиці видно, що полімерні плівки, які тверднули діамінопропаном (ДАП) та ДГЕБД мають невеликі значення міцності при розтягненні та невелике подовження, що пояснюється меншою довжиною молекули та меншим значенням Мс полімеру. При додаванні ДЕР-331 відбувається підвищення міцності до 15,8 МПа, та, відповідно, зменшення подовження полімеру при розтягненні, що пояснюється утворенням фізичної сітки між полярними групами молекул епоксиду та ЦКО, які стабілізуються водневими зв'язками. При додаванні ДЕР-331 відбувається невелике підвищення міцності, а при розтягуванні – значне збільшення подовження полімеру. Зразки, які тверднули АЕП та ДГЕБД мають найменші значення міцності при розтягненні та невелике подовження. Зразки, які були отриманні з ІФДА та піперазином відрізняються найбільшим подовженням при розтягненні полімеру до 220 %, що можна пояснити утворенням додаткових водневих зв'язків у жорстких блоках, що дає змогу м'яким

вуглеводневим ланцюгам ЦКО вільніше рухатися.

Таким чином, в результаті проведених досліджень показано, що використання різних амінних модифікаторів, дозволяє отримувати композиційні полімерні матеріали з різними фізико-механічними властивостями.

1. Advances in the field of nonisocyanate polyurethanes based on cyclic carbonates / O.Figovsky, L.Shapovalov, A.Leykin at all // Chemistry &Chemical Technology.- 2013.- Vol.7, № 1.- P.79-87.
2. Progress in Study of Non-Isocyanate Polyurethane / J.Guan, Y.Song, Y.Lin, X. Yin at all // Ind. Eng. Chem. Res .- 2011.- Vol. 50.- P. 11-14.
3. Epoxy Resin Modified with Soybean Oil Containing Cyclic Carbonate Groups / Pawel G. Parzuchowski, Magdalena Jurczyk-Kowalska, Joanna Ryszkowska, Gabriel Rokicki // Journal of Applied Polymer Science. – 2006. - Vol. 102. - P. 2904–2914.
4. Bähr Moritz Linseed and soybean oil-based polyurethanes prepared via the non-isocyanate route and catalytic carbon dioxide conversion / Moritz Bähr, Rolf Mülhaupt // Green Chem.- 2012. – Vol. 14. - P. 483-489.
5. Development of soybean oil-based composites by solid freeform fabrication method: epoxidized soybean oil with bis or polyalkyleneamine curing agents system / Z. S. Liu., S. Z. Erhan , J. Xu , P. D. Calvert // J. Appl. Polym. Sci. - 2002. –Vol. 85, № 10. - P. 2100-2107.
6. Chemo-enzymatic epoxidation of oleic acid and methyl oleate in solvent-free medium / C. Orellana-Coca, U. Törnvall, D. Adlereutz at all // Biocatalysis and Biotransformation .- 2005.- Vol. 23.- P. 431–437.
7. Highly efficient epoxidation method of olefins with hydrogen peroxide as terminal oxidant bicarbonate as a co-catalyst and oxodiperoxo molybdenum (VI) complex as catalyst / Narottam Gharah, Santu Chakraborty, Alok K Mukherjee at all // Chem.Commun.- 2004.- №.22.- P. 2630-2632.
8. Fedorov A.V. Ekstratsiya peroksida vodoroda v orqanicheskuyu fazu I epoksidirovaniye olefinov v dvuxfaznix sistemax / A.V.Fedorov, L.P. Panicheva, A.Y. Yuffa // Vest.Tyumen.Qos.Univ.- 2004.- № 3.- P. 10-15.

РЕАКЦИОННОСПОСОБНЫЕ ПРОТОННЫЕ ИОННЫЕ ЖИДКОСТИ С ДВУМЯ ТИПАМИ ОСНОВНЫХ ЦЕНТРОВ

М.А. Гуменная

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины
Харьковское шоссе, 48, 02160, Киев, Украина
mary-g@ukr.net

В последнее время значительный интерес исследователей привлекают ионные жидкости. К таковым относят низкомолекулярные ионные жидкости (ИЖ) - жидкие при комнатной температуре или низкоплавкие соли, содержащие, по крайней мере, один органический катион; полимерные ионные жидкости (ПИЖ), полученные полимеризацией низкомолекулярных ионных жидкостей; а также олигомерные ионные жидкости (ОИЖ), занимающие промежуточное положение между первыми двумя группами. Последние могут сочетать преимущества как ИЖ, так и ПИЖ. В зависимости от типа ионной группы все ионные жидкости подразделяются на протонные, апротонные и цвиттер-ионные. Особый интерес представляют протонные ИЖ, образующиеся при реакции нейтрализации органических кислот и оснований Бренстеда. Уникальная способность к переносу протонов в развитой сетке водородных связей обусловливает высокую протонную проводимость таких систем в безводных условиях. Одним из факторов, способствующих увеличению переноса протонов, может являться наличие в системе основных центров двух различных типов (напр. гетероциклический фрагмент и алифатическая аминная группа) между которыми возможна миграция протонов. Однако информация о синтезе и свойствах таких ИЖ является фрагментарной. На данный момент известны низкомолекулярные апротонные ИЖ [1, 2], а также звездообразные кремнийсодержащие протонные ОИЖ [3] с двумя различными типами основных центров. При этом описанные соединения не содержат реакционноспособных групп, которые могут быть использованы в процессах получения полимеров. Реакционноспособные протонные соединения такого типа к настоящему времени не описаны.

Задача получения реакционноспособных соединений с двумя типами отличающихся основностью центров была поставлена в данной работе при синтезе как ИЖ, так и ОИЖ различной молекулярной архитектуры, а именно линейных и звездообразных кремнийсодержащих ионных жидкостей.

В основу синтеза положена реакция между эпоксидной и первичной аминной группами различных исходных веществ, которая приводит к образованию вторичной аминной и гидроксильной групп, обеспечивая бифункциональность получаемых соединений. Использование же при этом аминосодержащих гетероциклов открывает возможность синтеза реакционноспособных соединений с двумя типами основных центров в своём составе. Нейтрализацией последних различными кислотами были получены протонные ионные жидкости.

Для синтеза низкомолекулярных ИЖ в качестве исходных соединений использованы бутилглицидиловый эфир и 1-(3-аминопропил)имидазол (рис. 1).

При избытке последнего реакция между этими реагентами приводит к образованию 1-((3-(1Н-имидазол-1-ил)пропил)амино)-3-бутоксипропан-2-ола (BGE-Im), содержащего гидроксильную группу, а также два основных центра – вторичную алифатическую аминогруппу

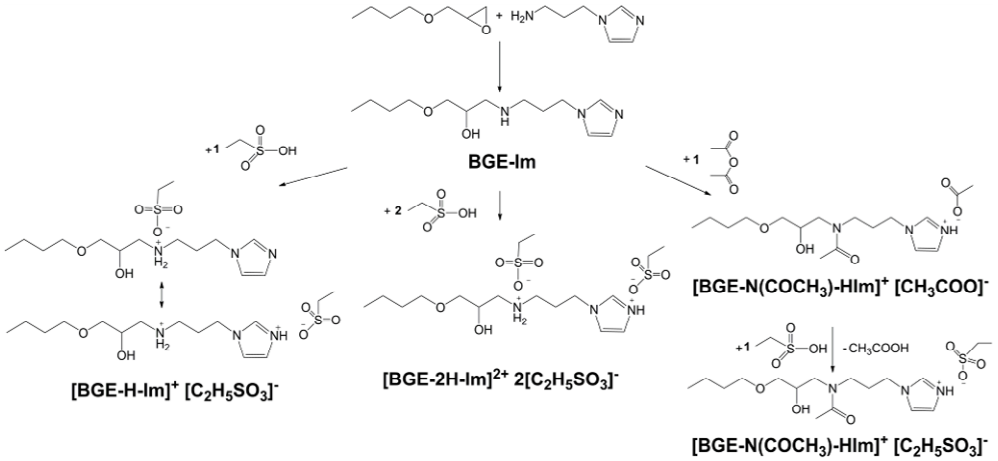


Рис.1 Схема синтеза низкомолекулярных ИЖ.

и имидазольный фрагмент, которые имеют различную основность (значения pKa близких по строению сопряженных кислот ди-н-бутиламина и N-метилимидазола составляют соответственно 11 и 7).

Нейтрализацию проводили из расчёта как на один ($[BGE\text{-}H\text{-}Im]^+$ $[C_2H_5SO_3]^-$), так и на оба основных центра ($[BGE\text{-}2H\text{-}Im]^{2+}$ $2[C_2H_5SO_3]^-$) (рис. 1). Идентификация полученных соединений проведена методами ИК и ^1H ЯМР спектроскопии. Установлено, что при различной степени нейтрализации основных центров этансульфокислотой происходит образование многоцентровых водородных связей с быстрой миграцией протонов между указанными центрами по механизму внутримолекулярного и межмолекулярного переноса. При этом с повышением температуры превалирующим становится механизм внутримолекулярного переноса.

Для защиты вторичной аминогруппы от протонирования проведено её ацилирование уксусным ангидридом с образованием уксуснокислой соли $[BGE\text{-}N(COCH_3)\text{-}HIm]^+$ $[CH_3COO]^-$. В последующей реакции с этансульфокислотой осуществлена замена ацетат-аниона на этансульфониевый $BGE\text{-}N(COCH_3)\text{-}HIm]^+[C_2H_5SO_3]^-$ (рис. 1).

Исследованы теплофизические свойства, проводимость, а также вязкость полученных ИЖ (табл.1). Соединение с наиболее высоким содержанием протонов $[BGE\text{-}2H\text{-}Im]^{2+}$ $2[C_2H_5SO_3]^-$ характеризуется наименьшим значением T_g и наиболее высоким значением протонной проводимости. Однако степень повышения величины проводимости не находится в прямой зависимости от изменения температуры стеклования и степени нейтрализации основных центров. Наблюдается отсутствие корреляции между значениями проводимости, температуры стеклования и значений вязкости ИЖ что, возможно, связано с существенным изменением реологического поведения соединений при нейтрализации основных центров.

При получении линейных олигомерных ионных жидкостей (рис. 2) в качестве эпоксидсодержащего исходного соединения был использован α,ω-диглицидиловый эфир олигооксиэтиленгликоля ММ 1000.

Его реакцией с избытком азотистых гетероциклов – 1-(3-аминопропил)имидазола, 2-аминопиридина или 2-амино-3-метилпиридина синтезировали соответствующие олигоэтиленоксиды с концевыми фрагментами, содержащими гетероциклы и вторичные амино- и гидроксильные группы.

Таблица 1

Свойства синтезированных ИЖ

Соединение	T_g,°C	T_d,°C	η, Па·с, 20°C	σ_{dc}, См/см, 20°C
BGE-Im	-52.8	322	1.39	$1.13\cdot10^{-6}$
$[BGE\text{-}H\text{-}Im]^+$ $[C_2H_5SO_3]^-$	-54.6	306	27.9	$8.34\cdot10^{-5}$
$[BGE\text{-}2H\text{-}Im]^{2+}$ $2[C_2H_5SO_3]^-$	-60.9	300	27.0	$5.45\cdot10^{-4}$
$[BGE\text{-}N(COCH_3)\text{-}HIm]^+$ $[CH_3COO]^-$	-51.0	196	8.32	$1,35\cdot10^{-5}$
$[BGE\text{-}N(COCH_3)\text{-}HIm]^+$ $[C_2H_5SO_3]^-$	-59.1	307	26.2	$1,38\cdot10^{-5}$

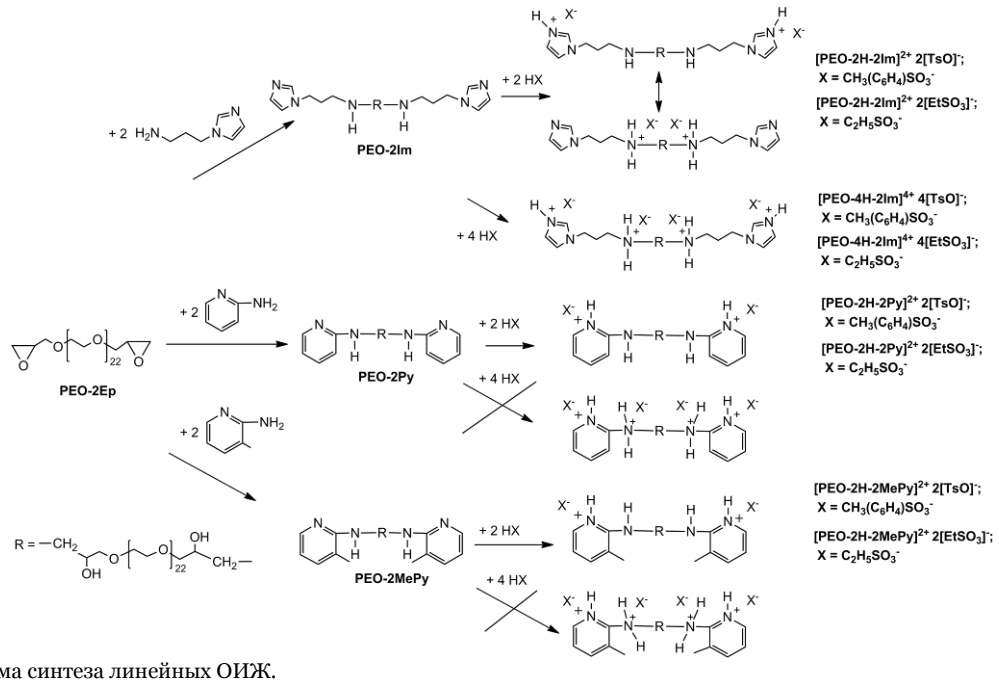


Рис.2. Схема синтеза линейных ОИЖ.

На второй стадии осуществляли нейтрализацию синтезированных олигомеров этан- или п-толуолсульфокислотами. Определено, что при получении ОИЖ на основе 1-(3-аминопропил)имидазола протонироваться могут гетероциклы и вторичные аминогруппы, тогда как для олигомеров с концевыми фрагментами 2-аминопиридина и 2-амино-3-метилпиридина можно ожидать протонирование только гетероциклов. Протонирование же вторичных аминогрупп ввиду их кислотного характера не происходит.

Исследованы строение, теплофизические свойства и проводимость полученных соединений (табл.2).

Таблица 2

Характеристики синтезированных линейных ОИЖ

ОИЖ	T_g, °C	T_{cc}, °C	T_{m1}, °C	T_{m2}, °C	$T_{d5\%}$, °C	Проводимость, σ_{dc}, См/см		
						40°C	60°C	120°C
$[PEO\text{-}2H\text{-}2Im]^{2+}2[TsO]^-$	-42.5	-26.6	18.3	30.2	279		$4.70\cdot10^{-5}$	$4.85\cdot10^{-4}$
$[PEO\text{-}4H\text{-}2Im]^{4+}4[TsO]^-$	-31.0				282		$5.29\cdot10^{-5}$	$6.44\cdot10^{-4}$
$[PEO\text{-}2H\text{-}2Im]^{2+}2[EtSO_3]^-$	-44.3	-32.1	15.3	31.3	287		$1.11\cdot10^{-4}$	$8.14\cdot10^{-4}$
$[PEO\text{-}4H\text{-}2Im]^{4+}4[EtSO_3]^-$	-54.6	-16.7	21.0	28.1	291	$3.33\cdot10^{-5}$	$1.00\cdot10^{-4}$	$5.01\cdot10^{-4}$
$[PEO\text{-}2H\text{-}2Py]^{2+}2[TsO]^-$	-40.1				259		$8.86\cdot10^{-5}$	$5.90\cdot10^{-4}$
$[PEO\text{-}2H\text{-}2Py]^{2+}2[EtSO_3]^-$	-44.8	-11.0		28.7	274		$1.34\cdot10^{-4}$	$9.20\cdot10^{-4}$
$[PEO\text{-}2H\text{-}2MePy]^{2+}2[TsO]^-$	-35.9			23.0	288	$1.86\cdot10^{-5}$	$8.64\cdot10^{-5}$	$1.03\cdot10^{-3}$
$[PEO\text{-}2H\text{-}2MePy]^{2+}2[EtSO_3]^-$	-43.5	8.2		23.8	277	$6.22\cdot10^{-5}$	$1.53\cdot10^{-4}$	$1.36\cdot10^{-3}$

Известно, что введение силсескиоксановой составляющей способствует повышению термостабильности и механических свойств полученных соединений, в том числе ионных жидкостей [3]. Таким образом, следующим этапом работы был синтез кремнийсодержащих звёздообразных олигомерных ионных жидкостей (рис.3). На первой стадии реакцией между олигомерным силсесквиоксаном, содержащим эпоксидные группы и 1-((3-(1Н-имидазол-1-ил)пропил)амино)-3-бутоксипропан-2-олом был получен олигомер, содержащий два типа основных центров – третичные аминогруппы и атомы азота гетероцикла в органическом обрамлении силсесквиоксанового ядра. На второй стадии данное вещество нейтрализовали этан- или *n*-толуолсульфокислотами.

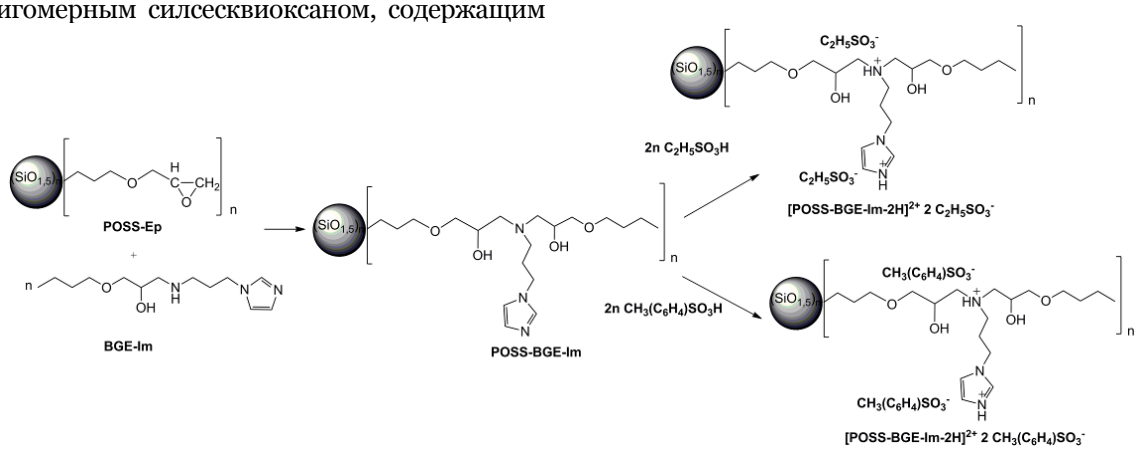


Рис.3. Схема синтеза POSS-ОИЖ.

Полученные соединения (POSS-ОИЖ) при комнатной температуре являются вязкими жидкостями. Их идентификацию осуществляли методами ИК и ^{1}Н ЯМР спектроскопии. Исследованы теплофизические свойства и проводимость синтезированных POSS-ОИЖ.

В данной работе предложены методы синтеза реакционноспособных низкомолекулярных ионных жидкостей, а также олигомерных ионных жидкостей различной молекулярной архитектуры с двумя типами ионных центров. Исследованы строение, теплофизические свойства и проводимость полученных соединений. Значения проводимости находятся в пределах 10^{-5} – 10^{-3} См/см в безводных условиях. Температура начала разложения составляет 196 – 307 °C. Данные вещества являются перспективными в синтезе полимерных аналогов ионных жидкостей для электрохимических устройств различного назначения.

1. P.N. Reddy, P. Padmaja, B.V.S. Reddy, G. Rambabu, Ionic liquid/water mixture promoted organic transformations, RSC Adv. 5 (2015) 51035–51054.
2. R. Ratti, Ionic liquids: synthesis and applications in catalysis, Adv. Chem. 2014 (2014).
3. A. Harada, S. Koge, J. Ohshita, Y. Kaneko. Preparation of a thermally stable room temperature ionic liquid containing cage-like oligosilsesquioxane with two types of side-chain groups, Bull. Chem. Soc. Jpn. 89 (2016) 1129–1135.

ОЛИГОМЕРНЫЕ ДОНОРЫ АНИОНОВ И НАНОКОМПОЗИТНЫЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ И ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИЕ АНИОНООБМЕННЫЕ МЕМБРАНЫ НА ИХ ОСНОВЕ

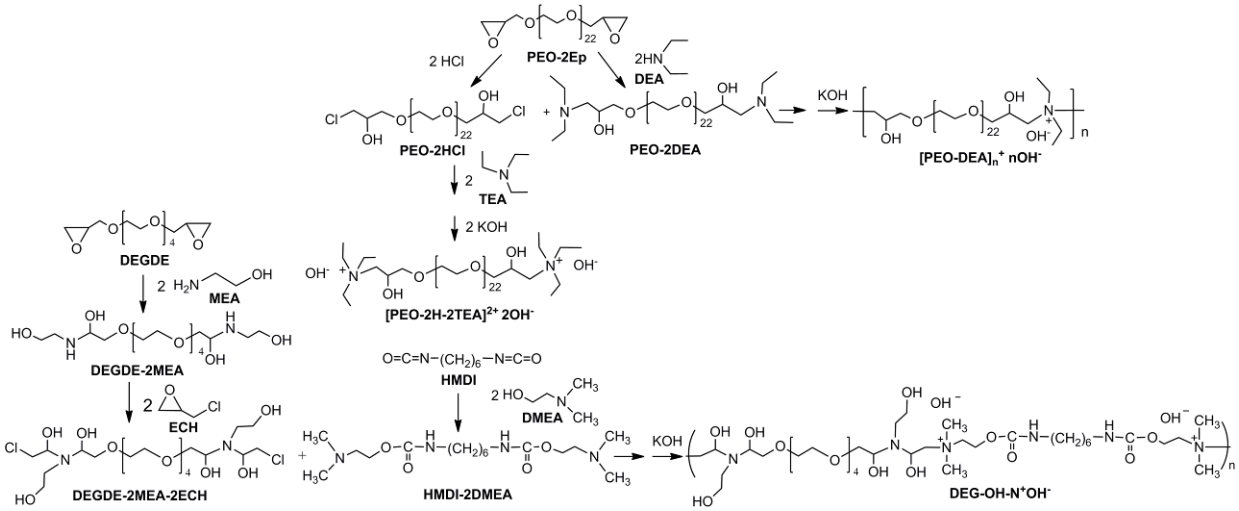
М.А. Гуменная, Н.С. Клименко, А.В. Стрюцкий, Е.В. Лобко, В.В. Клепко, В.В. Шевченко

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины
Харьковское шоссе, 48, 02160, Киев, Украина
mary-g@ukr.net

Топливные элементы (ТЭ), в которых в качестве твердого электролита используются полимерные ионообменные мембраны (протон и гидроксид-анион проводящие), привлекают значительный интерес как эффективные альтернативные экологически безопасные источники электроэнергии. В качестве топлива в ТЭ данного типа наиболее широко используется водород, а также низкомолекулярные спирты, в первую очередь метанол, которые могут служить как источником протонов, так и гидроксид-анионов. При эксплуатации ТЭ на основе протонообменных мембран возникает ряд проблем, связанных с высокой стоимостью мембран, необходимостью использования дорогих Pt катализаторов чувствительных к примесям CO, который вызывает их отравление, низкую скорость электродных реакций и т.д.

В последние годы все большее внимание привлекает использование в качестве полимерных электролитов анионообменных мембран (АОМ), в которых осуществляется обмен гидроксид-ионов. Использование щелочной среды имеет ряд преимуществ, среди которых возможность использования более дешевых катализаторов (Ag, Ni) при температурах до 80°C.

В данной работе предложен подход, основанный на использовании реакционноспособных гидроксилсодержащих олигомеров и полимеров, которые сочетают в одной молекуле ионные группы, являющиеся донорами гидроксид-анионов и олигоэфирную ионопроводящую фазу. Синтез данных соединений включал несколько стадий: получение реакционноспособных олигомеров с концевыми атомами хлора, получения олигомеров с концевыми третичными атомами азота, синтез на их основе олигомерных и полимерных допантов с четвертичными аммониевыми катионами и хлорид-анионами, которые заменяли на гидроксид-анионы.



На следующем этапе синтезированный олигомер $[PEO\text{-}2H\text{-}2TEA]^{2+}2OH^-$ и полимер $[PEO\text{-}DEA]^{n+}nOH^-$ использовали как доноры гидроксид-анионов при получении АОМ золь-гель методом, а на основе DEG-OH-N^+OH^- синтезированы АОМ сшитого строения реакцией между гидроксильными группами полимеров и 1,6-гексаметилендиизоцианатом.

Химическое строение синтезированных соединений доказано методом ИК-спектроскопии, исследованы их структура и теплофизические свойства. Согласно данным ТГА, температура начала термоокислительной деструкции синтезированных допантов и мембран на их основе находится в пределах от 170°C до 250°C. Значения ионной проводимости в безводных условиях, определенные методом ДРС, находятся в диапазоне от 10^{-6} при 40°C до 10^{-4} См/см при 120°C.

Данное исследование выполнено в рамках проекта 26-18 «Разработка ионообменных композитных полимерных мембран для полимерэлектролитных водородных топливных ячеек» целевой комплексной программы научных исследований НАН Украины.

СТРУКТУРА ТА ВЛАСТИВОСТІ ФУНКЦІОНАЛЬНИХ НАНОКОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ ПОЛІЕЛЕКТРОЛІТНИХ КОМПЛЕКСІВ І НАНОЧАСТИНОК Cu І Ag

В.Л. Демченко, С.В. Рябов, Л.А. Гончаренко

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
Харківське шосе, 48, 02160, Київ, Україна
dvaleriyl@ukr.net

Нанокомпозити з наночастинками міді та срібла проявляють антибактеріальні властивості і, отже, можуть бути перспективними для застосування у різних галузях медицини та харчової промисловості. Проте ефективність антимікробної дії нанокомпозитів залежить від багатьох чинників, таких як розмір наночастинок, їх концентрація, розподіл тощо.

На сьогодні відомі способи отримання антимікробних нанокомпозитів шляхом подрібнення наповнювача (мідь, срібло, цинк) із подальшим введенням його в полімерну матрицю. Ця технологія складна й дорога, до того ж призводить до значної агрегації наповнювача в полімерній матриці, що знижує протимікробну активність матеріалів.

Тому метою даної роботи є дослідження особливостей структурної організації, морфології та антимікробних властивостей нанокомпозитів, що містять наночастинки міді та срібла, отриманих технологічно простим і дешевим способом – хімічним та термохімічним відновленням іонів металів у поліелектроліт-металічних комплексах.

Було сформовано 4 типи полімерних нанокомпозитів на основі поліелектролітних комплексів (ПЕК) типу пектин–поліетиленімін і наночастинок міді або срібла шляхом хімічного та термохімічного відновлення іонів металів у поліелектроліт-металічних комплексах (ПМК).

I тип нанокомпозитів ПЕК–Cu/Cu_2O. Методом рентгеноструктурного аналізу встановлено, що при хімічному відновленні іонів міді в поліелектроліт-металічних комплексах формуються нанокомпозити типу ядро-оболонка Cu/Cu_2O. Показано, що при збільшенні кількості хімічного відновника посилюється прояв металічної фази Cu і зменшується вміст Cu_2O. Було виявлено, що оптимальне мольне співвідношення відновник:іон металу дорівнює 6, при якому повною мірою реалізується структурний прояв Cu. Також було сформовано мідьвмісні нанокомпозити в залежності від часу відновлення і показано, що оптимальний час відновлення становить 2,5–3 години.

II тип нанокомпозитів ПЕК–Cu. Нанокомпозити отримували методом термохімічного відновлення, тобто шляхом нагрівання плівки ПМК до певної температури. Було показано, що термохімічне відновлення іонів міді відбувається за температури 170 °C і вище. Механізм термохімічного відновлення полягає в тому, що при нагріванні ПМК руйнуються і електрони від атомів азоту поліетиленіміну переходять до іонів міді.

III тип нанокомпозитів ПЕК–Ag. Нанокомпозити були отримані методом хімічного відновлення іонів срібла в ПМК. Методом ширококутової рентгенографії було встановлено, що оптимальне співвідношення відновник:іон срібла дорівнює 2, оскільки при подальшому збільшенні кількості відновника вміст срібла не змінюється.

IV тип нанокомпозитів ПЕК–Ag. Нанокомпозити були отримані методом термохімічного відновлення іонів срібла в ПМК. Методом рентгеноструктурного аналізу встановлено, що термохімічне відновлення іонів срібла відбувається за температури 110 °C і вище, тоді як для термохімічного відновлення іонів міді потрібна температура 170 °C і вище. Показано, що оптимальна температура формування срібловмісних нанокомпозитів 140–150 °C.

Також досліджували отримані нанокомпозити на антимікробні властивості. Використовували модельні грам-позитивні і грам-негативні бактерії *E.coli* та *S.aureus*. Для досліджень вирізали плівки 1×1 см, як контрольний зразок використовували плівку ПЕК.

Проведені дослідження показали, що нанокомпозити з наночастинками міді, отримані різними методами – хімічним і термохімічним відновленням – мають приблизно однакову антимікробну активність. Натомість нанокомпозити з наночастинками срібла, отримані методом термохімічного відновлення, мають значно кращу антимікробну активність, ніж отримані хімічним відновленням.

Отримані результати повністю корелюють із даними трансмісійної електронної мікроскопії.

СТРУКТУРА ТА ТЕРМОМЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОКОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЮЛОЗИ, ПОЛІЕТИЛЕНІМІНУ ТА НАНОЧАСТИНОК Cu/Cu_2O

В.Л. Демченко, С.В. Рябов, Л.А. Орел

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
Харківське шосе, 48, 02160, Київ, Україна
dvaleriyl@ukr.net

В останні роки стрімко зростає інтерес до вивчення полімерних нанокомпозитів, що містять нананочастинки металів або оксидів металів, через їхні унікальні фізико-хімічні, фізико-механічні та біологічні властивості. Формування металовмісних нанокомпозитів з використанням високомолекулярних сполук є актуальним напрямом наукових досліджень, що пов'язано з широкими можливостями їх практичного застосування.

Полімер-металічні нанокомпозити, що містять наночастинки міді, мають спеціальні оптичні, каталітичні й антибактеріальні властивості. У зв'язку з цим дослідження структурної організації та фізико-механічних характеристик мідьвмісних нанокомпозитів є безумовно актуальним завданням.

Метою даної роботи було дослідження структурної організації та термомеханічних властивостей поліелектроліт-металічних комплексів (ПМК), отриманих на основі протилежно заряджених поліелектролітів карбоксиметилцелюлоза–поліетиленімін і солі $CuSO_4$, а також сформованих із них нанокомпозитів методом хімічного відновлення іонів Cu^{2+} в ПМК як у вихідному стані, так і під дією постійного електричного поля.

Дослідження методом ширококутової рентгенографії показало, що при переході від полімерної системи КМЦ–ПЕІ до КМЦ–Cu^{2+}–ПЕІ на рентгенівській дифрактограмі останнього з'являється дифракційний максимум дифузного типу при $2\theta_m \approx 12{,}6^o$, який характеризує існування поліелектроліт-металічних комплексів. Встановлено, що внаслідок хімічного відновлення іонів Cu^{2+} в ПМК за допомогою борогідриду натрію ($BH_4^-/Cu^{2+}=4$) утворюється нанокомпозит типу КМЦ–ПЕІ–Cu/Cu_2O (рис. 1). Показано, що хімічне відновлення іонів Cu^{2+} в ПМК у постійному електричному полі збільшує вміст у композиті металічної фази міді.

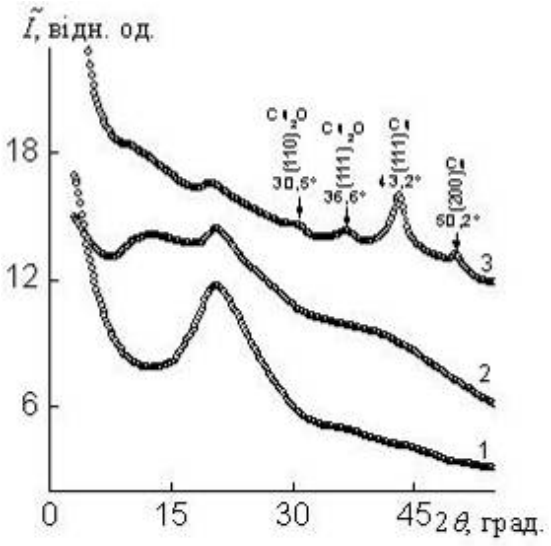


Рис. 1. Ширококутові рентгенівські дифрактограми зразків ПЕК КМЦ–ПЕІ (1), ПМК КМЦ –Cu^{2+}– ПЕІ (2) та нанокомпозиту КМЦ–ПЕІ –Cu/Cu_2O (3).

Встановлено, що нанокомпозити КМЦ–ПЕІ–Cu/Cu_2O, сформовані під дією постійного електричного поля, характеризуються значно вищим рівнем гетерогенності структури, зростанням розміру областей гетерогенності та зниженням відносної деформації.

ВПЛИВ БУДОВИ ІЗОЦІАНАТУ НА ХАРАКТЕР ТЕРМООКИСНОЇ ДЕСТРУКЦІЇ ГЛІКОПОЛІМЕРІВ

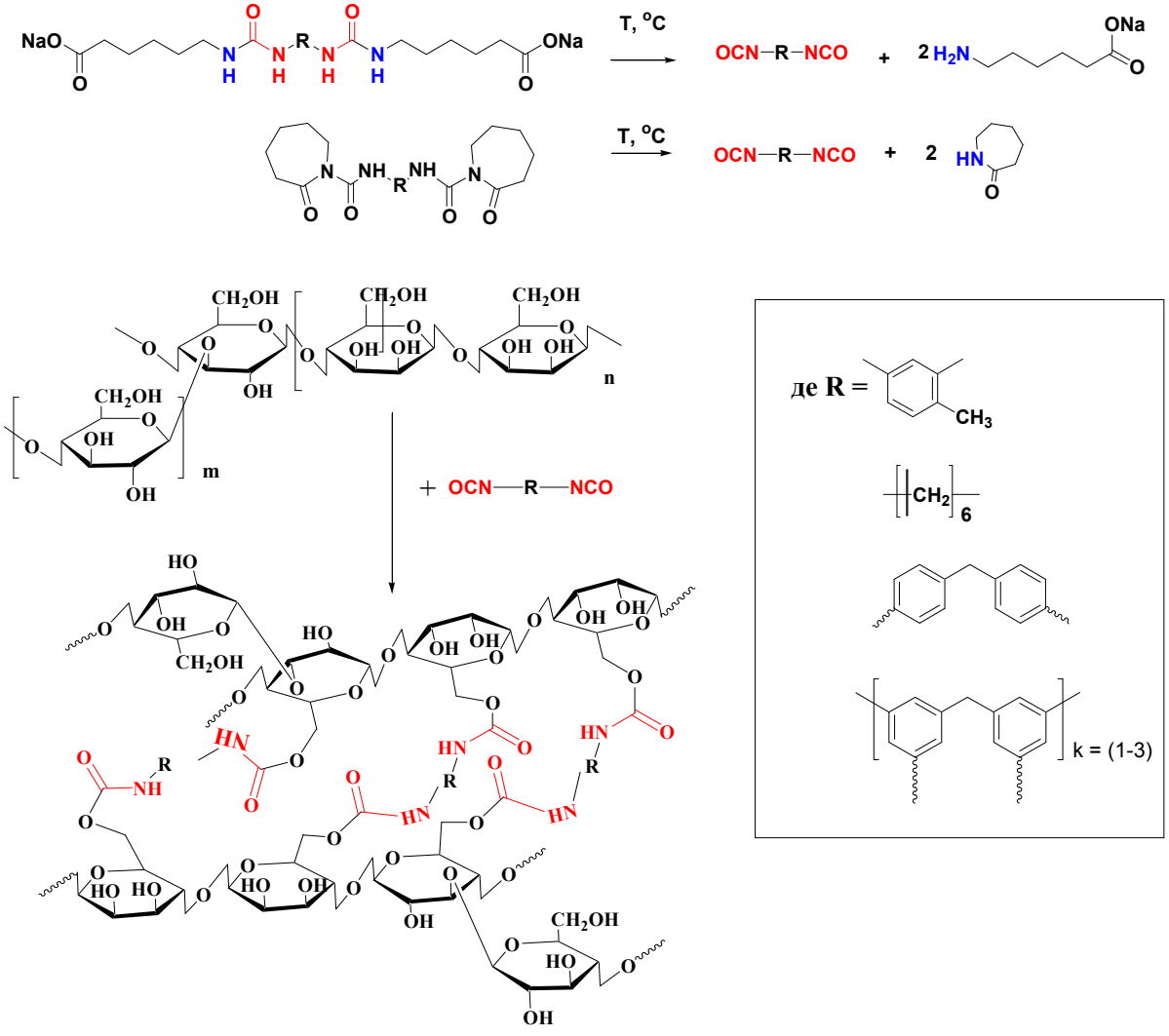
К.С. Діденко, Н.В. Козак, В.В. Клепко

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
didenko.katherina@gmail.com

Дослідження властивостей поліфункціональних матеріалів на основі природних полімерів є актуальним напрямком хімії полімерів. Для глікополімерів на основі полісахаридів та блокованих ізоціанатів (БІЦ), варіювання типу блокувального агенту, а також будови ізоціанату може суттєво впливати на характеристики системи.

Глікополімери (ГП) на основі конжак глюкоманату (КГМ) та ді- і поліізоціанатів, блокованих ε-капролактамом (КЛ) та/або натрієвою сіллю амінокапронової кислоти (АКК) зі ступенем заміщення гідроксильних груп 40 і 80% одержували у процесі взаємодії гідроксильних груп полісахариду з ізоціанатними групами, що вивільняються за температури термічної дисоціації блокованого ізоціанату

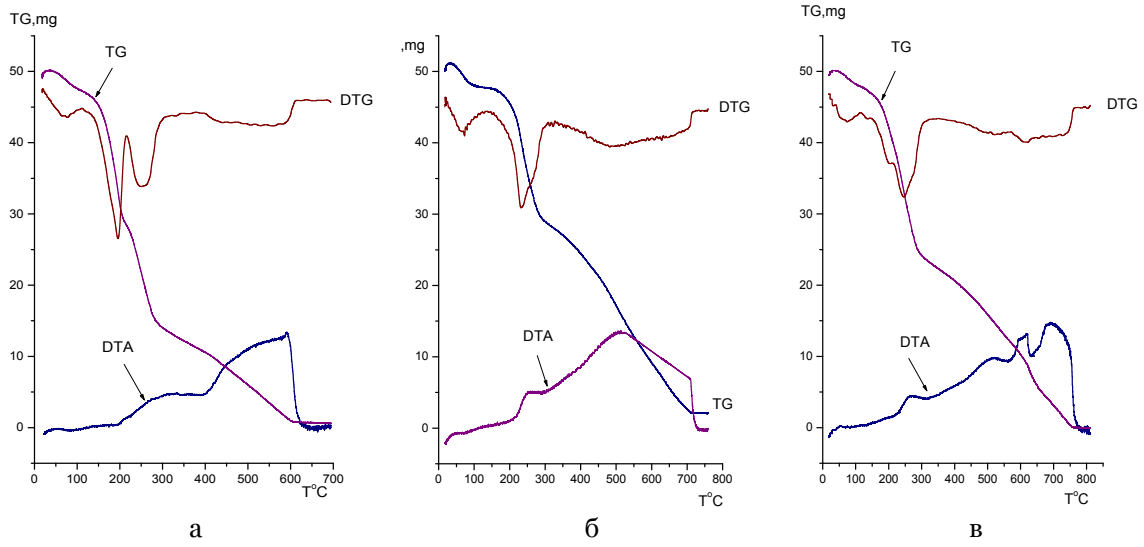
У процесі синтезу ГП відбуваються дві паралельні реакції: реакція термічної дисоціації БІЦ і зшивання КГМ, які наведено на схемі.



Вплив будови ізоціанату та типу блокувального агенту на термостійкість і характер термоокисної деструкції ГП досліджували з використанням методу термогравіметрії (ТГА). Згідно даних ТГА термоокисна деструкція досліджених систем складається з кількох стадій. Їх кількість і характер розкладу залежить від будови та функціональності ізоціанату, природи блокувального агента, ступеню заміщення ОН-груп полісахариду.

Спільними рисами процесу термоокисної деструкції всіх розглянутих ГП є наступні: стадія видалення сорбованої вологи, стадія інтенсивного термоокисного розкладу і високотемпературна стадія втрати маси.

На рис. 1 представлено типові криві ТГА для ГП на основі блокованих капролактамом ароматичних ізоціанатів різної функціональності з розрахунковим ступенем зміщення гідроксильних груп полісахариду 40%, який відповідає участі у реакції первинних гідроксильних груп КГМ.



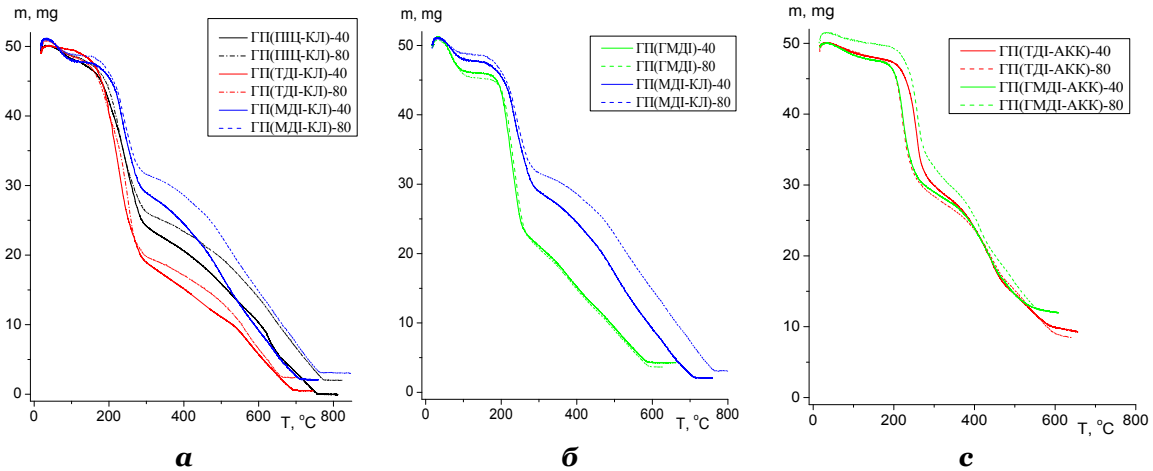
а б в

Рис. 1. Криві ТГА для ГП на основі блокованих капролактамом ароматичних ізоціанатів різної функціональності
а – о-ТІЦ, б – ДФМДІ, в – ПІЦ;

Стадія втрати маси в області температур від 45°С до 140°С, супроводжується ендотермічним піком на кривих ДТА і відповідає видаленню сорбованої вологи. Інтенсивний термоокисний розклад відбувається в області температур від 200°С до 400°С. Широкий пік на кривих ДТГ в області температур від 500°С до 700°С найчастіше пов'язують із розкладом вуглецевого скелету полімеру.

При збільшенні частки заміщених гідроксильних груп полісахариду термостійкість ГП на основі ароматичних ізоціанатів, блокованих капролактамом (ТДІ-КЛ, МДІ-КЛ, ПІЦ-КЛ) зростає. Температури, які відповідають максимальній швидкості втрати маси на стадіях інтенсивного термоокисного розкладу зміщуються в бік зростання, суттєво збільшується величина коксового залишку (рис.2а).

На термостійкість ГП на основі аліфатичного ГМДІ, блокованого капролактамом, ступінь заміщення гідроксильних груп полісахариду практично не впливає, причому термостійкість таких ГП є значно нижчою, ніж термостійкість всіх розглянутих систем на основі ароматичних ізоціанатів (рис.2б).



а ***б*** ***с***

Рисунок 2. Вплив ступеню заміщення гідроксильних груп КГМ на термостійкість ГП.

Зшивання КГМ водорозчинними блокованими діізоціанатами (ГМДІ-АКК та ТДІ-АКК) дозволяє одержувати полімерні системи на основі КГМ із спільного розчинника – води. Це не тільки покращує екологічні характеристики процесу, але і сприяє гомогенізації реакційної суміші завдяки більш рівномірному суміщенню реагентів.

Результати термогравіметричного аналізу зразків ГП на основі КГМ та ТДІ, блокованому КЛ або АКК з однаковим ступенем заміщення ОН-груп дозволяють зробити висновок про покращення однорідності системи на основі водорозчинних БІЦ у порівнянні з КЛ-блокованими. На це вказує зменшення кількості стадій інтенсивного розкладу та більш рівномірний характер вигорання зразків (рис. 3).

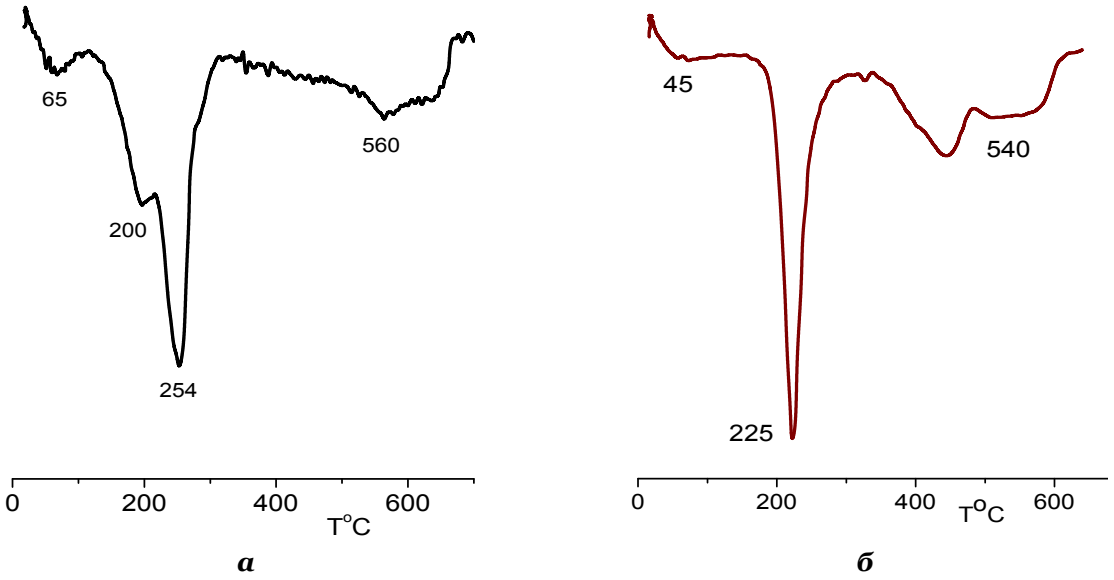


Рисунок 3. Криві ДТГ глікополімерів на основі КГМ та блокованого ТДІ:
а –ГП(ТДІ-КЛ)-80, б –ГП(ТДІ-АКК)-80.

В загальному випадку більш термічно стійкими виявились системи на основі ароматичних ізоціанатів, блокованих капролактамом. Збільшення частки модифікатора у реакційні суміші незначним чином впливає на термічні характеристики ГП на основі ГМДІ але суттєво покращує термостійкість ГП на основі МДІ (рис.2). Для КГМ, модифікованого водорозчинними блокованими діізоціанатами більш стійкими виявились системи на основі аліфатичних модифікаторів.

МЕХАНІЗМИ КРИСТАЛІЗАЦІЇ ПОЛІМЕРНИХ МІКРО- І НАНОКОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ ПОЛІКАРБОНАТУ

Р.В. Динжос[1], Н.М. Фіалко[2], В.М. Махровський[1], Ю.В. Шеренковский[2]

[1]Миколаївський національний університет ім. В.О.Сухомлинського
вул. Нікольська 24, 54030, Миколаїв, Україна
dinzhosrv@gmail.com
[2]Інститут технічної теплофізики НАН України
ул. Желябова, 2 а, Киев, 03680, Украина
nmfialko@ukr.net

В останній період спостерігається тенденція до розширення областей використання полімерних матеріалів за рахунок застосування їх різних композицій. Дані композиції, як відомо, мають істотно більш широкий спектр фізико-механічних і технологічних властивостей. При цьому особливо виділяються полімерні мікро- і нанокомпозити, властивості яких поліпшені введенням в полімерну матрицю щодо незначної кількості частинок наповнювача відповідних розмірів [1-5].

Завдання розробки нових полімерних мікро- і нанокомпозитів вимагають проведення поглиблених досліджень, спрямованих на вивчення особливостей формування їх структури в процесі кристалізації, що у великій мірі визначає властивості одержуваних матеріалів.

Дана робота присвячена експериментально-теоретичних досліджень закономірностей структуроутворення полімерних мікро- і нанокомпозитів на основі полікарбонату, наповнених вуглецевими нанотрубками або мікрочастинками алюмінію.

У завдання дослідження входило встановлення механізмів структуроутворення при охолодженні полімерних композитів з розплаву. При цьому розгляду підлягали дані механізми на стадії зародження окремих структурно упорядкованих подобластей (стадія нуклеации) і на стадії утворення таких подобластей у всьому обсязі композиту (стадія кристалізації в обсязі матеріалу в цілому). Дослідження проводилися для зазначених вище полімерних композитів при зміні масової частки наповнювачів від 0,2 до 4% і варіюванні швидкості охолодження композиту від 0,0083 К / с (0,5 К / хв) до 0,333 К / с (20 К / хв) .

В роботі ставилося також завдання проведення порівняльного аналізу механізмів структуроутворення в розглянутих композитах і власне полімерній матриці.

Використовувана експериментально-теоретична методика встановлення механізмів структуроутворення включала два етапи, перший з яких складався в експериментальному визначенні екзотермії затвердіння композиту при його охолодженні з розплаву із заданою постійною швидкістю. Тут тепловий потік, що відводиться від композиту, визначався в сухій атмосфері азоту методом диференціальної скануючої калориметрії (ДСК) на установці Perkin Elmer DSC-2 с модифікованим програмним забезпеченням від IFA Gmb, Ulm [6]. При цьому зразок, поміщений в клітинку, нагрівався до температури 550 К, що перевищує температуру плавлення матриці приблизно на 50 К, витримувався при даній температурі протягом 180 с і далі охолоджувався до температури рівної 400 К при фіксованій швидкості його охолодження.

Другий етап застосовуваної методики полягав в теоретичному визначенні на основі отриманих експериментальних даних характеристик структуроутворення на стадії початку формування в матеріалі окремих упорядкованих структур з використанням рівняння нуклеації і в знаходженні параметрів освіти таких структур на стадії їх формування в повному обсязі композиту із застосуванням рівняння Колмогорова - Аврамі.

При проведенні експериментів були отримані також відповідні екзотерми кристалізації для полімерної матриці при різних швидкостях V_t охолодження з розплаву. Тут характер екзотерм в цілому аналогічний таким для розглянутих композитів при відносно невеликому вмісті наповнювача (ω = 0,2%). Тобто при всіх досліджених швидкостях охолодження V_t екзотерми кристалізації полімерної матриці містили лише унімодальні піки, рівень яких знижувався з ростом V_t.

Отримані експериментальні дані про кінетику кристалізації розглянутих композитів, як вже зазначалося, слугували основою для теоретичного визначення відповідних параметрів структуроутворення.

Розглянемо особливості структуроутворення досліджуваних композитів на початковій стадії їх кристалізації - стадії нуклеації. Тут визначенню підлягали такі основні характеристики кристалоутворення, як

наведений параметр нуклеації a_m і наведений транспортний бар'єр K_m [6, 7].

$$a_m = Z \Big/ k\left(\Delta H_m^o\right)^m \ , \ K_m = A\,exp\left(\Delta E / kT_N\right)$$

Що стосується зміни з ростом вмісту наповнювача ω наведеного параметра нуклеації a_m і наведеного транспортного бар'єра K_m, то для розглянутих композитів характер данної зміни виявляється аналогічним при m = 1 і m = 2. З підвищенням ω значення наведеного параметра нуклеації a_m збільшуються, а транспортного бар'єра K_m падають (див. дані табл. 3). Зростання a_m пов'язаний, як відомо, зі збільшенням швидкості кристалізації на її початковій стадії, а зниження K_m - зі зменшенням обмежень по транспорту сегментів матриці через поверхню ламель-кристал.

З використанням результатів експериментальних досліджень відповідно до рівнянь нуклеації встановлені закономірності структуроутворення досліджуваних композитів на початковій стадії їх кристалізації - стадії нуклеації. Показано наявність на даній стадії двох механізмів кристалізації - площинного і об'ємного при деякій перевазі останнього.

З метою виявлення особливостей структуроутворення на другій стадії кристалізації полімерних композитів (кристалізація в об'ємі композиту в цілому) виконаний аналіз отриманих результатів експериментальних досліджень в рамках стандартного і модифікованого рівнянь Колмогорова - Аврамі. Встановлено, що на даній стадії кристалізація відбувається за двома механізмами, перший з яких пов'язаний з кристалізацією власне полімерної матриці (на флуктуаціях густини полімеру), другий - з кристалізацією, центрами якої слугували частинки наповнювача. Показано, що другий із зазначених механізмів зі збільшенням вмісту наповнювача трансформується від механізму напруженої матриці наступним чином: для композитів, наповнених вуглецевими нанотрубками, до двовимірного поверхневого механізму, а для композитів, наповнених частками алюмінію, - до одновимірного механізму утворення голчастих структур.

1. J. Hernandez-Montelongo, N. Naveas, S. Degoutin, N. Tabary, F. Chai, V. Spampinato, G. Ceccone, F. Rossi, V. Torres-Costa, M. Manso-Silvan, B. Martel // Carbohydrate Polymers. – 2014. – 110. – P. 238-252.
2. D. Diaz-Bleis, C. Vales-Pinzón, Y. Freile-Pelegrín, J.J. Alvarado-Gil // Carbohydrate Polymers. – 2014. – 99. – P. 84-90.
3. Samanvaya Srivastava, Jennifer L. Schaefer, Zichao Yang, Zhengyuan Tu and Lynden A. Archer // Advansed Material. – 2014. – 26. – P. 201-234.
4. Kingshuk Dutta, Piyush Kumar, Suparna Das and Patit P. Kundu // Polymer Reviews. – 2014. – 54. – P. 1-32.
5. Parvathalu Kalakonda, Yanial Cabrera, Robert Judith, Georgi Y. Georgiev, Peggy Cebe and Germano S. Iannacchione // Nanomaterials and Nanotechnology. – 2015. – 5. – P. 1-7.
6. V.P. Privalko, R.V. Dinzhos, E.G. Privalko // Thermochimica Acta. – 2005. – 428, – P. 76-82.
7. R.V. Dinzhos, E.G. Privalko, V.P. Privalko // J. Macromol Sci. Phys. – 2005. – B44. – P. 421-430.

ДОСЛІДЖЕННЯ ЕФЕКТИВНОСТІ ФУНКЦІОНАЛЬНИХ ДОБАВОК НА ОСНОВІ ПРИРОДНОВІДНОВЛЮВАНОЇ СИРОВИНИ НА ДЕГРАДАБЕЛЬНІСТЬ ПОЛІВІНІЛОВОГО СПИРТУ ПІД ДІЄЮ УЛЬТРАЗВУКУ

Т.В. Дмитрієва, С.К. Кримовська, В.І. Бортницький, Г.Ф. Невмержицька

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
Харківське шосе, 48, 02160, Київ, Україна

Вирішенням проблеми полімерних відходів є створення полімерів, які зберігають свої експлуатаційні характеристики тільки на протязі періоду експлуатації виробів з них, а потім руйнуються під впливом природних факторів.

Здатність полімерів до руйнування під дією різних факторів визначається їх структурними характеристиками: хімічна природа, молекулярна маса, розгалуженість ланцюга, наявність і природа бокових груп, наявність замісників в полімерному ланцюгу. Біодеградація, як правило, ініціюється процесами: термічним, фотоокислення, механічна деструкція. В наслідок цього відбувається зниження молекулярної маси полімеру, утворення низькомолекулярних фрагментів, їх асиміляція, утворення кінцевих гідроксильних, карбоксильних або карбонільних груп. Важливим фактором є кристалічність, яка знижує здатність до деструкції і аморфність структури, яка підвищує цю здатність [1, 2].

Моделювання процесу деградабельності полімерів досліджували на основі полівінілового спирту у водних розчинах під впливом ультразвуку. Визначали реологічні характеристики композицій в залежності від концентрації добавок і часу озвучення.

Основою функціональних добавок використані компоненти з природновідновлюваної сировини.

Полівініловий спирт (ПВС) є одним із компонентів які можуть додаватися до поліолефінів з метою забезпечення їм біодеградабельних властивостей, завдяки наявності гідроксильних груп [3-4], або бути основою біодеградабельних композицій [5].

Деструктивні процеси в водних розчинах ПВС різної концентрації ініціювали шляхом ультразвукового опромінювання при частоті 22 кГц на протязі (5 – 20) хвилин.

Вплив ультразвукового диспергування визначали вимірюванням кінематичної в'язкості в сст. на капілярному віскозиметрі ВПЖ при температурі 25°С. Вплив функціональних добавок визначали за швидкістю деструкції $V_д$, сст./хв.

В таблиці 1 наведені склади композицій на основі ПВС концентрацій 1 % мас. і 3 % мас. з додаванням модифікованих рослинних олій – соєвої (ОМСМ) і ріпакової (ОМРМ) та значення кінематичної в'язкості після впливу УЗ – опромінювання.

Таблиця 1

Склад композицій на основі ПВС з функціональними добавками модифікованих рослинних олій та їх кінематична в'язкість після впливу УЗ – опромінювання

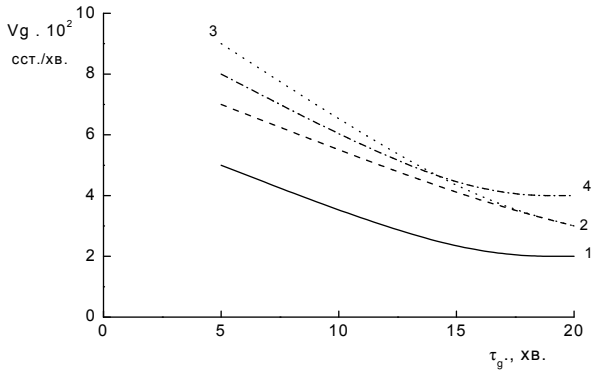
Ч.ч.	Концентрація ПВС, %	Функціональна добавка	Кількість, % мас.	Кінематична в'язкість після УЗ – опромінювання, сст.			
				0'	5'	15'	20'
1	1	-	-	1,83	1,58	1,54	1,54
2	1	ОМСМ	0,5	2,11	1,75	1,55	
3	1	ОМСМ	1	2,35	1,89	1,7	1,68
4	1	ОМСМ	3	2,91	2,51	2,25	2,09
5	1	ОМРМ	0,5	2,41	1,70	1,57	1,53
6	1	ОМРМ	1	2,72	1,87	1,67	1,6
7	1	ОМРМ	3	4,7	2,1	1,9	1,8
8	3	-	-	7,25	5,8	4,89	4,16
9	3	ОМСМ	0,5	9,08	7,44	6,23	5,93
10	3	ОМСМ	1	9,69	7,88	6,41	6,23
11	3	ОМСМ	3	12,43	10,44	9,24	7,96
12	3	ОМРМ	0,5	9,56	7,32	5,57	6,80
13	3	ОМРМ	1	10,77	7,75	6,49	6,74
14	3	ОМРМ	3	14,9	7,6	6,2	6,0

На основі одержаних даних зміни кінематичної в'язкості була розрахована швидкість деструкції $V_д$, сст./хв.

На рисунку 1 наведені залежності зміни швидкості деструкції 1 % розчину ПВС з функціональною добавкою ОМСМ.

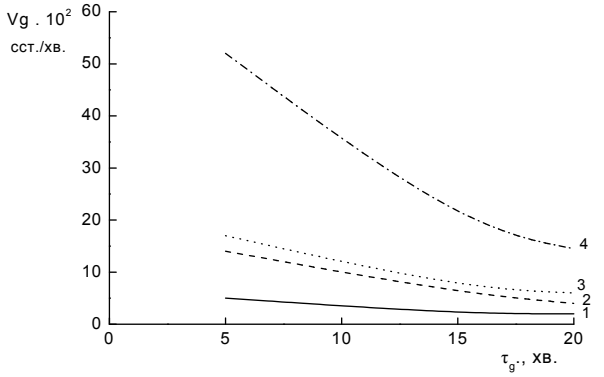
З наведених даних видно, що максимальна швидкість деструкції в композиції 1 % ПВС + ОМСМ досягається при концентрації добавки 1 % мас. за час УЗ – опромінювання 5 хв. поступово знижуючись.

На рисунку 2 наведені залежності зміни швидкості деструкції 1 % розчину ПВС з функціональною добавкою ОМРМ.



Концентрація ОМСМ, %: 1 – 0; 2 – 0,5; 3 – 1; 4 – 3

Рисунок 1 - Залежність швидкості деструкції $V_д$ 1 % розчину ПВС в залежності від часу УЗ – опромінювання і концентрації функціональної добавки ОМСМ.



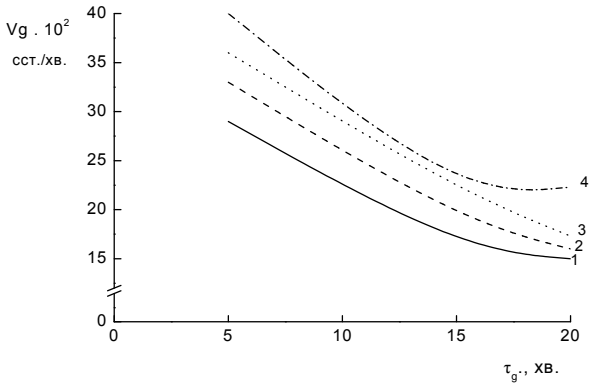
Концентрація ОМРМ, %: 1 – 0; 2 – 0,5; 3 – 1; 4 – 3

Рисунок 2 – Залежність швидкості деструкції $V_д$ 1 % розчину ПВС в залежності від часу УЗ – опромінювання і концентрації функціональної добавки ОМРМ.

З наведених даних видно, що максимальна швидкість деструкції в композиції 1 % ПВС + ОМРМ досягається при концентрації добавки 3 % мас. за час УЗ – опромінювання 5 хвилин поступово знижуючись. Якщо співставити ці дві функціональні добавки за деструктивними якостями, то можна констатувати, що ОМРМ є більш ефективною ніж ОМСМ в композиції 1 % ПВС.

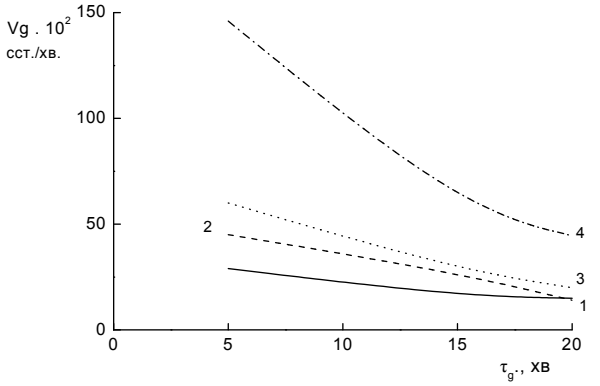
Подальші дослідження були спрямовані на встановлення впливу функціональних добавок при збільшенні концентрації полімеру ПВС до 3% мас.

На рисунках 3 і 4 наведені залежності швидкості деструкції 3% розчину ПВС з добавками ОМСМ і ОМРМ після УФ-опромінювання.



Концентрація ОМСМ, %: 1 – 0; 2 – 0,5; 3 – 1; 4 – 3

Рисунок 3 – Залежність швидкості деструкції $V_д$ 3 % розчину ПВС в залежності від часу УЗ – опромінювання і концентрації функціональної добавки ОМСМ.



Концентрація ОМРМ, %: 1 – 0; 2 – 0,5; 3 – 1; 4 – 3

Рисунок 4 – Залежність швидкості деструкції $V_д$ 3 % розчину ПВС в залежності від часу УЗ – опромінювання і концентрації функціональної добавки ОМРМ.

Таким чином, з наведених на рисунках результатів можна констатувати, що при збільшенні концентрації полімеру ПВС до 3 % мас. швидкість деструкції при УЗ – опромінюванні відносно 1 % мас. зростає приблизно в 4 рази для композиції з ОМСМ і в 15 разів для композиції з ОМРМ.

1. Hoffman T., Reznickova I., Kozakova T. Оценка биоразложения пластиков на основе поливинилового спирта и отходов протеина // Polym. Degrad. and Stab. – 2003. – Vol.79. - №3. – С. 511 – 519.
2. Tianyi K., Kiuzhi S. Смеси крахмала, полимолочной кислоты и поливинилового спирта. // Polym. and Environ. – 2003. – Vol.11. – №1. – С. 7 – 14.
3. Термомеханические свойства поливинилового спирта, пластифицированного разными количествами

сорбита // Mater. Sci. and Eng. – 2011. – Vol.528. – N 3. - C. 925 – 930.
4. Foamed articles based on potato starch, corn fibers and poly (vinyl alcohol) / P.Cinelli, E.Chiellini, J.W.Lanton, S.H.Jmam // Polymer Degradation and Stability. – 2006. – Vol.91. – P. 1147 – 1155.
5. Biotic degradation of poly(dl-lactide) based nanocomposites / K. Fukusima, E. Gimenez, L. Cabedo, J Lagaron, J. Feijoo // Polym. Degrad. and Stab. - 2012. – Vol. 97. – N8. – C. 1278 – 1284.

АМФІФІЛЬНІ ОЛІГОМЕРИ ПІРОМЕЛІТОВОЇ КИСЛОТИ – МАТЕРІАЛИ БІОМЕДИЧНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ

В.А. Дончак[1], А.С. Воронов[2], О.Г. Будішевська[1], Х.І. Гаргай[1], Ю.Б. Стецишин[1], С.А. Воронов[1]

[1]Національний університет «Львівська Політехніка»
вул. С.Бандери, 12, Львів 79013, Україна
volodymyr.a.donchak@lpnu.ua
[2]North Dakota State University, Dept. 2760
P.O. Box 6050, Fargo, ND 58108-6050, USA
andriy.voronov@ndsu.edu

Актуальною проблемою сучасної фармакології є створення нанорозмірних засобів доставки гідрофобних препаратів у патологічні клітини. Сьогодні для вирішення цієї проблеми використовують амфіфільні полімери та олігомери, які здатні утворювати самоорганізовані асоціати, такі як міцелярні структури [1, 2, 3], мікро- і нанокапсули [4], ліпосоми [5]. Вони можуть не тільки солюбілізувати певну кількість молекул лікарської субстанції, але і захистити її від швидкої фільтрації в нирках і руйнування протеазами, естеразами та іншими ферментами, тим самим підвищуючи час перебування в організмі людини [6].

Нові перспективи у створенні амфіфільних поверхнево-активних олігомерів відкриває використання, як реагента для їх синтезу, пірмелітової кислоти (**ПМК**). Наявність в її молекулі реакційноздатних карбоксильних груп дозволяє конструювати поверхнево-активні речовини з заданим гідрофільно-ліпофільним балансом через взаємодію із відповідними ліпофільними та гідрофільними спиртами. Послідовною взаємодією пірмелітового діангідриду з монометильованим поліетиленгліколем (**МПЕГ**) та первинним аліфатичним спиртом (**Алк-ОН**) були одержані амфіфільні діестери пірмелітової кислоти (**ДЕПК**). Наявність в їх структурі ліпофільних алкільних залишків та гідрофільних поліетиленоксидних фрагментів забезпечує можливість утворення у водному середовищі самоасоціатів [7], здатних до солюбілізації регульованих кількостей ліпофільних речовин, які погано розчинні у воді. Ланцюги **ПЕГ**у, які утворюють гідрофільну оболонку самоасоціатів, забезпечують стеричний і гідродинамічний бар'єр, що запобігає їх агрегації. Крім того, наявність фрагментів **ПЕГ**у робить ці частинки «невидимими» для імунної системи організму і сприяє стабільній і пролонгованій циркуляції в кровяному руслі після ін'єкції [8, 9]. Присутність у їх молекулах карбоксильних груп передбачає залежність поверхневої активності, ККМ та інших колоїдно-хімічних властивостей від pH середовища. Завдяки таким особливостям будови **ДЕПК** можуть бути використані як наноконтейнери для солюбілізації та транспортування ліпофільних біологічно-активних речовин та лікарських препаратів у клітини організму in vivo.

Синтезовані **ДЕПК** є амфіфільними речовинами і розчиняються як у полярних розчинниках, зокрема, у водному середовищі, так і у малополярних органічних розчинниках – бензені, діоксані, тетрагідрофурані, хлороформі, тетрахлорометані.

Значення ГЛБ одержаних **ДЕПК** можна регулювати в межах від 6,1 до 14,2 на стадії синтезу шляхом зміни природи гідрофільних і ліпофільних фрагментів, що важливо для солюбілізації у воді ліпофільних речовин.

Критичну концентрацію міцелоутворення (ККМ) визначали з ізотерм поверхневого натягу на межі поділу водний розчин **ДЕПК**-повітря, а також методом флуоресцентної спектроскопії з використанням двох зондів: пірену та 1,6-дифенілгексатриєну.

Визначено, що величини ККМ, одержані з ізотерм поверхневого натягу **ДЕПК**, корелюють з величиною ГЛБ та довжиною ліпофільного і гідрофільного фрагментів олігомерної молекули **ДЕПК.**

Геометричні розміри міцел та міцелярних агрегатів у водних колоїдних розчинах **ДЕПК** досліджували методом динамічного світлорозсіювання (ДСР) за температури 25 °С та pH 6,5±0,3. При концентраціях нижчих за ККМ (визначених за допомогою флуоресцентного зонду) у всіх випадках спостерігається присутність дисперсної фази з розміром частинок 2-10 нм. Ці частинки мають негативний ζ-потенціал у межах (–10) ÷ (–60) мВ, який зумовлений присутністю іонізованих карбоксильних груп на їх поверхні.

Було досліджено солюбілізацію у водних колоїдних розчинах **ДЕПК** ряду ліпофільних речовин, таких, як барвник «нільський червоний», апельсинова та лавандова олії, риб'ячий жир, бензен, гексан.

Встановлено, що природа і довжина ліпофільного фрагменту в молекулі **ДЕПК** визначає здатність його міцел солюбілізувати ліпофільні речовини. Збільшення довжини алкільного ланцюга в ряді **Бут** < **Окт** < **Цет** супроводжується збільшенням солюбілізаційної ємності по відношенню до гексану та бензену,

визначеній за однакових pH 6,5.

Дослідження солюбілізації олій показало, що ефективність солюбілізації лавандової олії на два порядки більша, ніж апельсинової та на три порядки – ніж риб'ячого жиру, що зумовлено природою і складом солюбілізатів.

Гідролітичний розклад естерних фрагментів у **ДЕПК** досліджували у фосфатному буфері (pH 7,0), що імітує умови in vivo, через контролювання збільшення кількості карбоксильних груп pH-метричним титруванням. Показано, що **ДЕПК** здатні поступово гідролітично розкладатися, що узгоджуються з опублікованими даними стосовно гідролізу поліестерів аналогічної природи [11].

Принципово нові можливості для створення гетерофазних полімерних композицій, інкапсульованих наповнювачів для полімерів, наповнювачів типу «ядро-оболонка» відкривають пероксидні сурфактанти. Вони дозволяють ковалентно зв'язувати макромолекули полімерних матриць з пероксидованою поверхнею твердих наповнювачів в полімерних композитах, регулювати властивості міжфазних шарів в гетерогенних полімерних системах, створювати біоспецифічні поверхні [10].

Методом низькотемпературної поліконденсації тетрахлорангідриду піромелітової кислоти **(ТХАП)** з *трет*-бутилгідропероксидом **(ТБГП)** або гідроксипероксидами і поліетиленгліколями були синтезовані амфіфільні олігомери з пероксидними функційними групами (пероксиестерними, первинно-третинними та дитретинними діалкілпероксидними) за схемою (рис. 1).

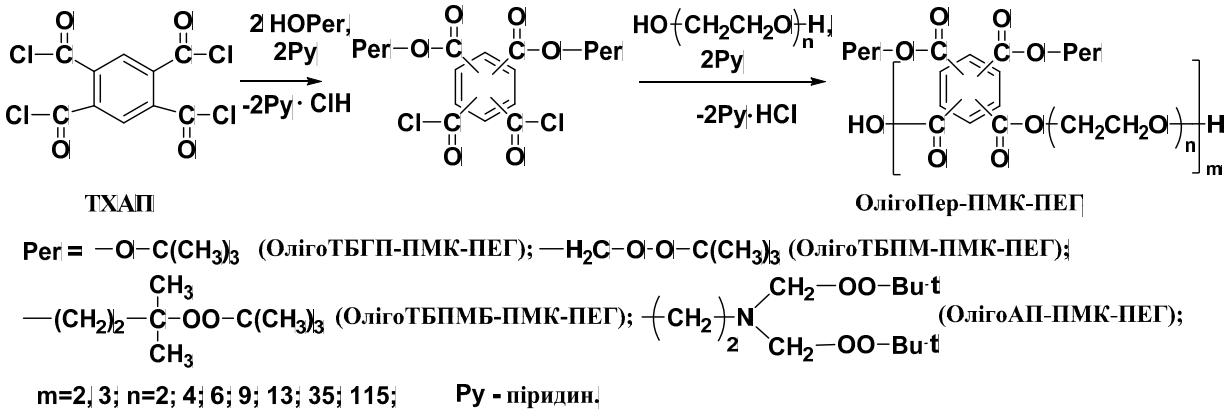
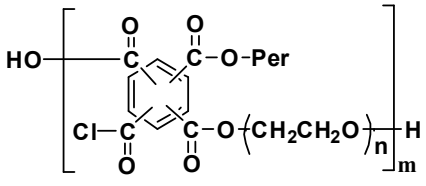


Рис. 1. Схема одержання амфіфільних олігомерів з пероксидними групами.

Синтез супроводжується частковим гідролізом хлорангідридних груп слідами води, яка міститься в реагентах, тому одержані олігомери містять невелику кількість карбоксильнгих груп. Всі олігомери були охарактеризовані функційним аналізом, ІЧ та ПМР спектроскопією. Якщо на стадії синтезу олігомерів зменшити кількість вихідного пероксиду з 2 до 1.5 або 1 моль на 1 моль **ТХАП**, то можна одержати олігопероксиди з залишковими хлорангідридними групами **ОлігоПер-ПМК(Cl)-ПЕГ**.



Такі олігопероксиди були використані для модифікації поверхні зерен крохмалю з метою її пероксидації. Хлорангідридні групи здатні взаємодіяти із гідроксильними групами полісахариду, завдяки чому відбувається ковалентне зв'язування олігомеру з поверхнею зерен крохмалю В процесі модифікації пероксидні групи зберігаються і надалі можуть слугувати центрами радикалоутворення для формування прищеплених ланцюгів полімерів.

Прищеплення полістирену до поверхні модифікованого крохмалю здійснювали методом графт-кополімеризації «від поверхні». Ініціювання процесу відбувалось макрорадикалами, утвореними при розпаді пероксидних груп олігопероксидів, які ковалентно зв'язані з поверхнею крохмалевих зерен. Температура процесу від 80 до 110 °С в залежності від природи пероксидних груп.

Також були одержані целюлозні матеріали з іммобілізованими на поверхні пероксидними олігомерами. Вони використовувались як реакційноздатні наповнювачі для одержання композитів з покращеними характеристиками. Іммобілізований на поверхні целюлозного волокна пероксидний олігомер за підвищеної температури в процесі переробки композиту (наприклад, екструзії або формування з розплаву) утворює вільні радикали, які забезпечують прищеплення макромолекул

полімерної матриці до поверхні целюлози через реакцію передачі ланцюга. В такий спосіб формується компатибілізуючий шар, який прищеплений до поверхні целюлозного волокна та споріднений за своєю природою з полімерною матрицею.

Аналогічний принцип був застосований і для модифікації поверхні карбонових нанотрубок, що містять поверхневі аміногрупи. Карбонові нанотрубки, модифіковані олігопероксидами, легко диспергуються в полімерній матриці та дозволяють покращити механічні властивості нанокомпозитів у порівняні з немодифікованими нанотрубками.

Для створення матеріалу з біоспецифічною поверхнею було проведено модифікацію олігопероксидами поверхні поліетилентерефталату. Це дозволяє створити на ній певну концентрацію пероксидних груп, здатних при нагріванні генерувати вільні радикали, що виступають активними центрами, до яких здійснюється ковалентне прищеплення макромолекул полісахаридів, наприклад, декстрану. Модифікацію поверхні олігопероксидами та декстрином контролювали за зміною кутів змочування її двома рідинами (водою та метиленйодидом) а також методом атомно-силової мікроскопії.

Таким чином, розроблені методики та вперше синтезовано новий клас амфіфільних біодеградабельних діестерів піромелітової кислоти, в яких роль гідрофільних фрагментів виконують залишки монометильованих поліетиленгліколів, а ліпофільних – залишки первинних спиртів. Одержані **ДЕПК** у водному середовищі формують міцели та міцелярні агрегати, які за своїми фізико-хімічними характеристиками (розмірами, хімічною структурою, "ємністю" по відношенню до інкапсульованих препаратів) відповідають вимогам, що пред'являються до систем доставки лікарських засобів і можуть розглядатись як перспективні матеріали для конструювання таких систем.

Одержані нові пероксидні олігомери, які є ефективними модифікаторами поверхонь різної природи (полісахаридів, карбонових нанотрубок, поліетилентерефталату). Вони здатні іммобілізуватися на поверхні як за рахунок взаємодії між функційними групами, так і за рахунок вільнорадикальних реакцій передачі ланцюга при розщеплені частини пероксидних груп. В обох випадках це веде до формування на поверхні ковалентно прищепленого олігопероксидного шару з рівномірним розподілом пероксидних груп однакової природи. В подальшому ці групи можуть виступати центрами радикалоутворення, що дозволяє прищеплювати до поверхні полімерні шари різної природи.

1. Huh K. M., Min H. S., Lee S. C. et al. A new hydrotropic block copolymer micelle system for aqueous solubilization of paclitaxel. *J. Control. Release.* 2008. Vol. 126. P. 122-129.
2. Konno T., Junji W., Ishiha K. Enhanced solubility of paclitaxel using water-soluble and biocompatible 2-methacryloyloxyethyl phosphorylcholine polymers. *J. Biomed. Mat. Res.* 2002. Vol. 65 A, Iss. 2. P. 209-214.
3. Kim S. C., Kim D. W., Shim Y. H. et al. In vivo evaluation of polymeric micellar paclitaxel formulation toxicity and efficacy. *J. Controlled Release.* 2001. Vol. 72, Iss. 1-3. P. 191-202.
4. Desai N., Trieu V. et al. Improved effectiveness of nanoparticle albumin-bound (NAB) paclitaxel versus polysorbate-based docetaxel in multiple xenografts as a function of HER2 and SPARC status. *Anti-Cancer Drugs.* 2008. Vol. 19, Iss. 9. P. 899-909.
5. Wu J., Liu Q., Lee R. A folate receptor-targeted liposomal formulation for paclitaxel. *Pharm. J. Int. J.* 2006. Vol. 316, Iss. 1-2. P. 148.
6. Litzinger D., Huang L. Phosphatodylethanolamine liposomes: drug delivery, gene transfer and immunodiagnostic applications. *Biochirn. Biophys. Acta.* 1992. Vol. 1113, Iss. 2. P.201-227.
7. Shin-ichi Yusa. Self-Assembly of Cholesterol-Containing Water-Soluble Polymers. *Int. J. Polym. Sci.* 2012. Vol. 2012. Article ID 609767. 10 p. http://dx.doi.org/10.1155/2012/609767
8. Muller R.H. Colloidal carriers for controlled drug delivery and targeting: modification,characterization, and in vivo distribution. Boca Raton, Florida: CRC Press Inc., 1991. P. 45-46.
9. Prajna Mishra, Bismita Nayak, R.K. Dey. PEGylation in anti-cancer therapy: An overview. *Asian J.l of Pharmac. Sci.* 2016. Vol. 11, Iss. 3. P. 337-348.
10. Воронов С. А., Варваренко С. М. Пероксидні макромолекули на межі розділу фаз: монографія. Львів: Видавництво Львівської політехніки. 2011. 312 с.
11. Vert M., Li S. M., Garreau H. Recent advances in the field of lactic acid/glycolic acid polymer-based therapeutic systems. *Macromol. Symp.* 1995. Vol. 98, Iss. 1. P. 633-642.

КОНФОРМАЦІЙНІ ПЕРЕТВОРЕННЯ КОПОЛІМЕРІВ НА ОСНОВІ МАЛЕЇНОВОГО АНГІДРИДУ В ЗМІШАНИХ ВОДНО-ОРГАНІЧНИХ СЕРЕДОВИЩАХ

В.С. Дутка

Львівський національний університет імені Івана Франка
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005, Львів, Україна
vdutka@ukr.net

Водорозчинні йоногенні полімери широко застосовують як захисні колоїди при одержанні наноматеріалів. Для успішного застосування йоногенних полімерів необхідно мати інформацію про конформаційний стан макромолекул в розчині. Таку інформацію можуть дати досліди з дослідження в'язкості, електропровідності та зміни енергії Гіббса при конформаційних перетвореннях кополімерів.

Нами синтезовані кополімери на основі малеїнового ангідриду з різними вініловими мономерами. Як відомо, малеїновий ангідрид не утворює гомополімерів, проте здатний вступати в реакції кополімеризації, в ході яких утворюються полімерні продукти мономерні ланки, в яких чергуються [1]. У всіх випадках при синтезі кополімерів мольне співвідношення малеїновий ангідрид - віниловий мономер складало 1:1. Синтез кополімерів вели в різних органічних розчинниках, використовуючи як ініціатор пероксид бензоїлу. Концентрація ПБ у всіх дослідах становила 0,05 моль/л. Мономери перед полімеризацією очищали та фракціонували у вакуумі. Для одержання кополімерів використовували вінілацетат (ВА), метакрилову кислоту (МАК), бутилакрилат (БА), бутилметакрилат (БММАК), стирен (СТ). Малеїновий ангідрид перед кополімеризацією перекристалізовували з хлороформу. Полімери синтезували в середовищі бензолу, етилацетату, діоксану при температурі 348 К. В результаті синтезу були отримані кополімери стирен-МА (СМА), вінілацетат-МА (ВМА), метакрилова кислота-МА (ММА), бутилакрилат-МА (БМА) та бутилметакрилат-МА (БММА). Характеристичну в'язкість кополімерів СМА, БМА, БММА, ВМА, визначали при 303 К з розчину діоксану. Умови синтезу та деякі фізико-хімічні властивості одержаних кополімерів наведені в таблиці 1. Характеристичну в'язкість поліметакрилової кислоти (ПМАК) та кополімеру ММА визначали при 303 К використовуючи як розчинник 0,002н розчин HCl.

Таблиця 1

Умови проведення кополімеризації та деякі фізико-хімічні властивості одержаних кополімерів

Кополімер	Розчинник	Вихід полімеру, %	[η], дл/г	Кислотне число		Температура склування
				Знайд.	Розрах.	
ММА	діоксан	85	0,019	872	913	-
БМА	бензен	85	0,080	520	496	29
ВМА	етилацетат	84	0,240	712	609	184
БММА	діоксан	80	0,071	541	466	42
СМА	бензен	82	0,363	530	554	120
ПМАК	діоксан	75	0,029	638	651	-

Числові значення характеристичних в'язкостей отриманих полімерів наведено в табл. 1. Кислотні числа знайдені для синтезованих кополімерів близькі до теоретично розрахованих величин, що свідчить про те, що в ході кополімеризації отримуються продукти, мономерні ланки в яких чергуються. В водних розчинах ланка малеїнового ангідриду вступає в реакцію гідролізу, утворюючи кополімери малеїнової кислоти. Слід відзначити, що кополімери, до складу макромолекул яких входять мономерні ланки вінілацетату, бутилакрилату, бутилметакрилату, нестійкі у водних розчинах, оскільки їхні ефірні групи можуть вступати в реакцію гідролізу. Нами досліджено в'язкість та електропровідність водних та водно-органічних розчинів ММА. Нейтралізацію карбоксильних груп в макромолекулі кополімеру проводили, додаючи в розчин мікрошприцом розраховану кількість водного розчину КОН. Як і у випадку ПМАК, при невисоких ступенях нейтралізації макромолекули кополімеру ММА знаходяться в компактному вигляді глобули. При нейтралізації 20% карбоксильних груп відносна в'язкість розчину суттєво зростає, досягаючи максимуму при значеннях α, рівних 40%. Подальша нейтралізація карбоксильних груп не впливає на в'язкість розчину. При високих ступенях нейтралізації спостерігається деяке зменшення відносної в'язкості розчинів.

Одержані результати вказують, що макромолекули з зростанням α відбувається перехід з глобулярної форми до макромолекулярного клубка. Згідно Дослідження електропровідності водних та водно-органічних розчинів ММА приведено на рис. 2. Подібні залежності отримані для ВМА.

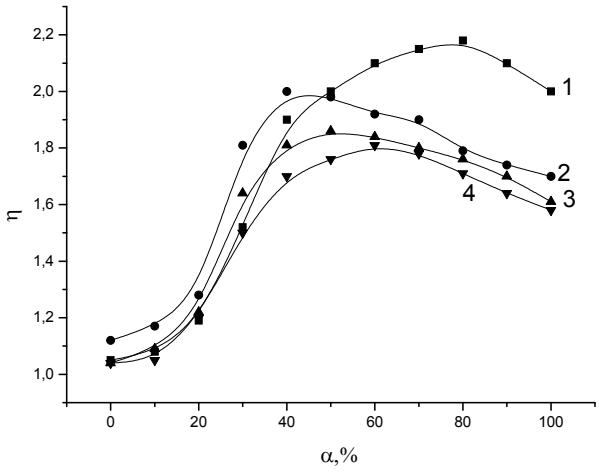


Рис.1. Залежність відносної в'язкості розчинів кополімерів метакрилової кислоти та малеїнового ангідриду (ММА) від ступеня нейтралізації карбоксильних груп (α).
Концентрація кополімеру 0,4 г/дл. Температура 298 К.
Розчинник: 1 – вода; 2- ДМФА-вода (1:3);
3- ацетон-вода (1:3); 4- етанол-вода (1:3).

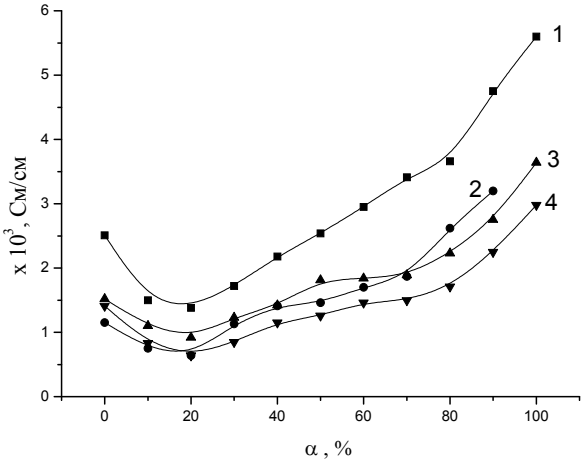


Рис. 2. Залежність питомої електропровідності від ступеня нейтралізації карбоксильних груп (α) молекул кополімеру метакрилової кислоти та малеїнового ангідриду.
Концентрація кополімеру 0,4 г/дл. Температура 298 К.
Розчинник: 1 – вода; 2- ДМФА-вода (1:3);
3- ацетон-вода (1:3); 4- етанол-вода (1:3).

При ступенях нейтралізації 10 - 30% карбоксильних груп макромолекул ММА спостерігається мінімум електропровідності, а подальше зростання α приводить до зростання електропровідності. Наявність мінімуму на залежностях рис. 2 вказує на зв'язування рухливих йонів калію полімерною матрицею. Вказані досліди свідчать про вплив на розмір макромолекулярного клубка реакційного середовища, що в свою чергу буде впливати на процес модифікації нанодисперсних мінералів. Для підтвердження цього висновку нами визначено характеристичні в'язкості та зміну енергії Гіббса (ΔG) при конформаційному переході макромолекул поліметакрилової кислоти (ПМАК) та ММА. Величини ΔG визначали за методикою [2]. Отримані результати наведені в табл. 2.

Таблиця 2

Характеристичні в'язкості кополімеру ММА та ПМАК у водно-органічних середовищах та зміна енергії Гіббса конформаційного переходу у цих умовах

Розчинник	ПМАК		ММА	
	[η], дл/г	ΔG, кДж/моль	[η], дл/г	ΔG, кДж/моль
ДМФА	2,80	0,388	1,20	0,640
Етанол	0,23	0,361	1,05	1,070
Ацетон	1,80	0,313	0,87	1,285
Діоксан	0,51	0,348	0,44	2,186
ДМСО	0,12	0,342	-	-
Метанол	0,27	0,385	-	-

Вивчення в'язкості та електропровідності вказують на те, що конформаційний перехід кополімеру ММА спостерігається при нейтралізації 20 - 40% карбоксильних груп. Характеристичні в'язкості ММА, які зв'язані з розміром макромолекулярного клубка в розчині, лежать в межах від 1,20 для дослідів в ДМФА до 0,44 для експериментів в діоксані. В той же час числове значення зміни енергії Гіббса під час конформаційного переходу при зменшується при зменшенні розміру макромолекулярного клубка в розчині. Досліди, за цих же умов, для ПМАК свідчать про вплив розчинника на числове значення характеристичної в'язкості (табл. 2). Числове значення [η] для розчину ПМАК в ДМФА – найбільше і складає 2,80 дл/г, тоді як для розчину в ДМСО числове значення характеристичної в'язкості рівне всього 0,12 дл/г. Числове значення зміни енергії Гіббса для конформаційного переходу ПМАК практично не залежить від природи реакційного середовища і знаходиться в межах 0,388 до 0,313 кДж/моль.

На основі отриманих досліджень можна стверджувати, що середовище чинить

суттєвий вплив на конформаційний стан макромолекул, а отже можна очікувати його впливу на процеси формування полімер-мінеральних нанокомпозитів.

1. Реакции в полимерных системах / Под ред. С.С. Иванчева. - Л. Химия 1987. – 304 с.
2. Практикум по высокомолекулярным соединениям/Под ред. В.А. Кабанова - М.: Химия.- 1985. – 224 с.

ПОЛІМЕРИЗАЦІЯ БУТИЛМЕТАКРИЛАТУ ЗА НАЯВНОСТІ ДИСПЕРСНОГО ОКСИДУ ТИТАНУ

В.С. Дутка, О.І. Аксіментьєва, Я.П. Ковальський, Г.М. Галечко

Львівський національний університет імені Івана Франка
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
vdutka@ukr.net

Полімер – мінеральні композити (ППК) мають властивості які притаманні як мінералу, так і полімеру. Такі ППК широко застосовують для конструювання електронних приладів та сенсорних пристроїв [1]. Особливе місце серед ППК займають матеріали до складу яких входить оксид титану (IV) чи оксид цинку (ZnO) [2, 3]. Введення дисперсного мінералу в полімеризаційну систему за рахунок вибіркової адсорбції пероксидного ініціатора чи мономеру може змінювати параметри полімеризації та впливати на молекулярну масу полімеру, який формується в ході процесу. В даній роботі наведено результати вивчення впливу дисперсного оксиду титану на полімеризацію бутилметакрилату (БМА) за наявності пероксидних ініціаторів в розчині толуену.

В полімеризаційних дослідах використовували титан (IV) оксид (TiO_2) рутильної модифікації з густиною 4,18 – 4,24 г/см^3, з питомою поверхнею визначеною методом БЕТ 14,6 м^2/г та розміром частинок 0,23 мкм. Зразки TiO_2 були практично монодисперсними. Перед полімеризаційними дослідами TiO_2 модифікували тамолом (натрієва сіль полікарбонових кислот Mr=7000, TiO_2-Т), натрієвою сіллю кополімеру акрилової та метакрилової кислот Mr=4400, (TiO_2-К), поліолами (TiO_2-П) та тритоном CF10 (бензиловий ефір октилфенілполіетоксилату, TiO_2-Б). Модифіковані зразки TiO_2 отримували шляхом адсорбції з 1%-ного розчину поверхнево активних речовин протягом однієї доби при кімнатній температурі. Розчин поверхнево активної речовини відокремлювали від TiO_2 та висушували при 80 ^{o}C. Бутилметакрилат (БМА) звільняли від інгібітора, промиваючи розчином соди, висушували та фракціонували у вакуумі в атмосфері аргону. Розчинник толуен фракціонували в атмосфері аргону. В полімеризаційних дослідах використовували як ініціатор пероксид бензоїлу (ПБ). Швидкість полімеризації (**V**) визначали дилатометричним методом в дилатометрі розбірного типу об'ємом 80 мл при постійному перемішуванні. Перед полімеризацією суміш деаерували та поміщали в термостат, в якому підтримували температуру з точністю ±0,01^o. Полімеризаційні досліди та досліди з вивчення деструкції радикального ініціатора проводили в інтервалі температур 338 – 353 К. Похибка у визначені **V** не перевищувала 3 %. У більшості випадків полімеризацію проводили приблизно до 15 % ступеня перетворення. Швидкість термодеструкції пероксиду в полімеризаційній системі визначали ампульною методикою. В ампулу з визначеною кількістю оксиду титану поміщали розчин толуену з БМА, який містив пероксидний ініціатор. Ампули поміщали в термостат, де вони безперервно оберталися. Через певні проміжки ампули виймали з термостату та аналізували на вміст пероксиду, який не розклався, йодометрично.

Для всіх полімеризаційних дослідів кінетичні криві – лінійні до 10%-ного ступеня перетворення БМА. Після досягнення такого ступеня перетворення, швидкість полімеризації дещо зменшується, оскільки поверхня TiO_2 блокується за рахунок формування на поверхні полібутилметакрилату (ПБМА). Судячи з отриманих результатів полімер формується в розчині та за участі поверхні TiO_2. В ході полімеризації БМА за наявності дисперсного мінералу частина макромолекул прищеплюється до поверхні. На початкових стадіях реакції полімеризації за кінетичними кривими було визначено швидкість процесу, числові значення **V** наведено в табл. 1.

Таблиця 1

Кінетичні та активаційні параметри реакції полімеризації бутилметакрилату за наявності оксиду титану (вміст TiO_2 2,5 %)

Наповнювач	**V** 10^4 моль/л с, Т =343 К	E_a, кДж/моль	Порядок за ініціатором **n**	Порядок за мономером **m**	Ступінь прищеплення полімеру,g %	Молекулярна маса **M** 10^{-4}
-	2,62	99,2	0,50	1,00	-	7,5
TiO_2	2,68	102,5	0,80	0,95	1,20	6,8
TiO_2-Т	3,36	95,1	0,70	1,05	1,50	6,5
TiO_2-К	3,38	99,0	0,75	1,00	1,35	6,8
TiO_2-Б	3,01	104,7	0,80	1,05	0,90	6,4
TiO_2-П	3,05	102,5	0,75	1,00	1,01	6,7

Введення наповнювача в полімеризаційну систему призводить до росту швидкості полімеризації, однак величини **V** залежать від типу модифікатора, який застосовували для обробки TiO_2. Вихідний зразок TiO_2 змінює швидкість полімеризації найменше. Модифікація вихідного мінералу натрієвою сіллю кополімеру акрилової та метакрилової кислот призводить до росту **V** на 29 %. Визначення швидкості полімеризації при різних температурах дозволило визначити енергію активації полімеризації (E_a) (табл. 1). Числові значення E_a для всіх випадків практично однакові як для гомогенної полімеризації, так і для наповнених систем та рівні відповідним величинам для радикальної полімеризації [4]. Дослідження впливу кількості мінералів на швидкість полімеризації вказує, що поверхнева обробка TiO_2 впливає на швидкість процесу. Збільшення вмісту зразків мінералу від 0 до 8 % мас. приводить до росту **V**, але в залежності від поверхневої обробки наповнювача це зростання - різне. Так, при концентрації ПБ 1,5 10^{-2} моль/л та мономеру 3,16 моль/л при 343 К швидкість полімеризації для немодифікованого TiO_2 зростає всього на 3,8 %. За цих же умов для модифікованого зразка TiO_2-Б **V** зростає на 7,8 %, а для наповнювача TiO_2-П на 6,5 %. Зростання вмісту мінералів TiO_2-К та TiO_2-Т від 0 до 8,0 % мас. приводить до росту **V** на 1,1 та 12,0 % відповідно. Отже модифікування поверхні приводить до зміни сумарної швидкості полімеризації.

Порядок реакції полімеризації за ініціатором (n) для гомогенної системи рівний 0,5, тобто відповідає випадку, коли реакція обриву полімерних ланцюгів відбувається за механізмом рекомбінації чи диспропорціонування. При визначенні порядку за ініціатором концентрація ПБ змінювалась в межах 0,0075 – 0,075 моль/л. Введення в полімеризаційну систему модифікованих зразків TiO_2 приводить до росту **n** до 0,80 – 0,70. Вказаний факт свідчить про вклад лінійного механізму обриву ростучих полімерних ланцюгів на поверхні наповнювача в сумарну реакцію обриву. Порядок реакції полімеризації за мономером у всіх випадках близький до одиниці. Для визначення порядку за мономером концентрація БММА змінювалася в межах 1,50 – 4,75 моль/л. Після полімеризації одержані полімер – мінеральні композити висаджували з полімеризаційної системи та висушували. Екстракцією на апаратах Сокслета з композиту вимивали полімер, який не зв'язаний з поверхнею TiO_2. Полімер виділяли та визначали віскозиметричним методом його молекулярну масу (**M**). Характеристичну в'язкість вимірювали при 298 К з розчину ацетону, використовуючи для розрахунку М числові значення К та α, наведені в [5]. Числові значення **M** для синтезованих зразків полібутилметакрилату (ПБМА) наведені в табл. 1. Найбільша молекулярна маса знайдена для полімеру одержаного в гомогенній системі, а значення **M** для полімерів одержаних за наявності TiO_2 менша. Вказаний факт підтверджує висновок про участь поверхні мінералу в реакції обриву полімерних ланцюгів. Ступінь прищеплення макромолекул ПБМА до поверхні TiO_2 (**g**) визначали нагріваючи відмиті від полімеру зразки композиту від 20 до 600 ^{0}C в термокамері дериватографа. За зміною маси зразка розраховували числове значення **g** (табл. 1). Величини ступеня прищеплення полімеру до поверхні TiO_2 – невисока і находиться в межах 0,9 – 1,5 %.

Одним із факторів, які можуть впливати на швидкість полімеризації БМА в наповнених системах, може бути вплив поверхні TiO_2 на швидкість термічної деструкції ініціатора ПБ. Результати вивчення швидкості розкладу ініціатора ПБ в наповнених полімеризаційних системах наведено в табл. 2.

Таблиця 2

Кінетичні та активаційні параметри процесу термічного розкладу пероксиду бензоїлу в розчині толуену та 1,5 моль бутилметакрилату за наявності модифікованих TiO_2.
Вихідна концентрація ПБ – 0,025 моль/л. Вміст наповнювача 2,5 %

наповнювач	k 10^5, c^{-1}			E_a, кДж/моль
	343 К	348 К	353 К	
-	1,32	2,47	5,40	141,2
TiO_2	1,40	2,55	5,74	141,3
TiO_2-Т	1,30	2,49	5,35	141,7
TiO_2-К	1,20	2,40	4,89	137,6
TiO_2-Б	1,38	2,55	5,81	143,9
TiO_2-П	1,42	2,42	5,22	129,7

З найнижчою швидкістю деструкція ПБ перебігає в гомогенному середовищі. Мінерал, який вводили в полімеризаційну систему дещо збільшує константу швидкості термічного розкладу ініціатора, що свідчить про незначний вплив поверхні модифікованих зразків TiO_2. Енергії активації термічного розкладу пероксиду бензоїлу в досліджуваних системах знаходиться в межах 141,7 – 129,7 кДж/моль, близькі до відповідних величин для такого типу ініціаторів [4].

1. Нанохімія. Наносистеми. Наноматеріали / С.В. Волков, Є.П. Ковальчук, В.М. Огенко, О.М. Решетняк.// Київ. Наукова думка. – 2008.- С. 424.
2. Dzunuzovic E., Jeremic K., Nedeljkovic J.M. In situ radical polymerization of methyl methacrylate in a solution of surface modiied TiO_2 and nanoparticles // Eur. Polymer Journal. – 2007. – V. 43. – P. 3719 – 3726.
3. Anzlovar A., Crnjak Z., Zigon M. Poly(methyl metacryate) composites prepared by in sito polymerization using organophillic nano-to-submicrometer zinc oxide particles// Eur. Polymer Journal. - 2010. V.46., P. 1216 – 1224.
4. Иванчев С. С. Радикальная полимеризация – Л. : Химия, 1985. – 280 с.
5. Нестеров А.Е. Справочних по физической химии пролмеров. Т. 1. Киев.- Наукова думка. 1984. С. 374.

THE WORLD OF SPECIAL POLYMERIC MICELLES: SELF-ASSEMBLING STRUCTURES OF DOUBLE-HYDROPHILIC BLOCK COPOLYMERS WITH ASYMMETRIC CHEMICALLY COMPLEMENTARY BLOCKS

T.B. Zheltonozhskaya, N.M. Permyakova, L.R. Kunitskaya, S.V. Partsevskaya

Taras Shevchenko National University of Kyiv
60 Volodimirska St., 01033 Kyiv, Ukraine
zheltonozhskaya@ukr.net

The current presentation sums up the results of a long-term study of micellization processes, micellar morphologies and functional capabilities in the drug delivery of double-hydrophilic A-*b*-B diblock and B-*b*-A-*b*-B triblock copolymers consisting of asymmetric chemically complementary blocks such as (methoxy)poly(ethylene oxide)/polyacrylamide [(MO)PEO/PAAm], (methoxy)poly(ethylene oxide)/ poly(acrylic acid) [(MO)PEO/PAAc] and poly(acrylic acid)/polyacrylamide (PAAc/PAAm). Thermodynamic parameters and sizes of micelles as well as the degrees of encapsulation and release of some model drugs in dependence on the nature and length of block copolymers are discussed based on the data of static and dynamic light scattering, UV-Vis and FTIR spectroscopy, and TEM.

In addition, a new interesting phenomenon is considered concerning the existence of two types of self-assembly in dilute aqueous solutions of these copolymers, in contrast to the traditional micellization process of amphiphilic block copolymers. The 1-st type of self-assembly consists in the formation of intramolecular polycomplexes (IntraPCs) within separate copolymer macromolecules by means of cooperative hydrogen bonds between A and B blocks, followed by segregation of hydrophobic bound parts of some IntraPCs. Such self-assembly leads to the appearance of mainly spherical micelles at C>CMC. It is shown that the relative length of both hydrophilic blocks plays a key role in the final morphology of these micelles. Thus, in the case of diblock and triblock copolymers with longer blocks B, their self-assembly results in the formation of the "crew-cut" or "hairy-type" polymolecular micelles with a complex "core" and a short or developed "corona" containing redundant (unbound) segments of the longest blocks. The scheme of this self-assembly and two real examples are represented in Figure 1.

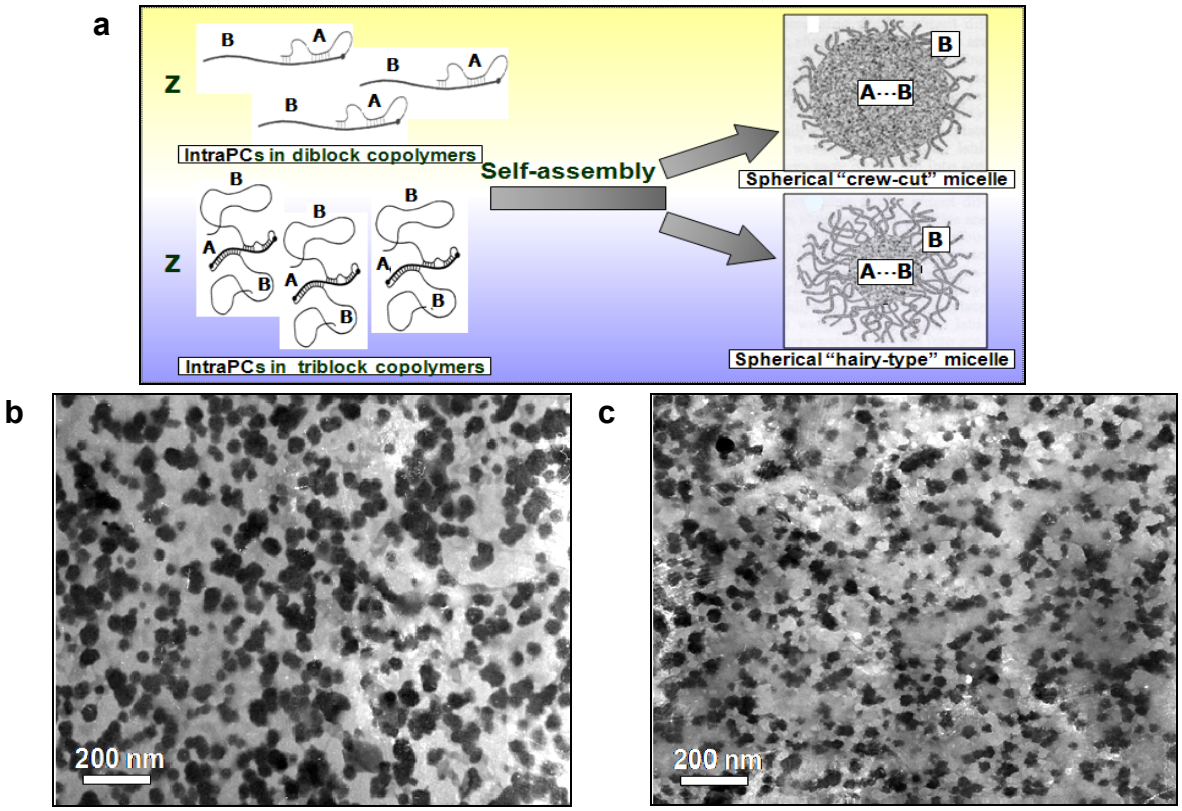


Figure 1. (**a**) Schematic picture and TEM images of: (**b**) MOPEO-*b*-PAAc "crew-cut" micelles and (**c**) PAAc-*b*-PEO-*b*-PAAc "hairy-type" micelles. The case where the PAAc block is longer than the PEO block.

In contrast, self-assembly of asymmetric triblock copolymers with longer central blocks A produces "flower-like" micelles with a similar complex "core", but an alternative "corona" consisting of "loops" of unbound segments A. Scheme of this self-assembly process and one real example are shown in Figure 2.

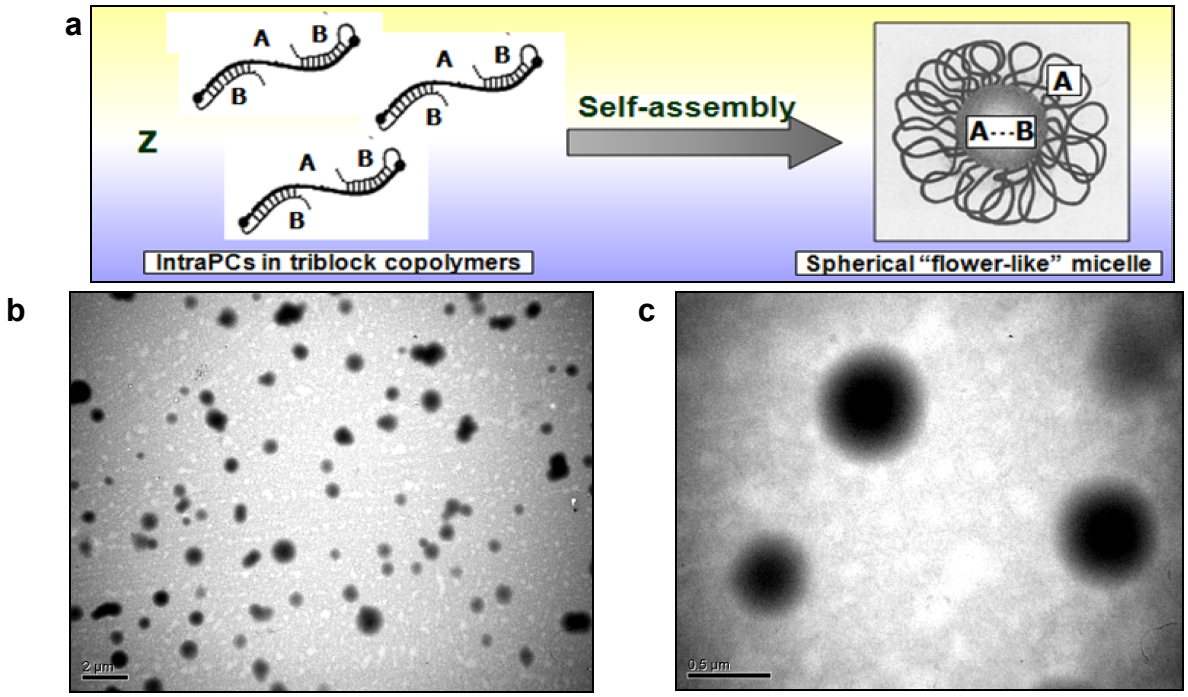


Figure 2. (**a**) Schematic representation and (**b**, **c**) TEM images of the "flower-like" micelles of PAAc-b-PEO-b-PAAc. The case where the PAAc blocks are shorter than the PEO blocks.

The 2-nd type of self-assembly consists in intermolecular complexation through cooperative interactions of blocks A and B, belonging to different copolymer macromolecules. It develops at C>CMC in solutions of diblock and triblock copolymers with relatively weak interactions between blocks A and B and leads to the appearance of special "needle-like" intermolecular aggregates that can be observed together with spherical micelles. Two examples are represented in Figure 3. It was shown that the relative amount of spherical micelles can be dramatically increased in copolymer solutions by enhancing the intramolecular interactions between A and B blocks.

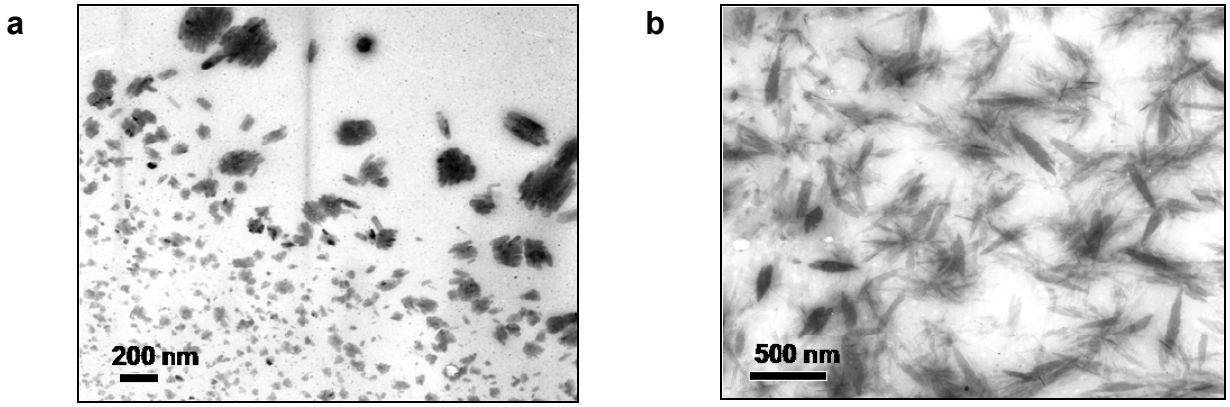


Figure 3. TEM images of mixtures of spherical micelles and "needle-like" intermolecular aggregates observed in aqueous solutions of: (**a**) PAAc-*b*-PAAm and (**b**) PAAm-*b*-PAAc-*b*-PAAm block copolymers.

The prospects of using the developed micellar structures in biomedicine as efficient nanocarriers for the delivery of poorly soluble vitamins and anticancer drugs such as doxorubicin and e-melanin are considered.

ОСОБЛИВОСТІ СТРУКТУРИ ЕПОКСИДНО-СИЛОКСАНОВИХ НАНОКОМПОЗИТІВ, ОТРИМАНИХ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ ПРИ РІЗНИХ СПОСОБАХ ФОРМУВАННЯ ПОЛІМЕРНОЇ МАТРИЦІ

С.В. Жильцова[1], Н.Г. Леонова[1], Ю.П. Гомза[2], В.В. Клепко[2]

[1]Донецький національний університет імені Василя Стуса
вул. 600-річчя, 21, 21021, Вінниця, Україна
sv.zhiltsova@donnu.edu.ua
[2]Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
Харківське шосе, 48, 02160, Київ, Україна

Золь-гель метод широко використовується при одержанні композиційних матеріалів різного типу. Одні з розповсюджених систем, що формуються в такий спосіб, – епоксидно-силіційоксидні матеріали з різним вмістом наповнювача, а отже, структурою й експлуатаційними характеристиками. Залежно від природи реагентів, умов проведення синтезу, співвідношення компонентів системи суттєво змінюється морфологія сформованих зразків. Метою даного дослідження було проведення порівняльного аналізу структурних особливостей епоксидно-силоксанових композитів, одержаних золь-гель методом при різних способах формування епоксидної складової.

Композити формували на основі золю полісилоксанових частинок (ПСЧ) та епоксидної складової. ПСЧ синтезували золь-гель методом гідролітичною поліконденсацією тетраетоксисилану в кислому середовищі. pH системи регулювали додаванням водного розчину нітратної кислоти. Формування силоксанової складової відбувалося у присутності й за відсутності епоксидного олігомеру. Полімерну складову композитів формували катіонною полімеризацію діепоксидного олігомеру EPONEX 1510 в присутності комплексу трифториду бору з бензиламіном та ангідридним твердненням триепоксиду УП-650Т з використанням *ізо*-метилтетрагідрофталевого ангідриду та амінного прискорювача УП-606/2. Композити одержували за наступною схемою: 1) формування золю ПСЧ протягом 24 год; 2) вакуумування суміші золю зі смолою для видалення летких компонентів системи й подальше визрівання золю протягом наступних 24 год; 3) додавання каталізатора (твердника з прискорювачем) і тверднення композиції. Формування композитів здійснювали за ступінчастим режимом. Для зразків катіонної полімеризації процес тривав 2 год 100 °C + 2 год 120 °C + 2 год 140 °C + 2 год 160 °C, ангідридного тверднення – 2 год 120 °C + 4 год 160 °C + 2 год 180 °C. Вміст силоксанової складової становив 0,5 і 3,0 мас.% в перерахунку на SiO_2, виходячи з кількості введеного тетраетоксисилану. Зразки формували у вигляді тонких плівок завтовшки 0,2 мм, а також циліндричних блоків діаметром і висотою 10 мм.

Аналіз синтезованих зразків здійснювали методом малокутового розсіювання (МКР) рентгенівських променів. Результати аналізу профілів розсіювання наведено в Табл. 1. З представлених даних видно, що усі зразки характеризуються утворенням агрегатів фрактального типу, причому для деяких із них спостерігається поява двох рівнів самоподібності.

Таблиця 1

Масова (D_m) та поверхнева (D_s) фрактальна розмірність ПСЧ в епоксидно-силоксанових нанокомпозитах катіонної полімеризації та ангідридного тверднення

$w(SiO_2)$, мас.%	Формування золю ПСЧ	Фрактальна розмірність (рівень організації структури)
Ангідридне тверднення		
0,5	в присутності смоли	D_m 2,2 (I)
3,0	в присутності смоли	D_m 2,0 (I); D_s 2,8 (II)
0,5	за відсутності смоли	D_s 2,7 (I)
3,0	за відсутності смоли	D_m 2,5 (I)
Катіонна полімеризація		
0,5	за відсутності смоли	D_m 2,1 (I)
3,0	за відсутності смоли	D_m 2,4 (I); D_s 2,9 (II)

Розмір первинних агрегатів ПСЧ у композитах ангідридного тверднення при формуванні золів у присутності епоксидного олігомеру становить ~6 нм. Первинні частинки утворюють розгалужені масові фрактальні агрегати розмірністю D_m = 2,2. При вмісті ПСЧ у системі 3,0 мас.% спостерігається зміна кута нахилу кривих МКР в області значень хвильового вектора 0,22 нм$^{-1}$. Це вказує на існування двох рівнів організації структури нанонаповнювача, яка характеризується утворенням розгалужених кластерів з полісилоксанових частинок розмірами 7–29 нм, які, в свою чергу, формують агрегати з більш компактною структурою – спостерігається утворення поверхневого фракталу з шорсткою поверхнею (D_s = 2,8).

Порівняння профілів розсіювання композитами з формуванням золів ПСЧ у присутності й за відсутності епоксидної смоли свідчить про істотний вплив процедури одержання матеріалів на їхню структуру. Інтенсивність розсіювання композитами є вищою для систем, синтез наночастинок SiO_2 в яких було розпочато за відсутності епоксидного олігомеру. Структура отриманих з використанням такої процедури композитів стає більш неоднорідною. При цьому в композиті з мінімальним вмістом ПСЧ формуються поверхнево-фрактальні агрегати з шорсткою поверхнею (D_s = 2,7), які складаються з компактно розташованих первинних наночастинок. При збільшенні вмісту ПСЧ до 3,0 мас.% спостерігається утворення більш розгалужених порівняно з рештою зразків масових фракталів з наночастинок.

Зміна типу епоксидної смоли та способу тверднення при однаковій процедурі отримання золів ПСЧ також позначається на морфологічній структурі композитів. При невисокому вмісті ПСЧ відбувається утворення масово-фрактальних агрегатів, які зі збільшенням вмісту нанонаповнювача до 3,0 мас.% стають більш розгалуженими (D_m підвищується з 2,1 до 2,4) та утворюють поверхневі фрактальні агрегати розмірністю D_s = 2,9. Такі зміни можна пояснити зміною типу епоксидного олігомеру, а також співвідношення компонентів системи на першому етапі формування золів. У випадку зразків катіонної полімеризації в'язкість системи є вищою порівняно з золями, які формувалися в присутності триепоксиду. Водночас, кількість епоксидної смоли відносно компонентів золю є більшою, оскільки перед катіонною полімеризацією не вводиться майже сумірної кількості твердника, натомість лише невелика кількість каталізатора.

Таким чином, практично усі одержані зразки характеризуються утворенням розгалужених масово-фрактальних агрегатів з первинних наночастинок. При збільшенні вмісту нанонаповнювача та проведенні початкової стадії формування золів ПСЧ за відсутності епоксидного олігомеру спостерігається зростання інтенсивності розсіювання, а отже, неоднорідності структури композитів – збільшується ступінь розгалуження агрегатів, підвищується їх розмір та залежно від способу одержання відбувається поява другого рівня організації структури, коли масові фрактали формують шорсткі поверхневі фрактали. Варіюючи умови одержання і співвідношення компонентів системи, можна синтезувати композити з заданою морфологією і, відповідно, властивостями.

БІОМАТЕРІАЛИ НА ОСНОВІ ХІТОЗАНУ ДЛЯ МЕДИЦИНИ: СИНТЕЗ ТА ХАРАКТЕРИЗАЦІЯ

Є.І. Зінченко[1], О.В. Коченко[1], О.В. Калінкевич[1], А.М. Скляр[2], О.М. Калінкевич[1], С.М. Данильченко[1]

[1]Інститут прикладної фізики НАН України
Петропавлівська, 58, 40000, Суми, Україна
kalinkevich@gmail.com
[2]Сумський державний педагогічний університет
Роменська, 87, 40002, Суми, Україна

Тканинна інженерія є одним з найбільш перспективних напрямків регенеративної медицини. Ведеться активна розробка тканинно-інженерних конструкцій, що складаються з носіїв, які називаються матриксами, матрицями або скафолдами (scaffolds), і культивованих на них клітин різних типів і ступенів зрілості. Тканинно-інженерні конструкції використовуються, переважно, у якості пластичних матеріалів для реконструктивної хірургії [1].

Особлива увага приділяється структурі і складу матриксів, оскільки крім адекватних механічних властивостей, що роблять їх придатними для медичного застосування, вони повинні забезпечувати прикріплення і ріст клітин, бути біосумісними (тобто, не мати токсичних, імуногенних і алергенних властивостей), біорезорбованими (причому резорбція повинна здійснюватися протягом заданого часового періоду), не викликати запальної і дистрофічної реакції тканин, і заміщуватися, в решті решт, власними тканинами організму. Крім того, бажано, щоб скафолд мав пористу структуру, що забезпечує швидке проростання в нього клітин і судин реципієнта.

В даний час запропоновано безліч скафолдів на основі різних біологічних і синтетичних матеріалів. Важливе місце серед них займають хітозанові матеріали, в значній мірі відповідають перерахованим вище вимогам [1, 2].

Один з підходів до створення матриць для тканинної інженерії заснований на двох послідовних процесах: розчиненні хітозану, отриманого з природних джерел (панцирі ракоподібних та ін.) і подальшого формування полімерної матриці з розчину. Біоматеріали (губки, плівки, гідрогелі) з екстрагованого, очищеного і модифікованого хітозану використовуються у вигляді скафолдів для тканинно-інженерних конструкцій або хірургічних пластичних матеріалів.

Незважаючи на велику кількість робіт, присвячених створенню та дослідженню властивостей такого роду скафолдів, порівняльні дослідження морфології матеріалів, дослідження співвідношення зміни структурної організації матеріалу у процесі їхньої біодеградації та їх біосумісності відсутні. Скануюча електронна мікроскопія дозволяє селективно виявляти в матеріалі фібрилярні структури, реєструвати збереження та зміни структурної організації.

В якості прикладу наведено губки на основі хітозану, розчиненого в різних органічних кислотах, що містять кровоспинний засіб транексамову кислоту. Губки отримували ліофільним висушуванням 2% розчинів хітозану (300 кДа, СДА 82%, Китай) в 1% оцтовій, 1% молочній, 2% аскорбіновій, 5% щавлевій кислоті. До зазначених розчинів додавали транексамову кислоту (співвідношення хітозан/транексамова кислота 2:1).

Рентгеноструктурні дослідження проводилися на дифрактометрі ДРОН4-07 («Буревісник», Росія). Використовувалося випромінювання CuKα (довжина хвилі 0,154 нм) при умовах фокусування по Брегг-Брентано (θ-2θ) (де 2θ - бреггівський кут). Струм і напруга на рентгенівській трубці мали значення 20 мА і 30 кВ. Зразки знімали в режимі безперервної реєстрації (швидкість 2 °/хв) в діапазоні кутів 2θ від 10 ° до 110 °. Всі процедури обробки експериментальних даних були виконані за допомогою програмного пакету підтримки експерименту і обробки результатів (DIFWIN-1, ТОВ «Еталон ВТЦ»).

Дослідження методом растрової електронної мікроскопії виконані на приладі РЕММА-102 (SELMI, Україна).

На мікрофотографіях видно, що губки, приготовані в однакових умовах ліофілізації, але з використанням різних органічних кислот мають суттєві відмінності: різний розмір пор, різну морфологію площин, які формують пори тощо.

Цікаво, що при формуванні губок у всіх випадках виникають впорядковані кристалічні (або кристалоподібні) структури, що дають характерні картини рентгенівської дифракції. Однозначна інтерпретація цих структур, на жаль, поки не можлива.

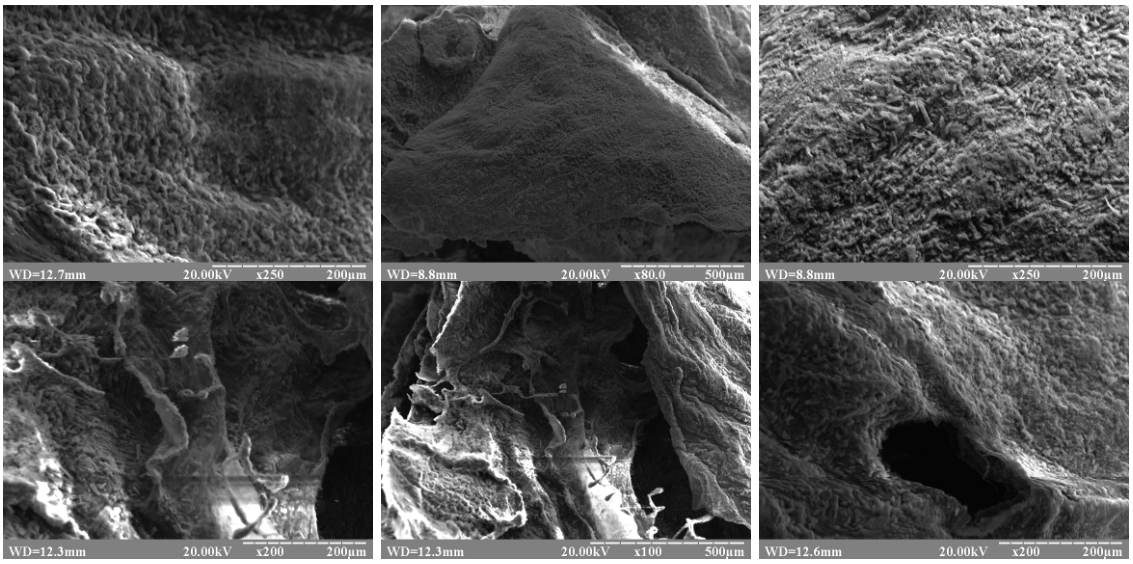


Рис. 1. Губки на основі ацетату хітозану.

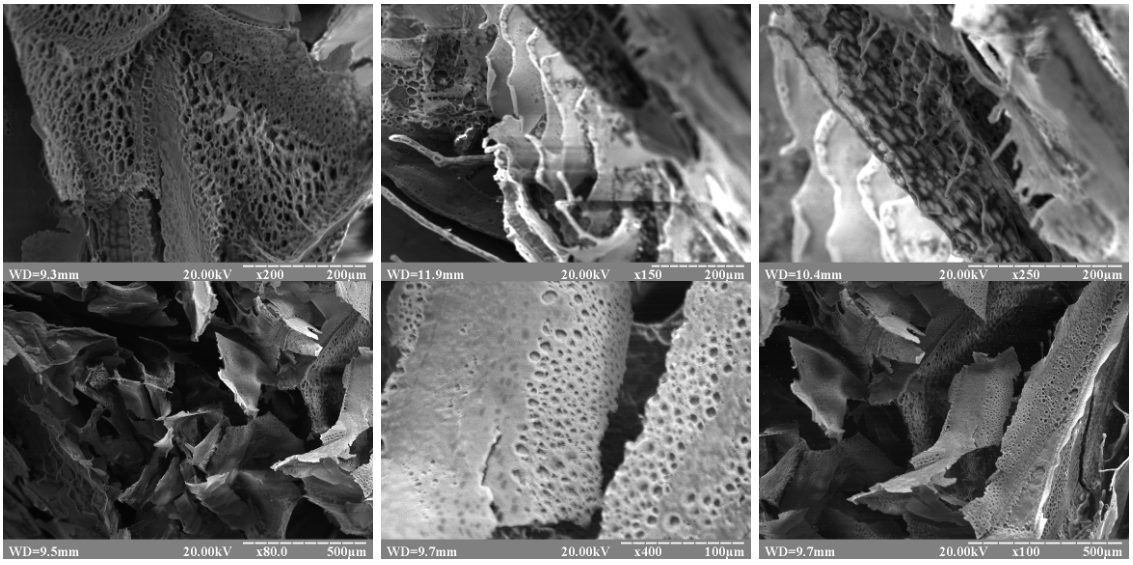


Рис. 2. Губки на основі аскорбату хітозану.

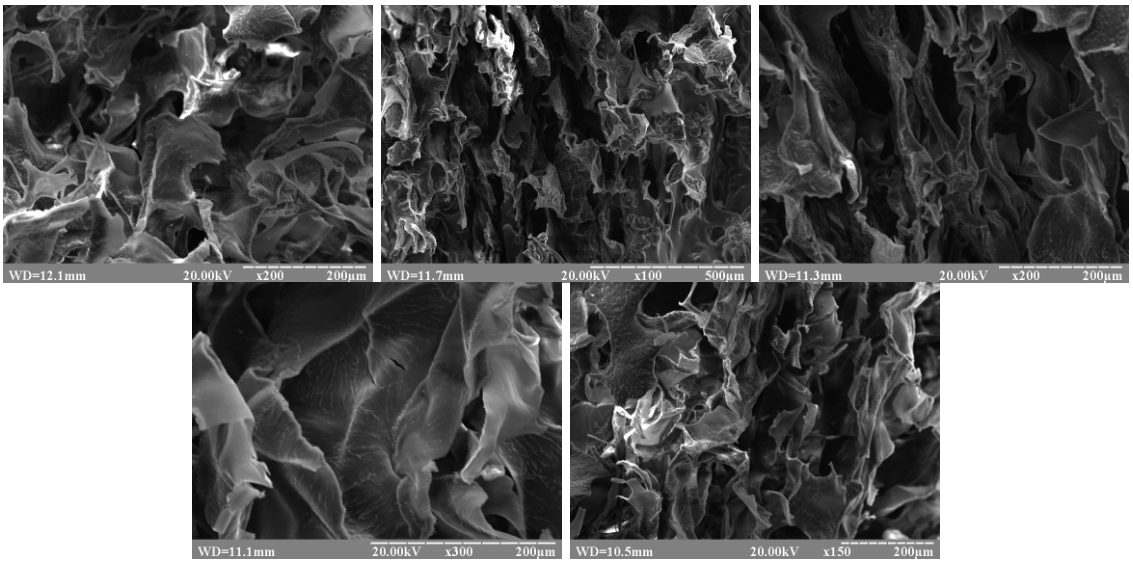


Рис. 3. Губки на основі лактату хітозану.

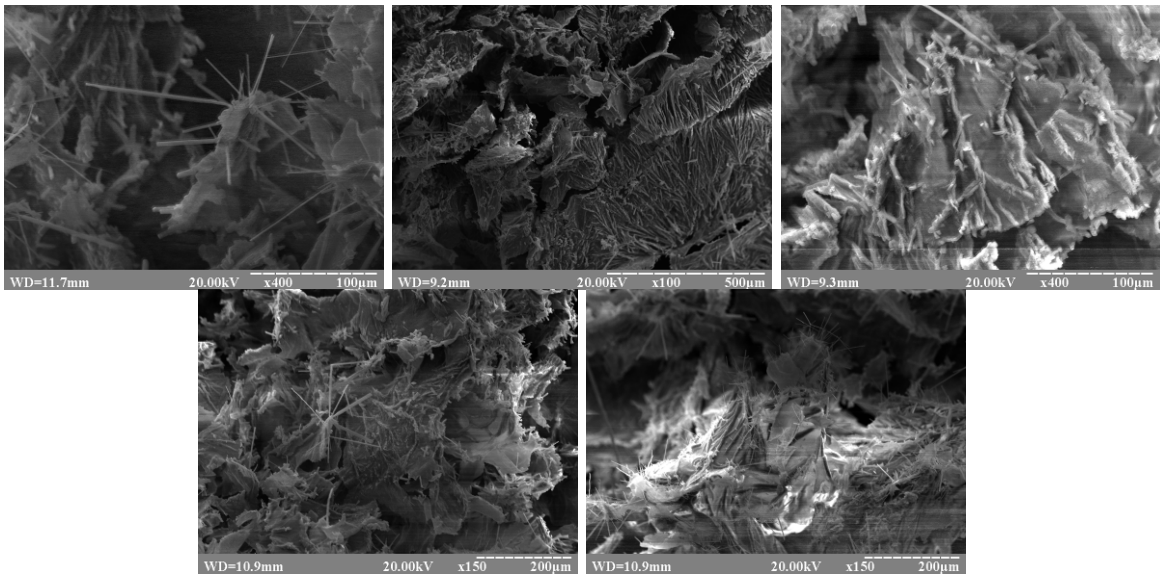


Рис. 4. Губки на основі оксалату хітозану.

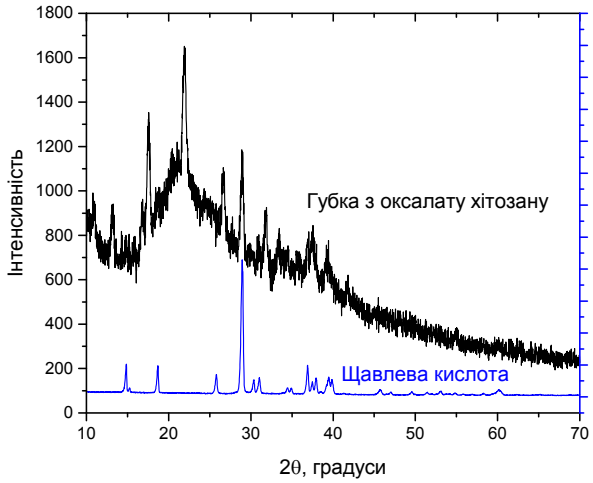


Рис. 5. Картина рентгенівської дифракції губок на основі оксалату хітозану, видно наявність кристалічної фази щавлевої кислоти, що відповідає даним електронної мікроскопії.

На мікрофотографіях губок на основі оксалату хітозану (Рис. 4) видні довгасті кристали швидше за все щавлевої кислоти. Наявність кристалів щавлевої кислоти, що робить структуру неоднорідною і перешкоджатиме сумісності з тканинами, а отже застосуванню подібної губки на практиці.

Розмір, розподіл та структура пор – один з важливих параметрів скафолдів, які визначають їхню біосумісність. Отже, електронно-мікроскопічні дослідження дають можливість визначити структурні характеристики матеріалу та вибрати оптимальні матеріали.

1. Croisier F., Jérôme C. Chitosan-based biomaterials for tissue engineering. European Polymer Journal. 2013. Vol. 49(4). P. 780–792.
2. Saravanan S., Leena R.S., Selvamurugan N. Chitosan based biocomposite scaffolds for bone tissue engineering. International Journal of Biological Macromolecules. 2016. Vol. 93, Part B. P. 1354–1365.

СТРУКТУРА ТА ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІМЕРНОЇ СІРКИ, ОДЕРЖАНОЇ КИСЛОТНИМ РОЗКЛАДОМ НАТРІЮ ТІОСУЛЬФАТУ

З.О. Знак, Р.Р. Оленич, А.Б. Гелеш, В.А. Бойко

Національний університет «Львівська політехніка»
вул. С. Бандери, 12, 79013, Львів, Україна
znak_zo@ukr.net

Полімерну сірку головно застосовують у виробництві авіаційних та автомобільних шин як ефективний вулканізатор. Завдяки практично повному використанню під час вулканізації полімерна сірка не «вицвітає» на поверхню шин або їх окремих деталей, з яких формують виріб. У світовій практиці полімерну сірку дедалі ширше використовують у будівельній галузі, технологіях захисту довкілля, для створення хімічних джерел струму тощо.

Нами розроблено теоретичні та технологічні засади нової технології полімерної сірки, що ґрунтується на кислотному розкладі натрію тіосульфату. Він у вигляді концентрованих водних розчинів утворюється під час очищення газів від сірководню окисними хемосорбційними методами, наприклад, содово-арсеновим та хінонними. Ці розчини є відходами технологій очищення газів, тому їх утилізація з одержанням додаткового продукту – полімерної сірки, є екологічно та економічно доцільним.

Мета роботи полягала у вивченні структури та властивостей полімерної сірки, одержаної за цією технологією, які надалі можуть слугувати підставою для обґрунтованого її використання у конкретній галузі.

Об`єктом досліджень була полімерна сірка, одержана внаслідок розкладу натрію тіосульфату (400 г/дм^3) хлоридною кислотою (35…35,5 %) без додатків (такі розчини імітували відходи содово-арсенового очищення газів) та за присутності хінгідрону (імітат відходів хінгідронного очищення).

Методом ІЧ-спектроскопії встановлено, що продукт містить іонні сульфонати, ковалентні сульфати та сульфогалогеніди, які утворюються підчас розкладу тіосульфату в середовищі хлоридної кислоти. Найімовірніше вони відіграють роль стабілізаторів полімерного ланцюга, утвореного переважно атомами сірки, завдяки чому швидкість реверсії полімерної модифікації сірки до ромбічної є незначною.

У продукті, синтезованому за присутності в реакційній системі хінгідрону, виявлено додаткові, хоча і незначні за інтенсивністю, піки, які підтверджують наявність окремих фрагментів з хінонною та бензольною структурою. Отримана за присутності в реакційній системі хінгідрону полімерна сірка має на 8…15% вищу термостабільність, ніж синтезована в чисто кислотному середовищі. Тому можна стверджувати, що органічні фрагменти сприяють стабілізації макромолекули сірки. Отже, у цьому випадку формування ланцюгів полімерної сірки та їх стабілізація відбувається за йонно-радикальним механізмом.

У зразку полімерної сірки, синтезованої в середовищі хлоридної кислоти без додатків, спектра електронного парамагнітного резонансу (ЕПР) не зафіксовано. Це опосередковано свідчить, що у цій системі формування ланцюгів полімерної сірки переважно відбувається за йонним механізмом.

Продуктам, одержаним за присутності хінгідрону в розчині натрію тіосульфату, притаманні чіткі інтенсивні синглетні сигнали ЕПР. Це свідчить про наявність у полімері парамагнітних центрів. Відсутність структури надтонкого розщеплення сигналу ЕПР може бути зумовлена формуванням поліспряжених систем або комплексів з перенесенням заряду (КПЗ).

Виникнення поліспряжених систем можна пояснити олігомеризацією хінгідрону в лужному середовищі, які й використовують для очищення газів від сірководню, якому притаманні кислотні властивості. Олігомери належать до поліспряжених систем і містять у своєму складі стабільні радикали. Ці олігомери є добре розчинними навіть у нейтральному водному середовищі.

Підчас розкладу натрію тіосульфату генеруються атоми сірки, які на зовнішній орбіталі мають два неспарені електрони, внаслідок чого вони є дуже реакційно здатними. Ланцюг, що виникає й росте внаслідок взаємодії цих атомів, також містить неспарені електрони на кінцевих атомах сірки. Такі проміжні структури є термодинамічно нестійкими. Тому ланцюг сірки може або змикатись, утворюючи кільцеву (цикло-) структуру, або взаємодіяти з іншими радикальними структурами, зокрема олігомерами хінгідрону з утворенням ланцюгових, а частково, навіть, сітчастих полімерів.

Ступінь кристалічності полімерної сірки, встановлений методом дифрактометрії, не перевищує 85…90 %. Тому найімовірніше парамагнетизм зразків зумовлений поліспряженістю системи. Утворення КПЗ, судячи з ширини

сигнала ЕПР, який дорівнює 10 Гс, є менш ймовірним. Дифрактограми продуктів, синтезованих як без, так і за присутності в реакційній системі хінгідрону є практично ідентичними. Головні рентгенометричні характеристики, а саме, міжплощинні віддалі, що дорівнюють (A°) 4,48; 4,15; 3,99; 3,63; 2,99 дають змогу чітко ідентифікувати отримані продукти як стабілізовану ω-модифікацію полімерної сірки.

Методом диференційно-термічного аналізу (ДТА) встановлено, що для всіх зразків полімерної сірки втрати маси в інтервалі температур 288...423 К не перевищують 1,5...2 % – утворення летких продуктів практично не відбувається. Водночас криві ДТА продуктів відрізняються кількістю ендоефектів. Для зразка, одержаного без додатків, виявлено два ендотермічні ефекти. Перший глибокий розмитий ендоефект зафіксовано в області температур 298...359 К. Другий ендоефект – у діапазоні 360...400 К з чітким максимумом при 380 К. У зразка, синтезованого за присутності хінгідрону, виявлено три ендотермічні ефекти в областях 303...338, 345...363 і 381...419 К (максимум за Т = 397 К).

Дані ДТА було інтерпретовано у комплексі з результатами термомеханічного аналізу (ТМА). На кривих ТМА зразка, синтезованого без додатків, спостерігається монотонне зростання деформації в області температур 313...358 К. За 363±2 К на кривих ТМА існує перегин, після якого приріст деформації різко зростає до 386 К. Критичні точки на кривих ДТА і ТМА практично співпадають. ТМА продукту в режимі імпульсного навантаження дав підстави трактувати деформацію в інтервалі 313...358 К як пружну. А в інтервалі 355...403 К як високоеластичну.

За значеннями модуля пружності, розрахованого для різних точок, що належать області високоеластичного стану, розраховано молекулярну масу продукту – $2{,}7 \cdot 10^3$...$2{,}8 \cdot 10^4$. Широкий розподіл молекулярних мас полімерної сірки є характерним для продуктів, які є полімер-гомологічною сумішшю і які синтезовані у реакторах ідеального змішування періодичної дії у разі перебігу процесів з малими швидкостями стадії ініціювання полімеризації. Раніше було з`ясовано, що утворенню полімерної сірки з натрію тіосульфату передує певний індукційний період.

Широким діапазоном значень молекулярної маси можна пояснити не тільки характер зміни деформації на кривій ТМА, але й характер кривої ДТА в області температур 313...358 К: для кожної з молекулярно-масових фракцій полімер-гомологічної суміші існує певна температура, за якої тепловий рух стає помітним (фіксується експериментально). При цьому руйнуються просторові структури вищих (четвертого – на рівні міжмолекулярної і третього – внутрішньомолекулярної взаємодії) порядків. Це проявляється у поступовому збільшенні величини деформації зразка і розтягненому ендоефекті. Значення енергії активації процесів у цій температурній області є в межах 42...45 кДж/моль, що свідчить про конфірмаційні зміни у системі.

В області температур 360...400 К макромолекули сірки частково деструктують; система із високоеластичного стану переходить у текучий, а на кривій ДТА спостерігається чітко виражений ендоефект. Енергія активації процесу в цій температурній області дорівнює 162 кДж/моль, що практично відповідає величині енергії зв`язку S-S у полімерній сірці.

У зразку полімерної сірки, синтезованої за присутності хінгідрону, в областях температур 303...338, 345...363 К спостерігаються два розмиті ендоефекти, які проявляються практично один за одним. При цьому величини пружної та високоеластичної деформацій є меншими, ніж у попередньому випадку. Це свідчить, що структура такої полімерної сірки є складнішою. Значення молекулярних мас такої полімерної сірки є в дещо вужчому діапазоні: $(2{,}5...19) \cdot 10^3$. Ці, а також дані ІЧС, ЕПР та РФА дають підстави припустити, що вона є частково зшитим полімером. Це підтверджується також тим, що основний ендоефект, який відповідає деструкції полімеру, зміщений в область вищих температур. Роль "зшиваючих" агентів найімовірніше відіграють фрагменти органічних сполук.

Аналіз наведених даних дає змогу спрогнозувати поведінку полімерної сірки, синтезованої в середовищі хлоридної кислоти, наприклад, у каучукових композиціях. Збільшення рухливості макромолекул сірки, яке спостерігається навіть за низьких (303...333 К) температур, буде сприяти рівномірному розподілу цього вулканізуючого агента в масі каучукової композиції на стадії її приготування. Деструкція кожного із зразків полімерної сірки у доволі вузькому температурному діапазоні буде сприяти одночасному та рівномірному перебігу вулканізації каучукової композиції, що сприятиме формуванню належних механічних та фізико-хімічних властивостей виробу.

ПОЛІМЕРИЗАЦІЯ СТИРОЛУ В ПРИСУТНОСТІ ЗАМІЩЕННИХ N,N-ДИТІОКАРБАМАТІВ КОБАЛЬТУ (III)

П.О. Іванченко[1], А.В. Грекова[2]

[1]Одеський національний університет ім. І.І. Мечникова
м. Одеса, вул. Дворянська, 2
[2]Одеський національний медичний університет
м. Одеса, вул. Ольгіївська, 4
alla785@ukr.net

Одним з перспективним напрямком розвитку синтетичної полімерної хімії є застосування металокомплексів як ініціаторів, інгібіторів та каталізаторів розкладу органічних пероксидів на вільні радикали, а також, як регуляторів росту макромолекул.

Особливий інтерес уявляє проблема щодо використання систем на основі пероксидів і сполук металів змінної валентності для ініціювання полімеризації вінілових мономерів з метою її оптимізації. У таких системах хелати металів зі змінною валентністю частіше за все є каталізаторами розкладу ініціаторів пероксидного типу.

Раніше [1-3] було запропоновано високоефективні ініціюючі системи на основі N,N-диетилдитіокарбамату купруму і третинних гідропероксидів для радикальної полімеризації вінілових мономерів. В продовження цього напряму досліджено вплив природи лігандів у заміщених N,N-дитіокарбаматів кобальту(III) як каталізаторів розкладу гідропероксиду етилбензолу /ГПЕБ/ при полімеризації стиролу. В якості лігандів заміщених N,N-дитіокарбаматів кобальту(III) використовували:
N,N-дипропілдитіокарбамат,
N,N-дибутилдитіокарбамат,
N-етил-N'-фенілдитіокарбамат,
N,N-дибензилдитіокарбамат,
N,N-циклогексилдитіокарбамат,
N-циклогексаметилендитіокарбамат,
N-морфоліндитіокарбамат,
N-пентаметилендитіокарбамат.

Концентрації заміщених дитіокарбаматів кобальту(III) становила $5\cdot10^{-4}$ моль/л. Вміст гідропероксиду етилбензолу в мономері – $5\cdot10^{-2}$ моль/л. Вивчення кінетики полімеризації стиролу проводили методом дилатометрії та термогравіметрії.

Значення стартової швидкості полімеризації стиролу визначали при конверсії 10% які наведені в таблиці.

Таблиця

Швидкість полімеризації стиролу, ініційованої гідропероксидом етилбензолу в присутності заміщених N,N-дитіокарбаматів кобальту(III). [ГПЕБ] = $5\cdot10^{-2}$ моль/л, [комплекс] = $5\cdot10^{-4}$, T = 353 K

Ініціююча система	$V_п\cdot10^4$, моль/л·с
ГПЕБ	1,4
ГПЕБ – N-морфоліндитіокарбамат Co(III)	2,3
ГПЕБ – N-пентаметилендитіокарбамат Co(III)	2,7
ГПЕБ – N,N-дипропілдитіокарбамат Co(III)	2,8
ГПЕБ – N,N-дибутилдитіокарбамат Co(III)	3,0
ГПЕБ – N-етил-N'-фенілдитіокарбамат Co(III)	3,0
ГПЕБ – N,N-дибензилдитіокарбамат Co(III)	3,1
ГПЕБ – N-циклогексаметилендитіокарбамат Co(III)	4,2
ГПЕБ – N,N-циклогексилдитіокарбамат Co(III)	10,1

Аналіз даних таблиці свідчить, що застосування зазначених хелатів кобальту(III) сумісно з гідро пероксидом етилбензолу приводить до постійного прискорення процесу полімеризації в порівнянні з індивідуальним гідропероксидом. Одержані експериментальні данні дозволили відмітити каталізатори розкладу ГПЕБ з високою активністю умовах полімеризації стиролу – N-циклогексаметилендитіокарбамат кобальту(III) і N,N-циклогексилдитіокарбамат кобальту(III). Такі комплекси, при рівних умовах, забезпечують протікання полімеризації стиролу зі швидкістю в 3 та 7 разів, відповідно, вище ніж у некаталізованому процесі *($4{,}2\cdot10^{-4}$ і $10{,}1\cdot10^{-4}$ моль/л·с, відповідно)*.

При дослідженні молекулярних мас полімерів, одержаних в присутності ініціюючих систем на основі гідропероксид етилбензолу – N-циклогексаметилендитіокарбамат кобальту(III) та гідро пероксид етилбензолу –

N,N-циклогексилдитіокарбамат кобальту(III) виділених на різних стадіях конверсії (до 100%) виявлено один із ознаків перебігу полімеризації в контрольованому режимі – лінійна залежність між ними. Така залежність відсутня при використанні лише ГПЕБ, як ініціатора полімеризації.

Таким чином, N,N-циклогексилдитіокарбамат Co(III) та N-циклогексаметилендитіокарбамат кобальту(III) можуть бути використані як ефективні каталізатори розкладу гідропероксиду етилбензолу для форсування полімеризації вінілових мономерів в області помірно низьких температур в контрольованому режимі.

1. Грекова А.В. N,N-диэтилдитиокарбаматы 3d-металлов – катализаторы разложения третичных гидропероксидов / А.В. Грекова, П.А. Иванченко, И.И. Сейфуллина // Журнал прикладной химии. – 2014. – Т. 87, № 3 – С. 323–327.
2. Грекова А.В. Особенности кинетики полимеризации виниловых мономеров, инициируемой системой гидропероксид кумола – N,N-диэтилдитиокарбамат Ni(II) / А.В. Грекова, П.А. Иванченко, И.И. Сейфуллина // Полимерный журнал. – 2011. – Т. 33, № 12,– С. 382–386.
3. Іванченко П. Контрольована радикальна полімеризація стиролу в присутності третинних пероксидів та N,N–диетилдитіокарбамату Cu(II) / П. Иванченко, А. Грекова, И. Сейфуллина // Вісник Львівського національного університету. – 2012. – № 53. – С. 345–351.

РЕОКИНЕТИКА ФОРМИРОВАНИЯ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА, СШИТОГО ПОЛИУРЕТАНА И ИХ СМЕСИ. СКЕЙЛИНГОВЫЙ ПОДХОД

В.Ф. Шумский, Т.Д. Игнатова, Л.Ф. Косянчук, И.П. Гетманчук, О.И. Антоненко

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины
Харьковское шосе, 48, 02160, Киев, Украина
taya.ihnatova@gmail.com

При создании полимерных композиционных материалов путем реакционного формирования большое значение для расчетов реальных технологических процессов имеет изучение изменения вязкостных характеристик таких систем в ходе химических реакций. Для описания изменения вязкости со временем используют либо традиционную зависимость

$$\eta = \eta_o \exp(k_\eta t), \qquad (1)$$

где η_o – вязкость реакционной смеси в исходный момент времени, k_η – реокинетическая константа, характеризующая "вискозиметрическую" скорость реакции, либо прибегают к концепции скейлинга, которая позволяет учесть процесс гелеобразования и приводит к следующему уравнению:

$$\eta = \eta_o (1 - t/t^*)^{-b} \qquad (2а)$$

или в логарифмических координатах

$$\ln(\eta/\eta_o) = -b\ln(1 - t/t^*) \qquad (2б)$$

где t^* – время гелеобразования, а b – "скейлинговый" коэффициент, который в соответствии с теорией [1] должен иметь универсальное значение, равное 0,7 ± 0,07.

Уравнение такого типа пригодно для описания зависимости вязкости от времени не только вблизи гель-точки, но и в более широком временном диапазоне. Однако, для многих систем [1] скейлинговый коэффициент не равен теоретическому значению и не постоянен, а изменяется в зависимости от химической природы отверждаемых компонентов, температуры, а также процессов микрогелеобразования, происходящих задолго до потери текучести системы. Для смесей полимеров, образующихся *in situ*, характерным является фазовое разделение [2], которое, по-видимому, также будет влиять на величину скейлингового коэффициента. Можно предположить, что применение концепции скейлинга к описанию реокинетики формирования таких систем позволит дать более полную характеристику изменениям в физическом состоянии, проходящим одновременно с химическими реакциями.

Примером смеси, в которой компоненты образуются одновременно по двум разным механизмам, является система полиметилметакрилат (ПММА)/полиуретан (ПУ). Реокинетические кривые образования индивидуальных компонентов (ПММА и ПУ на основе олигодиэтиленгликольадипината (ОДА) с ММ 800 и 1500, гексаметилендиизоцианата и триметилолпропана) имеют традиционный вид (рис. 1а), однако применение концепции скейлинга показывает, что на зависимости $\ln(\eta/\eta_o)$ от $\ln(1 - t/t^*)$ (рис. 1б) имеются изломы, которые свидетельствуют о начале структурных перестроек и изменении механизма течения в системе.

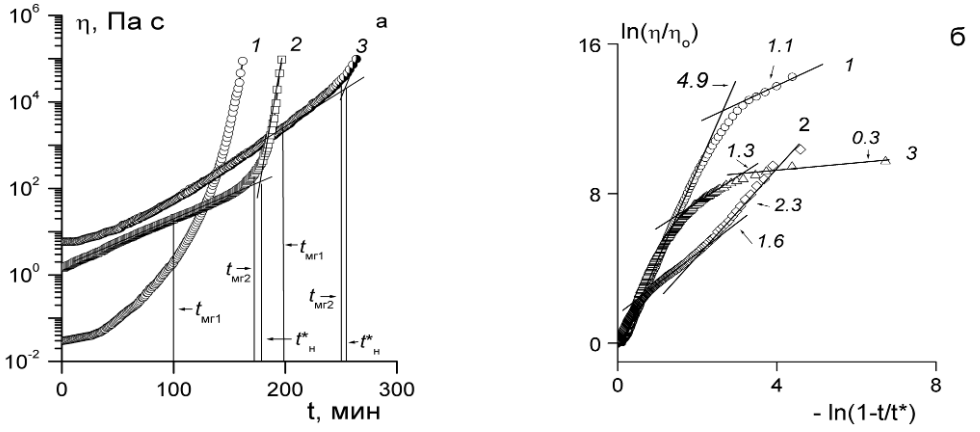


Рис. 1. Реокинетические кривые (а) и зависимость вязкости от времени в координатах уравнения (2) (б) для ПММА (*1*), ПУ на основе ОДА ММ 800 (*2*) и 1500 (*3*).

Природа гель-эффекта при радикальной полимеризации заключается в образовании сетки флуктуационных зацеплений по достижению некоторой критической длины растущей цепи и (или) концентрации образующегося полимера и соответствующем изменении релаксационных свойств системы (раствора). Это фактически релаксационный переход из вязкотекучего в высокоэластическое состояние. Можно предположить, что точка пересечения прямых для ПММА на рис. 1б и соответствует времени достижения критической концентрации раствора ПММА в метилметакрилате, начиная с которой происходит формирование сетки переплетений клубков макромолекул и раствор переходит в высокоэластическое состояние.

Процесс микрогелеобразования в ПУ во время отверждения проявляется наличием изломов на зависимости вязкости от времени в логарифмических координатах $\ln(\eta/\eta_0)$ от $\ln(1 - t/t^*)$ на рис. 1б. Время первого излома соответствует времени начала образования частиц микрогеля в реакционной массе $t_{мг1}$. В момент второго излома, $t_{мг2}$, концентрация частиц микрогелей достигает критического значения, после чего начинается процесс формирования макрогеля. Как следует из рис. 1а, время начала образования макрогеля $t_н$ и времена $t_{мг2}$ для обоих полиуретанов практически совпадают. Таким образом, скейлинговый подход к обработке реокинетических данных позволяет фиксировать происходящие в процессе отверждения ПУ изменения, которые не проявляются на обычной зависимости $\eta(t)$. Скейлинговые коэффициенты для ПММА и ПУ, показанные на рис. 1б, так же, как и для других систем [1, 3] не соответствуют его теоретическому значению.

Ранее нами методами светорассеяния и оптической микроскопии было показано [4], что формирования *in situ* смеси ПММА/ПУ на основе ОДА с ММ 800, содержащей разное количество азоинициатора, молекулы которого включают фрагменты полиуретановой цепи и группы, способные инициировать полимеризацию метилметакрилата, сопровождается фазовым разделением. Однако на основании реокинетических кривых для этой смеси (рис. 2а) судить о наличии процесса фазового разделения нельзя, поскольку они имеют традиционный вид возрастания вязкости со временем.

Интерпретация реокинетических данных для этих смесей в рамках скейлингового подхода показывает, что на зависимости $\ln(\eta/\eta_0)$ от $\ln(1 - t/t^*)$ (рис. 2б) имеется два прямолинейных участка с постоянными значениями скейлингового коэффициента b, который и для данных систем не равен теоретическому значению. Моменты изломов на кривых рис. 2б отмечены на рис. 2а стрелками 1′ и 2′, а стрелками 1 и 2, соответственно, показано время начала фазового разделения, определенное методом светорассеяния [4]. Поскольку существует корреляция между моментами изломов на рис. 2б и временами фазового разделения на рис. 1а, можно полагать, что изломы на зависимости $\ln(\eta/\eta_0)$ от $\ln(1 - t/t^*)$ как раз и свидетельствуют о начале процесса фазового разделения, определяемого реокинетическим методом. Расхождения во временах, полученных двумя разными методами, связаны с влиянием сдвигового поля на фазовое равновесие в реакционной системе.

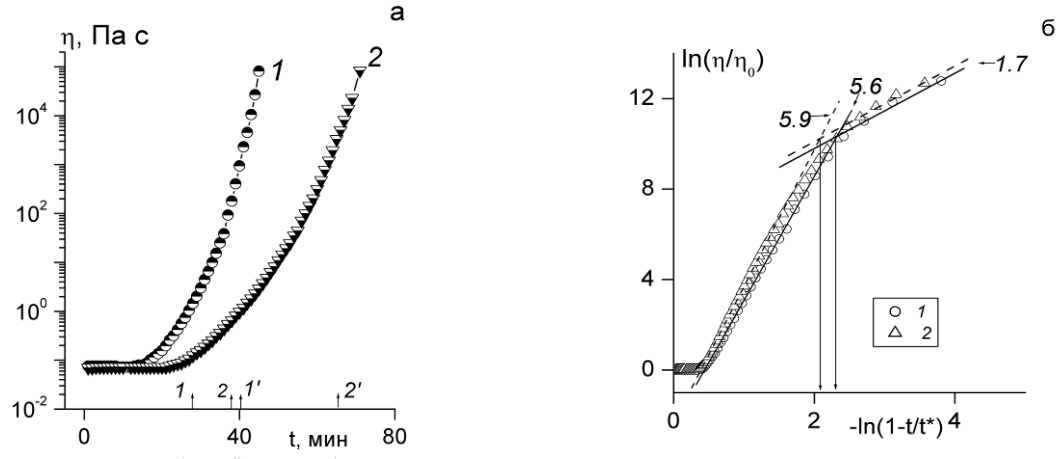


Рис. 2. Реокинетические кривые (а) и зависимость вязкости от времени в координатах уравнения (2) (б) для смеси ПММА/ПУ состава 80/20 мас. %, содержащей 0,002 (*1*) и 0,008 моль/л азоинициатора (*2*).

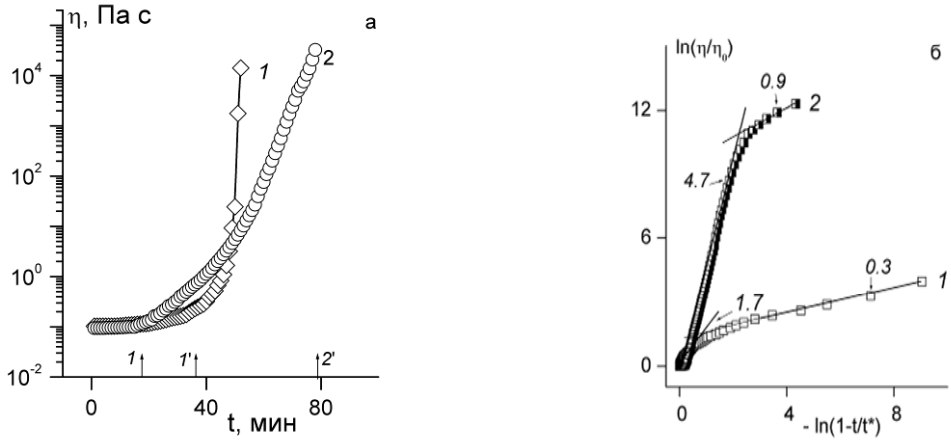


Рис. 3. Реокинетические кривые (а) и зависимость вязкости от времени в координатах уравнения (2) для смеси ПММАПУ состава 70/30 мас. %, ненаполненной (*1*) и наполненной 3 мас. % аэросила (*2*).

Результаты исследования ненаполненной смеси ПММА/ПУ методом светорассеяния указывают на проходящее в процессе ее формирования фазовое разделение [5], хотя реокинетическая кривая (рис. 3а, кривая *1*) не предполагает такого процесса (время начала фазового разделения, определенное методом светорассеяния показано на этом рисунке стрелкой 1). В то же время на зависимости $\ln(\eta/\eta_0)$ от $\ln(1 - t/t^*)$ для этой смеси (рис. 3б) так же, как и для систем с азоинициатором, имеется два прямолинейных участка с наклонами, не равными теоретическому значению скейлингового коэффициента. Момент излома, который отмечен на рис. 3а стрелкой 1′, коррелирует со временем начала фазового разделения. Таким образом, и в данном случае скейлинговый подход позволяет определять время начала фазового разделения в смесях, исходя из обычной реокинетической зависимости $\eta(t)$.

Для смеси ПММА/ПУ состава 70/30 мас. %, наполненной 3 мас. % аэросила, данные по исследованию процесса фазового разделения методом светорассеяния отсутствуют, однако на зависимости $\ln(\eta/\eta_0)$ от $\ln(1 - t/t^*)$ для этой системы (рис. 3б, кривая *2*) имеется излом, который, по нашему мнению, так же, как и для выше рассмотренных смесей, можно связать с началом фазового разделения.

Таким образом, из анализа приведенных данных следует, что применяя скейлинговый подход к интерпретации экспериментальных результатов по реокинетике формирования ПММА, сшитого ПУ и получаемых *in situ* их смесей, независимо от формы кривой $\eta(t)$, можно судить о проходящих в них процессах изменения фазового состояния. Такой подход будет полезным, поскольку он расширяет возможности реокинетических исследований и позволяет более полно описывать процессы, проходящие в исследуемых системах.

1. Малкин А.Я., Исаев А.И. Реология: концепции, методы, приложения. – СПб: Профессия, 2010. – 557 с.
2. IgnatovaT.D., Kosyanchuk L.F., Todosiychuk T.T., Nesterov A.E. Reaction-induced phase separation and structure formation in polymer blends. // Composite Interfaces. – 2011. – Vol. 18, № 3. – P. 185–236.
3. Жаворонок Е.С., Чалых А.Е., Колесникова Е.Ф. Влияние природы и функциональности эпоксидных олигомеров на реокинетику их отверждения // Пластические массы. – 2013. – № 4. – С.. 16–20.
4. Шумский В.Ф., Косянчук Л.Ф., Игнатова Т.Д., Гетманчук И.П., Грищенко В.К., Бусько Н.А., Антоненко О.И., Бабич О.В. Реокинетика формирования *in situ* смеси полиметилметакрилат–полиуретан в присутствии олигомерного инициатора полимеризации. Морфология и механические свойства конечных продуктов реакции. // Высокомолек. соедин. Сер Б. –2015. – Т. 57, № 5. – С. 346–355.
5. Шумский В.Ф., Игнатова Т.Д., Косянчук Л.Ф., Гетманчук И.П., Антоненко О.И., Бабич О.В. Влияние молекулярной массы олигоэфирного блока полиуретана и соотношения компонентов на реокинетические характеристики и механические свойства смеси полиметилметакрилат/полиуретан. // Полімерний журн. – 2017. – Т. 39, № 1. – С. 24–31.

АКТУАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЕЙ СВЕТОВОЙ ЭНЕРГИИ НА ОСНОВЕ ОКРАШЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ

А.А. Ищенко

Институт органической химии НАН Украины
Мурманская, 5, 02660, Киев, Украина
al.al.ishchenko@gmail.com

Рассмотрены особенности фотофизических и фотохимических свойств окрашенных полимерных матриц. Проанализировано влияние строения красителей и природы полимера на эти свойства. Особое внимание уделено уникальным преобразователям световой энергии полиметиновым красителям, поскольку они обладают наибольшим диапазоном изменения спектрально-люминесцентных и нелинейно-оптических свойств среди органических красителей. Обсуждены пути деградации световой энергии в окрашенных полимерах. Рассмотрены современные подходы к повышению светостойкости таких материалов особенно ближнего ИК диапазона. Проанализированы методы введения красителя в полимер. Обнаружено, что сильная трансформация спектров поглощения, тушение флуоресценции, падение фотостойкости и лучевой прочности красителей в полимерах по сравнению с жидкими растворами, связано с образованием ассоциатов "сэндвичевого" строения (Н-агрегатов). От аналогичных ассоциатов в полярных растворах они отличаются тем, что с обоих концов хромофоры "жестко" "закрепляются противоионами за счет электростатического притяжения разноименных зарядов. Предложены эффективные пути борьбы с этим негативным явлением: создание красителей, в которых достигается максимальная выравненность в распределении заряда в хромофоре и противоионах; введение объемистых заместителей в молекулы полиметинов; использование как можно более полярных матриц с Сильнонуклеофильными (электрофильными) группами. Пользуясь этими концепциями, разработаны: высокоэффективные полимерные пассивные затворы для твердотельных лазеров видимого и ближнего ИК диапазона; активные среды, позволившие впервые реализовать генерацию в практически важном для волоконной оптики, дальнометрии и офтальмологии спектральном диапазоне >1100 нм; люминесцентные солнечные конвертеры для повышения эффективности кремниевых фотоэлектрических преобразователей; оптические лимитеры света с высоким сечением поглощения из первого возбужденного состояния.

Обсуждены пути оптимизации фотофизических и фотохимических свойств окрашенных матриц за счет ковалентного связывания молекул красителя и полимера, а также создания органо-неорганических композиций.

Обнаружен неизвестный ранее для органических красителей эффект инициирования/ ингибирования термополимеризации метилметакрилата полиметиновыми красителями в отсутствии стандартного инициатора, несмотря на то, что они не имеют функциональных групп, способных к образованию свободных радикалов. Установлены закономерности между этим эффектом и строением красителей. Предложено использовать соотношение энергий высшей заполненной молекулярной орбитали органического красителя и метилметакрилата, рассчитанных квантово-химическими методами, для прогнозирования инициирующей/ингибирующей способности новых красителей. Это позволило создать на их основе защитные светофильтры от лазерного излучения, которые по величине ослабления его и визуального пропускания превышают существующие аналоги.

Разработана теоретическая модель образования и релаксации электронно-дырочных пар красителей в фотопроводящих полимерных матрицах, руководствуясь которой синтезированы новые эффективные фоточувствительные нанокомпозиты на основе полиметинов для: голографических регистрирующих сред с высокими информационными характеристиками для неразрушающего контроля деталей и узлов в машиностроении и авиакосмической технике; фотовольтаических преобразователей солнечной энергии с высокой интенсивностью поглощения света в области максимума излучения Солнца; пленок со значительной прозрачностью в видимой области спектра, сохраняющих фотовольтаические свойства.

МОДИФІКАЦІЯ ГІДРОКСІАПАТИТУ ДЛЯ НАПОВНЕННЯ ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИТІВ

Д.О. Калін, М.Р. Чобіт, М.О. Чекайло

Національний університет „Львівська політехніка", ІХХТ
кафедра органічної хімії, 79013, м. Львів, пл. Св. Юри 3/4
chobit@polynet.lviv.ua

В даний час галузь ортопедії і стоматології зацікавлена в пошуку нових біосумісних матеріалів та матеріалів здатних до взаємодії з кістковими тканинами, які б в той самий час мали високі механічні властивості. Дисперсний гідроксиапатит (ГА) має дуже високу біосумісність, проте характеризується не високою механічною міцністю. Використання полімерних композиційних матеріалів на основі ГА може стати відповідним вирішенням цієї проблеми. Однак це ускладняється через значну різницю поверхневих енергій, а отже і погану сумісність наповнювача та полімерної матриці. Одним з методів підвищення сумісності компонентів є модифікація поверхні частинок наповнювача.

Для вирішення цього завдання, в представленій роботі, для модифікації поверхні гідроксиапатиту були використані такі модифікатори: олеїнова кислота (ОК) та пероксидний кополімер (ПК) ВЕП-МА (кополімер 5-трет-бутилперокси-5-метил-1-гексен-3-іну та малеїнового ангідриду).

Синтез пероксидованого ГА проходив за наступною методикою. Наважка пероксидного модифікатора, була попередньо розчинена у розчині триамоній фосфату. До розчину $CaCl_2$ при температурі 313 К та інтенсивному перемішуванні, по краплях додавали розчин $(NH_4)_3PO_4$ та ВЕП-МА, після чого реакційну суміш термостатували при перемішуванні протягом 7 годин. По закінченні реакційну суміш відфільтровували та тричі промивали дистильованою водою. Одержаний осад сушили при кімнатній температурі до постійної маси. Модифікація мінерального наповнювача олеїновою кислотою була проведена в розчині органічного розчинника (етилацетату), протягом 2-х годин. Після закінчення модифікації наповнювач був відфільтрований та висушений при кімнатній температурі до постійної маси. Для охарактеризування одержаних полімерних композитів були проведені дослідження термомеханічних властивостей, ударної в'язкості та міцності на розрив.

Використовуючи полімерні композитні матеріали одержаних зразків гідроксиапатиту було досліджено поверхню їх зламу. Як видно із зображень електронного мікроскопу, композит поліетилену (ПЕ) наповненого не модифікованим ГА (Рис.1) має чіткий злам по поверхні мінеральних частинок.

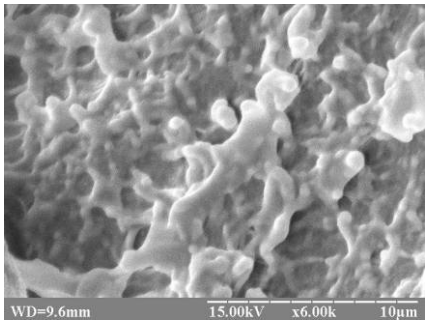


Рис.1.

На поверхні зламу помітно агрегацію мінеральних частинок різного розміру, що свідчить про недостатню смочуваність наповнювача із полімерною матрицею. В той же час, зображення поверхні зламу полімерного композиту з використанням пероксидованого ГА (Рис.2) демонструють утворення фібр та відсутність агрегації мінеральних частинок.

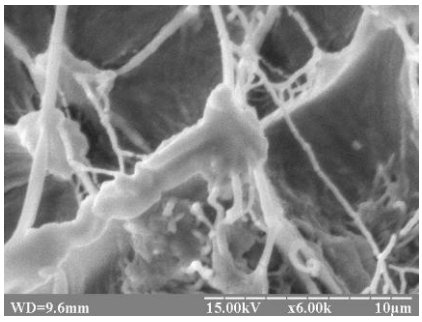


Рис.2.

Цей факт свідчить про взаємодію макромолекул полімерної матриці з наповнювачем та утворення міцного ковалентного зв'язку між ними, що дозволяє покращити експлуатаційні властивості одержаного полімерного композиту. Модифікація поверхні ГА олеїновою кислотою не призвела до утворення ковалентного зв'язку між наповнювачем та полімерною матрицею. Про це свідчать мікрофотографії поверхні у місці зламу цього композиту. Однак більш рівномірний розподіл розмірів частинок наповнювача при цьому вказує на

краще роздиспергування їх у полімерній матриці.

В результаті проведених досліджень продемонстровано, що модифікація гідроксиапатиту олеїновою кислотою та пероксидним модифікатором покращує механічні властивості одержаних матеріалів. Композит поліакриламіду наповнений ГА (модифікований ОК) має зростання на 30% показника ударної в'язкості та збільшення температури теплостійкості на 20°С. Модифіковані зразки ГА (ОК та ВЕП-МА) при наповненні поліетилену показали не значні зміни термо-механічних властивостей. В той же час вони продемонстрували суттєвий приріст (>50%) міцності на розрив. Дослідження поверхні зламу полімерних композитів ПЕ наповнених пероксидованим гідроксиапатитом, підтвердили хімічну взаємодію мінеральних частинок з полімерною матрицею.

EFFECT OF DIFFERENT SILANE TREATMENTS OF NATURAL ZEOLITE ON MECHANICAL AND PHYSICAL PROPERTIES OF THERMOPLASTIC POLYURETHANE/ZEOLITE COMPOSITES

Gülşah Yılmaz[1], Sedef Şişmanoglu[1], U. Tayfun[2], Y. Kanbur[1]

[1]Karabuk University, Metallurgical and Materials Engineering
Karabuk, Turkey
yasinkanbur@karabuk.edu.tr
[2]Inovasens Ltd., Technopark Izmir, Urla, Izmir, Turkey

Polyurethanes can be obtained in different forms such as foams, adhesives, coatings, elastomer and fibers by changing polyol structure. Thermoplastic Polyurethane (TPU) is one of the most commonly used types of these forms with the advantages of recyclability and processability by using conventional methods including extrusion and injection molding processes. Diatomite is a naturally occurring mineral which is a form of hydrated aluminosilicate consisting of porous structure [1]. Natural zeolite filled polymer composites are used in packaging, coatings, antimicrobial films and membranes. Zeolite powder is incompatible with polymeric matrices due to its Inorganic character. The most commonly used method to eliminate this drawback is applying surface treatments to filler surfaces. Covering surface of reinforcement with silane coupling agents is preferred because this method practical and economical [2].

This study deals with the improvement of interfacial adhesion between the natural zeolite powder and TPU matrix by performing surface modifications with four different silane coupling agents namely, Tri-amino, amino, epoxy and octyl functional silanes. Commercial Bio based TPU (Pearlthane ECO D12T85) was chosen as matrix material since a natural mineral was used as reinforcer. TPU/zeolite composites were produced by melt blending by using lab-scale compounder method and test specimens were prepared by injection molding. Surface characteristics of pristine and modified zeolite powders were examined by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX) techniques. Tensile and Shore hardness tests, melt flow index (MFI) test and thermogravimetric analysis (TGA) analysis were performed in order to evaluate mechanical properties, processability and thermal properties of composites, respectively. Morphological characterization of zeolite powder into TPU matrix was also investigated by the help of scanning electron microscopy (SEM) micrographs.

Results showed that, improvement of mechanical properties were achieved with silane treated zeolite samples. The maximum increase was obtained on epoxy silane modified zeolite containing composites due to better compatibility between isocyanate segment of TPU and epoxy group. SEM observation demonstrated that silane treated zeoilte powders exhibited homogeneous dispersion in TPU matrix, where pristine zeolite formed agglomerates stem from lack of adhesion of inorganic zeolite to polymeric matrix.

1. Xanthos M., Functional Fillers for Plastics, Wiley VCH, Weinheim, 2005
2. T. Jesionowski, A. Krysztafkiewicz,"Influence of silane coupling agents on surface properties of precipitated silicas " Applied Surface Science 172 (2001) 18-32

NANOCOMPOSITES BASED ON PU/PHEMA INTERPENETRATING POLYMER NETWORKS AND DIFFERENT NANOFILLERS FOR BIOMEDICAL AND OTHER APPLICATIONS

L.V. Karabanova[1], O.M. Bondaruk[1], S.D. Nesin[1], I.I. Geraschenko[2], E.F. Voronin[2], L.V. Nosach[2]

[1]Institute of Macromolecular Chemistry of the NAS of Ukraine
48 Kharkivske shose, 02160 Kyiv, Ukraine
lyudmyla_karaban@ukr.net
[2] Chuiko Institute of Surface Chemistry of NAS of Ukraine
17 General Naumov Str., 03164 Kyiv, Ukraine

Semi-interpenetrating polymer networks (semi-IPNs) based on polyurethane (PU) and poly(2-hydroxyethyl methacrylate) (PHEMA) unfilled and filled with artificial nanodiamonds with particle size of 2-50 nm (produced by high shock blow method) and nanosilica modifiered by biologically active substances were synthesized by sequential method. The nanofillers were introduced into the systems during the process of PU synthesis. The thermodynamic miscibility, dynamic mechanical, physico-mechanical properties and biocompatibility have been investigated.

The vapour sorption by filled individual networks and by filled semi-IPNs was studied and thermodynamic affinity of network components to the nanofillers was estimated. The calculated free energy of interaction values between the polymer components and nanofiller were negative (Fig.1), and the thermodynamic affinity of PU network is more powerful in compare with PHEMA. This means that artificial nanodiamonds could be reinforcing nanofiller for investigated polymer systems.

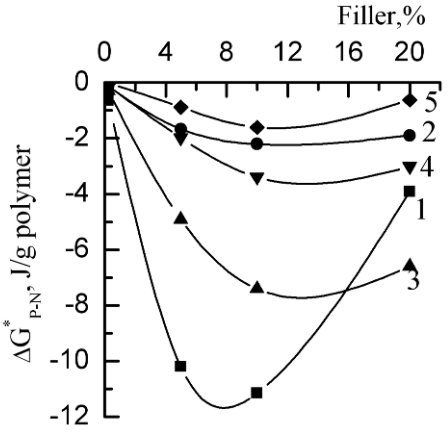


Figure 1. Free energies of mixing of individual networks and semi-IPNs with nanodiamond particles: PU (1), PHEMA (2), semi-IPNs with 17% PHEMA (3), with 28% PHEMA (4), with 37% PHEMA (5).

Dynamic mechanical analysis data of unfilled semi-IPNs have revealed a pronounced changes in the viscoelastic properties of semi-IPNs with different amounts of PHEMA in the samples. The semi-IPNs have two distinct maxima of tan δ related to the presence of two polymers in their glass transition temperature domains (Fig.2).

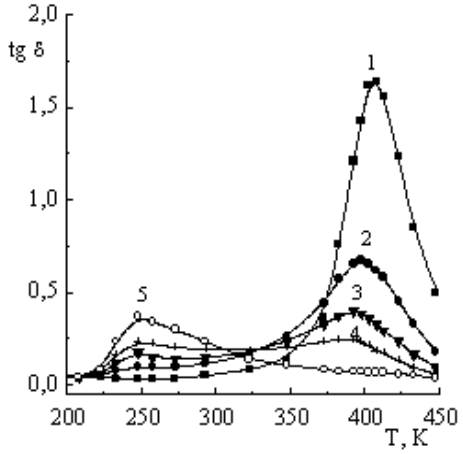


Figure 2. Dynamic mechanical measurements of tanδ versus temperature for unfilled semi-IPNs: PHEMA (1), semi-IPNs with 57% PHEMA (2), with 32% PHEMA (3), with 17% PHEMA (4), PU (5).

The tan δ maximum of PHEMA is shifted towards higher temperature and its amplitude increases with the increasing fraction of PHEMA. These results confirm that the studied semi-IPNs are two-phase systems with incomplete phase separation and “frozen” non-equilibrium structure. The segregation degree α was calculated for semi-IPNs and it was shown that calculated values are equal to 0.22-0.35. This means that phase separation in the semi-IPNs was “frozen” in the initial stage by permanent entanglements of the chains.

The introduction of artificial nanodiamonds in the semi-IPN samples result in essential changes in the dynamic mechanical behaviour of materials especially in the temperature range of PU glass transition (Fig.3). The introduction just 0.25% of nanofiller into PU network lead to decreasing of amplitude and broadening of glass transition domain of PU due to formation of boundary layers of polymer on the surface of filler particles and, as result, some restriction of polymer dynamics. The formation of boundary

layers of PU on the surface of nanofiller particles could result also in separation of hard and soft segments of PU as the two maxima could be observed in glass transition temperature domains of filled polymer (Fig.3).

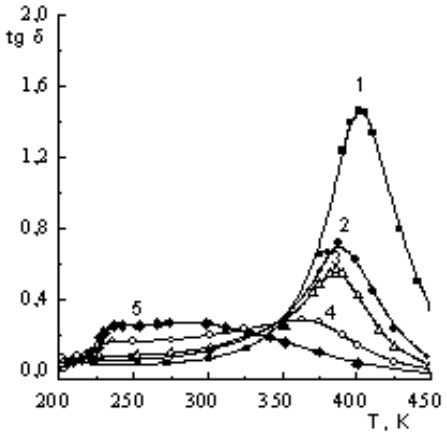


Figure 3. Dynamic mechanical measurements of tanδ versus temperature for semi-IPNs with 0.25% of nanodiamond particles: semi-IPNs with 57% PHEMA (2), with 37% PHEMA (3), with 17% PHEMA (4), PU (5).

For filled semi-IPNs the superposition of two glass transition temperature domains of PU and PHEMA for small content of PHEMA and full suppression of segmental motion of PU for large amount of PHEMA were observed (Fig.3). The essential changes just for PU could be due to preferential adsorption of PU chains on the surface of nanofiller particles during process of formation of boundary layers of polymers as have been shown by thermodynamic affinity of network components to the nanofiller particles (Fig.1). The Creep rate spectroscopy investigation of nanocomposites gave the results which are in compliance with DMA results [1]. The maximal effect have been obtained for samples containing 0.25% of nanofiller. The separation of hard and soft segments is clearly observed for filled PU.The mechanical properties of semi-IPN samples reflect the changes in structure with increasing amount of PHEMA in the systems. The stress at break changes from 3.5 MPa to 24 MPa but strain at break has the extremum at 40% of this polymer. Young's modulus increases from 13 MPa up to 658 MPa with fraction of PHEMA. The introduction of artificial nanodiamonds in the semi-IPN samples result in the significant growth in stress at break and in Young's modulus (Fig.4). The maximal effect have been obtained for samples with 0.25% of nanofiller. The further increasing amount of nanofiller in the semi-IPN samples result in relative decreasing of reinforcing effect.

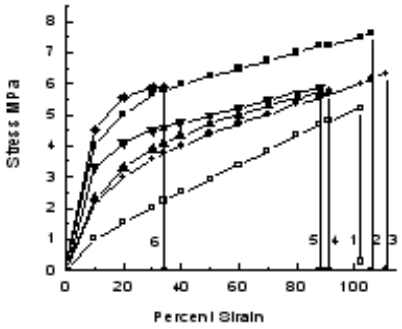


Figure 4. Stress-Strain curves for PU/PHEMA semi-IPN with 28% PHEMA and with different amount of artificial nanodiamonds: 0% (1), 0,25% (2), 1% (3), 5% (4), 10% (5), 20% (6).

The scanning electron microscopy observation have shown the separate particles of artificial nanodiamonds in PU and semi-IPN samples in case of introduction of 0.25% nanofiller and clusters of particles at higher amount of nanofiller in the matrix.

The nanocomposites based on polyurethane (PU) and poly(2-hydroxyethyl methacrylate) (PHEMA) poly-mer matrix and nanofillers with surface modifiered by biologicaly active substances (BAS) were created.

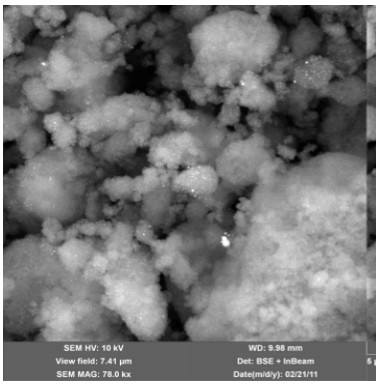


Figure 5. Nanofiller Sol-Densil with AgNO3 on the surface. SEM investigation. Modification of nanofiller by salt of silver was done by mechanosorbtive method.

As BAS the aminoacids- histidine, glycine, lysine and tryptophan; antiseptics- salts of silver, zinc and copper; metronidazol, decametoxine were used (Fig.5).

The structure of the created nanocomposites was investigated by small-angle X-ray scattering (Fig.6) and was shown that modification of densil surface by aminoacid glycine leads to increase of average size of the particles and to the formation of a rough surface of nanofiller.

Introduction of modified nanofiller into polymer matrix influenced the structure of the matrix: there is a complete disappearance of the structural features of semi-IPN in the nanocomposites. With the introduction of the modified nanofiller into polymer matrix the

mass-fractal of spatial distribution of the particles is preserved. However, the surface roughness of the particles increases.

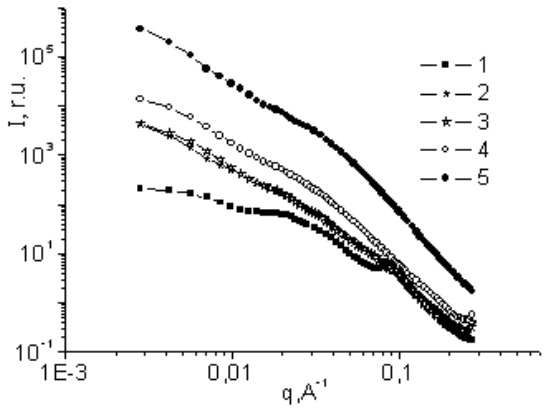


Figure 6. The scattering intensity *I* vs. scattering vector *q* (A^{-1}) obtained for the 83PU-17PHEMA semi-IPN (1), for nanocomposites based on matrix 83PU-17PHEMA semi-IPN, contained 3% (2), 5% (3), 15% (4) of nanofiller, modifiered by aminoacid glycine, and native nanofiller, modifiered by aminoacid glycine (5).

Examination of antibacterial properties against a number of aerobic micro-organisms and anaerobic microorganisms was carried out and membranotropic properties in according to cell culture Saccharomyces cerevisiae was done. The antibacterial activity of nanocomposites against anaerobic microorganisms was found, ie depressing effect on the growth of bacteria (Fig.7).

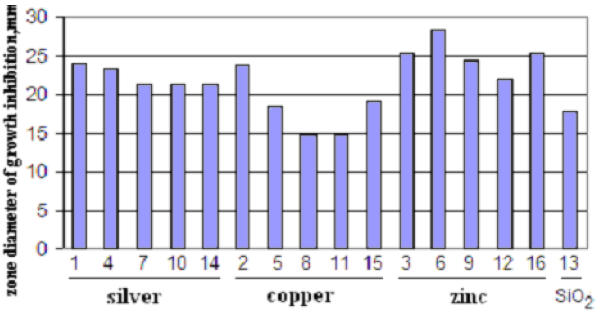


Figure 7. Comparison of antimicrobial activity of the samples containing the compounds of silver, copper and zinc in relation to Staphylococcus aureus. Investigation was performed by agar diffusion method.

The release of biologically active compounds from the nanocomposites into the environment was investigated and was shown that the introduction of nanofillers modifiered by monolayers and by heterolayers of BAS and variation of polymer matrix components allowed to regulate the rate of release of biologically active substances into the environment [2].

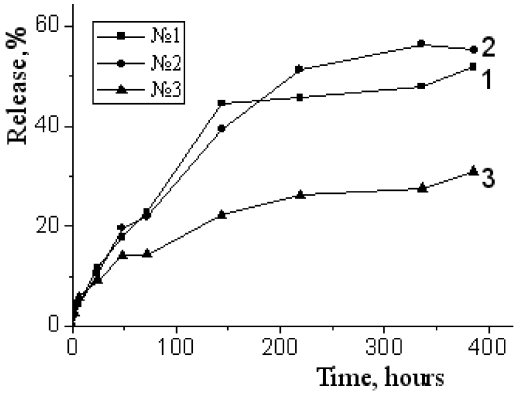


Figure 8. The kinetics of silver nitrate release into the aqueous environment from the nanocomposites based on different matrix: 63PU/37PHEMA (№1), 83PU/17PHEMA (№2), and PU (№3).

A study of cytotoxicity and histocompatibility of the created nanocomposites in experiments with rats were done. The blood analysis and tissue biopsies for histological studies were performed after 1-18 days of nanocomposites implantation. The symptoms of inflammation in the tissues surrounding implant and the violation of blood parameters of the animals were not observed.

The work was supported by the project N 6.22.7.21 of the STSTP "Nanotehnology and Nanomaterials"

1. L.V. Karabanova, V. A. Bershtein, T. E. Sukhanova, et al. *J. Polym. Sci.- Part B Phys*Vol.46, N 16, P. 1696-1712, 2008 ;
2. Л.В.Карабанова, Ю.П.Гомза, С.Д.Несин та ін. Наноразмерные системы и наноматериалы: состояние и перспективы развития исследований в Украине. – Київ: Академперіодика, 2014. –С. 724-730.

ПОСС-ВМІСНІ НАНОКОМПОЗИТИ НА ОСНОВІ ПУ/ПГПМА НАПІВ-ВПС: СИНТЕЗ ТА ВЛАСТИВОСТІ

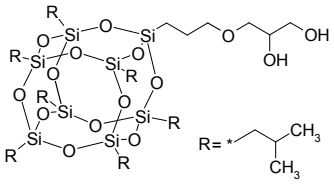
Л.В. Карабанова, Л.А. Гончарова, Н.В. Бабкіна

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
Харківське шосе, 48, 02160, Київ, Україна
lyudmyla_karaban@ukr.net

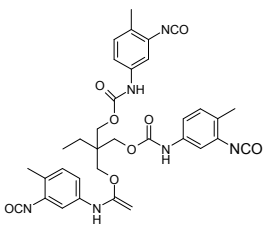
Створення нанокомпозитних матеріалів із заданими характеристиками є одним із сучасних напрямків хімічної галузі, що відображається у стабільно великій кількості публікацій щодо дослідження їхніх властивостей [1]. Внесенням невеликої кількості нанонаповнювачів до складу полімерних матриць можна досягти суттєвих змін їхніх характеристик [2]. У випадку хімічного зв'язування полімерної матриці з нанонаповнювачем вдається істотно покращити ряд властивостей нанокомпозитів при кількості нанонаповнювача 0,1-0,01 мас% [3,4]. В таких випадках нанонаповнювач має бути функціоналізованим. Нами застосовано в якості нанонаповнювача 1,2-пропандіолізобутил поліедральний олігосилсесквіоксан (надалі ПОСС, Таблиця): наявність двох реакційноздатних гідроксигруп у складі периферичного замісника ПОСС дозволяє йому реагувати з діізоціанатами, вбудовуючись в основний полімерний ланцюг нанокомпозитів.

Таблиця

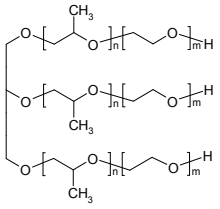
Структурні формули складових нанокомпозитів і вбудованого в ланцюг ПОСС



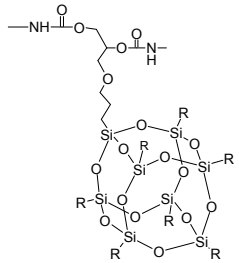
ПОСС



Адукт ТМП-ТДІ



Лапрол 5003



У нашому попередньому дослідженні були створені та проаналізовані нанокомпозити на основі поліуретанової (ПУ) матриці та даного ПОСС як функціоналізованого нанонаповнювача [5]. Показано, що включення наночастинок ПОСС в ПУ матрицю веде до утворення нанокомпозиту з більш упорядкованою структурою та покращеною термостійкістю [5].

Наступним кроком було створення нанокомпозитів з використанням багатокомпонентної полімерної матриці, отриманої методом взаємопроникних полімерних сіток (ВПС), що складалася з ПУ, полігідроксипропилметакрилату (ПГПМА) та вищезгаданого ПОСС [6].Досліджено вплив вмісту ПОСС на структуру та властивості одержаних нанокомпозитів [6, 7]. Показано, що використання багатокомпонентної полімерної матриці з початковою стадією фазового поділу та значною долею міжфазних прошарків дозволило покращити модуль пружності нанокомпозитів у 1,5-3 рази [6].

Метою даної роботи було створення нанокомпозитів на основі багатокомпонентної полімерної матриці з ПУ та ПГПМА, з суттєвим фазовим поділом, а також дослідження впливу вмісту ПОСС на динамічні механічні властивості та морфологію отриманих нанокомпозитів.

ПОСС-вмісні нанокомпозити синтезували в три етапи: на першому етапі отримали адукт триметилолпропану з толуїлендіізоціанатом (адукт ТМП-ТДІ) за методикою [8], до якого на другій стадії додавали гідроксилвмісний компонент для формування поліуретанової сітки – трифункціональний олігоетергліколь з мол. масою ~5000 (Лапрол 5003), а також ПОСС, варіюючи вміст останнього від 1 до 10 мас.%. Отримані ПОСС-вмісні ПУ плівки контрольовано піддавали набряканню у мономері гідроксипропилметакрилаті з подальшим УФ-опромінюванням (ініціатор IRGACURE 651, λ=340 нм$^{-1}$). Співвідношення ПУ/ПГПМА=70/30 було сталим для всіх плівок на основі напів-ВПС (надалі напів-ВПС-30-Х, де Х – вміст мас.% ПОСС). Вихідні ПУ, ПГПМА та матриці напів-ВПС-15 і напів-ВПС-30 також були синтезовані для дослідження та порівняння властивостей.

Вплив вмісту нанонаповнювача ПОСС на властивості отриманих нанокомпозитів на основі матриці напів-ВПС-30 вивчали методом динамічного механічного аналізу (ДМА) в інтервалі температур від –100°С до

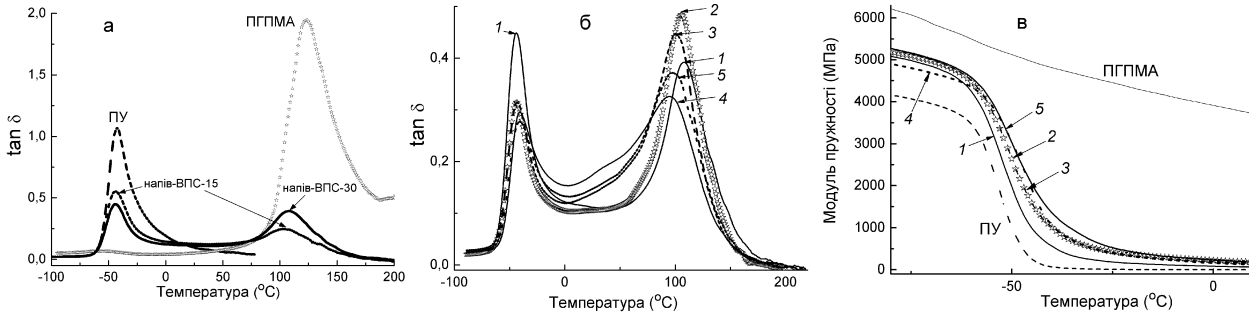


Рис. 1 Температурні залежності tan δ механічних втрат (а, б) і модуля пружності (в) для вихідних ПУ, ПГПМА, матриць напів-ВПС-15 та напів-ВПС-30, та для серії нанокомпозитів на основі матриці напів-ВПС-30 з різним вмістом ПОСС: 1-0; 2-1; 3-3; 4-5; 5-10 мас.%.

+220°С. Дослідження проводили на приладі Q800 (TA Instruments, США) зі швидкістю нагріву 3°/хв. за частоти 10 Гц в режимі розтягування. Морфологію нанокомпозитів на основі матриці напів-ВПС-30 вивчали за допомогою сканувальної електронної мікроскопії (СЕМ) на устаткуванні JEOL JSM 6060 LA (Японія).

На рис. 1а наведені температурні залежності tan δ механічних втрат для вихідних ПУ, ПГПМА та для двох напів-ВПС матриць, що містили 15 і 30 % мас. ПГПМА (напів-ВПС-15 та напів-ВПС-30, відповідно). Добре видно, що вихідний ПУ демонструє досить вузький пік переходу склування з максимумом за t = −42°С. Для ПГПМА інтенсивний максимум tan δ спостерігається за температури +123-124°С. Для обох напів-ВПС матриць спостерігали два tan δ піки, що характерні для складових полімерів. Амплітуда tan δ піку ПУ суттєво зменшується в напів-ВПС-30 (порівняно з напів-ВПС-15) завдяки подальшому пригнічуючому впливу ПГПМА на сегментальний рух в ПУ. ПГПМА знаходиться в склоподібному стані за температур, коли в ПУ починається сегментальний рух, і створює стеричні перешкоди для динаміки ПУ. Максимум ПГПМА tan δ піка зростає в напів-ВПС-30 і зсувається в область більш високих температур (в порівнянні з напів-ВПС-15), що пов'язано зі збільшенням кількості цього полімера у напів-ВПС-30.

Динамічна механічна поведінка нанокомпозитів на основі матриці напів-ВПС-30 з різним вмістом ПОСС ілюструється рис. 1б. Температура склування ПУ піка ($T_{скл}$) у нанокомпозитах, що містять 1-5 мас.% ПОСС, знаходиться в тому ж температурному діапазоні, що й у вихідного ПУ. Однак для напів-ВПС-30-10 відбувається зсув ПУ максимума в сторону вищих температур, що свідчить про значні стеричні обмеження для сегментального руху, зумовлені формуванням кластерів ПОСС у нанокомпозитах за високої концентрації нанонаповнювача. Амплітуда ПГПМА максимумів у напів-ВПС-30 нанокомпозитах збільшується з введенням 1-3 мас.% ПОСС, що вказує на більш вільний сегментальний рух компонента ПГПМА у даній серії нанокомпозитів. На нашу думку, це пов'язано з посиленням фазового поділу в системах. З подальшим зростанням кількості ПОСС до 5-10 мас.% амплітуда ПГПМА максимумів зменшується, самі піки розширюються та зсуваються в бік низьких температур. Одночасно з цим відбувається підвищення "містка" між двома піками (ПУ та ПГПМА). Все це може вказувати на формування значної частини міжфазної області між компонентами напів-ВПС. В результаті ПГПМА, за значного вмісту ПОСС в нанокомпозитах, втрачає кооперативність сегментального руху. Це призводить до значного розширення ПГПМА максимумів та їхнього зсуву в бік низьких температур.

Рис. 1 в демонструє температурну залежність модуля пружності для ПУ, ПГПМА, матриці напів-ВПС-30 та нанокомпозитів на її основі з різним вмістом ПОСС. Як можна бачити, ПГПМА має максимальний, а ПУ – мінімальний модулі пружності в усьому діапазоні температур. Для матриці напів-ВПС-30 та нанокомпозитів на її основі модуль пружності збільшується порівняно з ПУ, особливо це помітно у діапазоні температур від -75°С до 0°С.

На рис. 2 представлені співвідношення модуля пружності нанокомпозита до модуля пружності матриці Mn/Mo залежно від вмісту нанонаповнювача для нанокомпозитів на основі матриці напів-ВПС-30 при двох температурах -25°С та + 25°С. Добре видно, що Mn перевищує Mo, і ця залежність змінюється немонотонно з вмістом ПОСС. Нанокомпозит напів-ВПС-30-1 демонструє максимальний модуль пружності. З подальшим збільшенням вмісту ПОСС до 3-5 мас.% спостерігається відносне зменшення модуля пружності напів-ВПС-30 нанокомпозитів. Немонотонна зміна Mn/Mo може бути пов'язана з утворенням агрегатів або

кластерів ПОСС і, як наслідок, із зменшенням питомої площі поверхні нанонаповнювача, що впливає на властивості матриці. Але при подальшому збільшенні кількості ПОСС до 10 мас.%, останній зосереджується не лише в доменах ПУ, але і в міжфазній області. У цьому випадку відбувається посилення впливу нанонаповнювача на другий компонент матриці – ПГПМА.

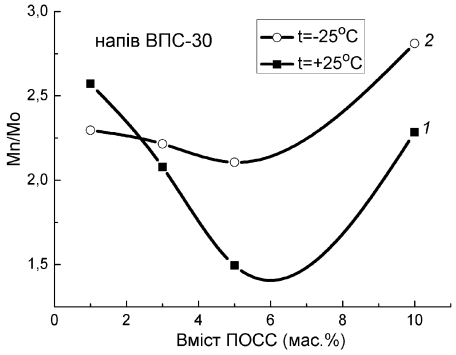


Рис.2 Залежність Mn/Mo від вмісту ПОСС для нанокомпозитів на основі матриці напів-ВПС-30 за температур -25°C та + 25°C.

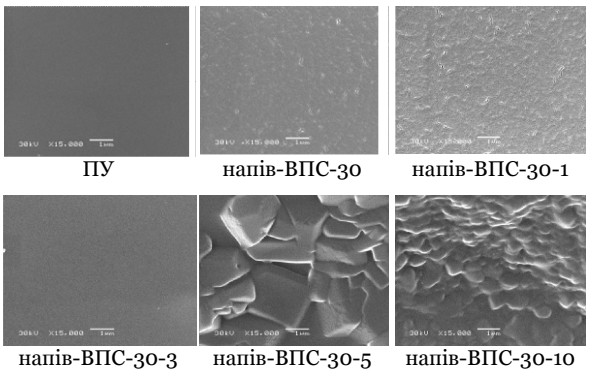


Рис.3 СЕМ зображення поперечного перерізу вихідних складових та нанокомпозитів на основі матриці напів-ВПС-30 із різним вмістом ПОСС (1-10 мас.%).

З рисунку 3 видно, що введення ПОСС в матрицю напів-ВПС-30 призводить до збільшення неоднорідності матеріалу. За малого вмісту ПОСС (1-3 мас.%) утворюються нанодомени розміром 10-20 нм, а при збільшенні вмісту ПОСС до 5-10 мас.% - мікродомени розміром близько 2-3 мкм.

Отже, з даних ДМА випливає, що введення малої кількості ПОСС (1-3 мас.%) до складу матриці напів-ВПС-30 веде до поглиблення фазового поділу між полімерними складовими. Збільшення кількості ПОСС до 5-10 мас.% призводить до накопичення нанонаповнювача не тільки в нанодоменах ПУ, але і в міжфазній області. Останнє впливає на сегментальну рухливість другої складової компоненти матриці – ПГПМА. Результатом цього є зменшення ступеню сегрегації полімерних компонентів у нанокомпозитах із вмістом ПОСС 5-10 мас.%. Введення нанонаповнювача ПОСС в багатокомпонентну полімерну матрицю сприяє збільшенню модулів пружності нанокомпозитів (у 1,5-3 рази) в порівнянні з вихідною матрицею.

Дослідження нанокомпозитів за допомогою СЕМ показало, що ПОСС, введений в матрицю напів-ВПС-30 на основі ПУ та ПГПМА на стадії синтезу ПУ, відіграє роль наноструктуруючого агента. Внаслідок цього утворюються нанокомпозити з більш упорядкованою структурою, що веде до отримання матеріалів із покращеними механічними властивостями.

1. https://www.sciencedirect.com/search?qs=nanocomposite
2. Y.S. Lai, C.W. Tsai, H.W. Yang, G.P. Wang, K.H. Wu, “Structural and electrochemical properties of polyurethanes/polyhedral oligomeric silsesquioxanes (PU/POSS) hybrid coatings on aluminum alloys”, Mat. Chem. Phys., 2009. 117(1): 91-98.
3. L.V.Karabanova, V. A. Bershtein, Yu.P.Gomza, S.D. Nesin, P.N.Yakushev “Nanostructure, dynamics and mechanical properties of nanocomposites based on polyurethane-poly(2-hydroxyethyl methacrylate) semi-interpenetrating polymer network with ultra-low MWCNT contents”, Polym. Comp., 2018, 39(1): 263-273.
4. E. Huitron-Rattinger, K. Ishida, A. Romo-Uribe, P.T. Mather, “Thermally modulated nanostructure of poly(ε-caprolactone)–POSS multiblock thermoplastic polyurethanes”, Polymer, 2013, 54(13): 3350-3362.
5. L.V. Karabanova, L.A. Honcharova, V.I. Sapsay, D.O. Klymchuk, “Synthesis and properties of nanocomposites with the polyhedral oligomeric silsesquioxanes”, Chem. Phys. Tech. Surf., 2016, 7(4): 413-420.
6. L.A. Honcharova, L.V. Karabanova, N.V. Babkina, “Synthesis and properties of nanocomposites with the polyhedral oligomeric silsesquioxanes”, Digests 7th Int. Conf. “Nanomaterials: Applications and Properties” (NAP-2017), Ukraine, 2017, 03NNSA34.
7. L.A. Honcharova, L.V. Karabanova, “Nanocomposites based on sequential semi-interpenetrating polymer networks with POSS”, Digests Symp. ZU: “Advanced composite materials: production, testing, applications” (E-MRS 2016), Poland, 2017, 73.
8. L.V. Karabanova., G. Boiteux, O. Gain, G. Seytre, L.M. Sergeeva, E.D. Lutsyk, “Miscibility and thermal and dynamic mechanical behaviour of semi-interpenetrating polymer networks based on polyurethane and poly(hydroxyethyl methacrylate)“, Polym. Int., 2004, 53(3): 2051–2058.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА СТРУКТУРИРОВАНИЯ ЭПОКСИДНЫХ СТЕКЛОПЛАСТИКОВ ПРИ ПОМОЩИ ИНФРАКРАСНОЙ СПЕКТРОСКОПИЕЙ И ДИФЕРЕНЦИАЛЬНО СКАНИРУЮЩЕЙ КАЛОРИМЕТРИЕЙ

О.Г. Карандашов[1], В.Л. Авраменко[1], Л.П. Подгорная[1], О.В. Ващенко[2]

[1]Национальный Технический Университет «Харьковский Политехнический Институт»
ул. Кирпичева 2, 61002, г. Харьков, Украина
nokturnok@gmail.com
[2]Институт сцинтилляционных материалов НАНУ
просп. Науки 60, 61001, Харьков, Украина

Конструкционные стеклопластики нашли широкое применение в различных отраслях. Из них производят изделия разных размеров и форм: трубопроводы и реакционную аппаратуру, строительные насыпи и кровлю, корпуса автомобилей и судов, самолетов, ракет и т.д. Стеклопластики, как конструкционный материал пригодны для получения изделий цилиндрической формы [1].

Трубы из стеклопластика применяются в системах орошения и мелиорации, коллекторно-дренажных системах, как технологические магистрали трубопроводов противопожарных систем и систем водоснабжения, транспортирования химических агрессивных сред, нефтепродуктов, для газопроводов и канализационных систем, водоподъемных колонн и др [2]. Особое место среди них занимают стеклопластиковые трубы, изготовленные методом косослойной продольно-поперечной намотки (КППН). Метод КППН относится к специфическим методам формования изделий из стеклопластиков, которые характеризуются анизотропной или трансверсально-изотропной структурой [3].

Структурирование изделий происходит на оправке, специальная конструкция которой позволяет с постоянной скоростью смещать отвержденное изделие с ее поверхности. При этом, продолжительность процесса структурирования, которая складывается из времени нагрева полимерного компаунда до температуры отверждения, времени отверждения и времени охлаждения отвержденного полимерного компаунда (готового изделия), определяется скоростью вращения, длиной оправки и составляет 20-60 минут [4].

Экстремальные технологические условия структурирования стеклопластиковых труб методом КППН, а именно высокая температура и малое время протекания процесса структурирования, могут привести к его неоднородности и незавершенности, что влияет на качество получаемых изделий. Известно, что для получения стеклопластиковых изделий со стабильными, постоянными физико-механическими характеристиками их степень отверждения должна быть не меньше 92% [5]. Таким образом, возникает необходимость постоянного контроля степени структурирования при производстве стеклопластиковых труб методом КППН.

Одним из самых распространенных и доступных методов определения степени структурирования является экстракция непрореагировавших исходных веществ при помощи экстрактора Сокслета. Однако данный способ является продолжительным (не менее 20 часов) и его применение ограничивает количество стеклопластиковых изделий прошедших контроль при беспрерывном производстве. Возникает проблема оптимизации контроля степени структурирования путем уменьшения времени ее определения. Для решения этой проблемы исследована возможность использования инфракрасной спектроскопии и дифференциальной сканирующей калориметрии.

Получены ИК спектры поглощения образцов стеклопластиков с различной степенью структурирования, а так же спектр эпоксидного олигомера до начала процесса структурирования. После пересчета получены графические зависимости десятичного логарифма оптической плотности от длины волны падающего света, которые представлены на рисунках 1 и 2.

Графическая зависимость, изображенная на рисунке 1, показывает изменение структуры эпоксидного олигомера после окончания процесса структурирования. Из рисунка видно, что характеристические пики поглощения (деформационные колебания связей эпоксидных циклов при 830, 915 и 3057 $см^{-1}$) уменьшили свою оптическую плотность, что свидетельствует о протекания реакции отверждения за счет связывания эпоксидных групп, количество которых в процессе реакции уменьшается. Более детально о полноте протекания реакции структурирования можно судить, сравнивая графические зависимости оптической плотности структурированных эпоксидных компаундов стеклопластиковых труб

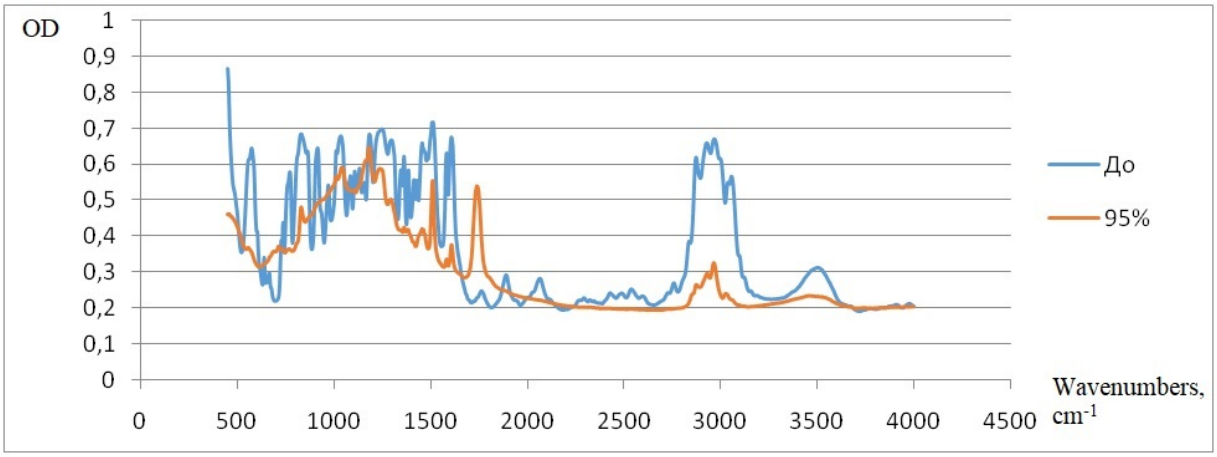


Рисунок 1 Графическая зависимость десятичного логарифма оптической плотности эпоксидного олигомера до начала процесса структурирования и стеклопластикового изделия со степенью структурирования 95 % от длины волны пропускаемого света.

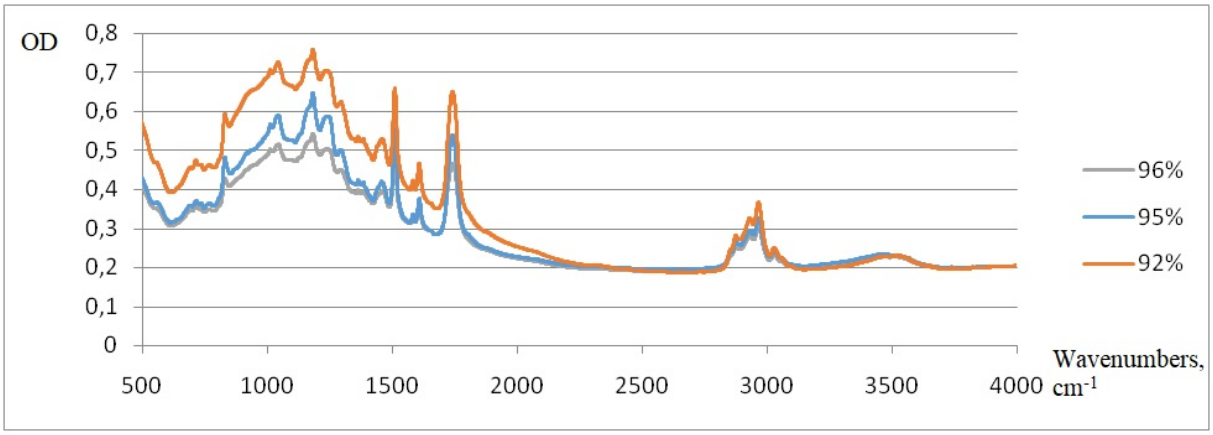


Рисунок 2 Графическая зависимость десятичного логарифма оптической плотности стеклопластиковых изделий с различной степени отверждения от длины волны поглощаемого света.

изготовленных с различной степенью структурирования от длины волны поглощенного света. Так для изделий со степенью структурирования 96% и 95%, значения оптической плотности при характеристических пиках имеют очень близкие значения. Например, при длине волны 3057 $см^{-1}$ оптические плотности составляют 0,213 и 0,214 соответственно. А уже при более низкой степени структурирования 92%, оптическая плотность при длине волны 3057 $см^{-1}$ составляет 0,221. Такие же соотношения сохраняются и при анализе десятичного логарифма оптической плотности при длинах волн поглощенного света 830 и 915 $см^{-1}$.

Таким образом, используя ИК спектроскопию возможно точное установление полноты и степени структурирования, уменьшение которой вызывает ухудшение показателей физико-механических свойств, и получить характеристическую эталонную графическую зависимость, используя которую можно будет делать выводы о величине степени структурирования.

Кроме ИК спектроскопии, для контроля степени структурирования стеклопластиковых труб изучены данные ДСК, результаты которых приведены на рисунке 3

Из рисунка 3 видно, что для каждого из образцов на кривой изменения внутренней энергии проявляется лишь один пик в интервале температур от 126 до 130 оС. Данный интервал температур соответствует температуре структурирования эпоксидного олигомера ангидридным отвердителем МТНРА. При достижении данной температуры возбуждаются функциональные группы, которые еще не вступили в реакцию структурирования по ряду причин. Незначительная интенсивность данного теплового перехода свидетельствует о малом количестве таких групп и невозможности соотнести площадь пика со степенью структурирования полимерного компаунда. Однако по температуре данного пика можно

определить полноту протекания реакции структурирования. Их различные значения можно объяснить стерическим эффектом. Для изделий с наименьшей степенью структурирования 92% характеристический пик теплового перехода соответствует 126 °С, а для стеклопластиковых изделий со степенью структурирования 96% и 95% - 129 и 130 °С соответственно, вследствие затруднения движения активных центров и снижения вероятности протекания реакции.

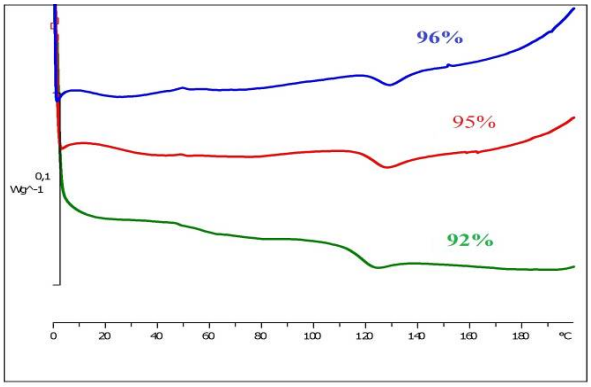


Рисунок 3 ДСК стеклопластиковых изделий с различной степенью структурирования.

Также из рисунка 3 видно, что кривые, полученные для образцов с различной степенью структурирования, имеют разные углы наклона относительно оси абсцисс. Это свидетельствует о различной теплоемкости материала. Выявлена зависимость, что с увеличением степени структурирования уменьшается теплоемкость материала, за счет уменьшения количества не прореагировавших материалов, которые имеют большую теплоемкость. Таким образом, используя дифференциальную сканирующую калориметрию при исследованиях труб полученных КППН можно установить критерии (температуру теплового перехода и угол кривой относительно оси абсцисс) которые будет соответствовать необходимому значению степени структурирования, при уменьшении которой проявляется значительное ухудшение свойств.

Следует отметить, что ни у одного из исследуемых образцов нет второго характеристического пика, который бы указывал на переход полимерного компаунда из стеклообразного в высокоэластическое состояние, а это значит, что процесс структурирования прошел с большой степенью завершенности и во всем объеме.

Таким образом, в результате проведенных исследований установлена целесообразность применения ИК спектроскопия и ДСК для получения надежных данных о ходе процесса структурирования, что имеет чрезвычайно значение при контроле изготовленной продукции.

1. Wang ZM. Mechanics of composite materials and structural mechanics of composite materials. Beijing: China Machine Press, 1990
2. Jamal M. Khatib (2016). Sustainability of Construction Materials (Second Edition). Elsevier: Woodhead Publing
3. Басова Н., Броя В.: Техника переработки пластмасс. Химия, Москва 1985
4. О.Г. Карандашов, В.В. Данільцев, В.Л. Авраменко, Л.П. Підгорна.: UA 114679, 10.07.2017, Бюл.№13
5. O. H. Karandashov, V.L. Avramenko. Studies of Thermal stability of epoxy compound for glass-fiber pipes. Chemisrty & Chemical Technology V ol. 11(1), 2017, p 61-64

ОРГАНОБЕНТОНІТИ – НАНОКОМПОЗИТИ ДЛЯ ЛАКОФАРБОВИХ МАТЕРІАЛІВ

А.М. Каратєєв, Г.І. Гуріна, А.Г. Кот

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»
вул. Кирпичова, 2, 61002, Харків, Україна
arnoldkarat@ukr.net

Інтеркаляційним методом одержано органомодифіковані бентоніти на основі природної сировини Григорівського родовища. Як інтеркалянти в роботі застосовані алкілбензилдиметиламоній хлорид та диметилди-н-додециламоній хлорид. Вибілений бентоніт, основною мінеральною частиною якого є монтморилоніт, застосували як неорганічну матрицю.

Активація бентоніту проведена шляхом обробки H_3PO_4. Факт інтеркаляції підтверджено методами інфрачервоної спектроскопії, рентгенофазового аналізу, диференційного термічного аналізу. Методом лазерної дифракції оцінений гранулометричний склад органобентонітів.

Характерною ознакою перебігання реакцій утворення фосфатів металів при дії ортофосфорної кислоти на червону комову бентонітову глину є зникнення червоного та жовтого забарвлення глини та утворення продуктів білого кольору (X=46; Y=55; Z=63; x=0.28; y=0.34; λ =473; p=5%).

Одержані органобентоніти використані як агенти реології, тиксотропні загущувачі у складі лакофарбових матеріалів для підвищення вогнетривкості, седиментаційної стійкості, твердості, зносостійкості матеріалів та полімерних покриттів.

Синтезовані пігменти-органомодифікатори внаслідок проведення після реакції органомодифікації бентоніту реакцій інтеркаляції органомодифікованого бентоніту молекулами малахітового зеленого (4,4-диаминотрифенилметан-тетраметил амония хлорид - $C_{23}H_{25}ClN_2$) та родаміну С (тетраэтилродамин [9-(2-карбоксифенил)-6-(диэтиламино)-3н-ксантен-3-илиден)] диэтиламмония хлорид) з водних та спиртових розчинів останніх.

Пігменти-органомодифікатори у складі лакофарбових матеріалів виконували функцію тиксотропного загущувача та декоративного і протикорозійного пігментів.

Визначені фізико-технічні властивості пігментів-органомодифікаторів, для покращення криючої здатності пігментів одержані суміші з залізо оксидним червоним пігментом.

Одержані лакофарбові матеріали з новими декоративними та протикорозійними пігментами і проведена порівняльна характеристика властивостей матеріалів та покриттів на їх основі з властивостями грунтівок ГФ-021 та ГФ-0119 за стандартними рецептурами та грунтовочних покриттів.

Органомодифіковані бентоніти використані для створення лакофарбових матеріалів з низьким вмістом ЛОС, що задовільняють вимогам Європейських стандартів.

Розраховані рецептури матеріалів з різним вмістом розчинника. Властивості матеріалів і покриттів на їх основі повинні відповідати вимогам до емалі ПФ-115, що є лідером продаж на ринку лакофарбових матеріалів в Україні.

Для вирішення поставленої задачі розробки екологічно чистого лакофарбового матеріалу з використанням органобентонітів: 1) визначено можливий вміст ЛОС; 2) обрана стандартна рецептура емалі ПФ-115; 3) визначені марки та типи алкідних смол з низьким вмістом ЛОС, які вже є на ринку лакофарбових матеріалів; 4) сформульовані особливі вимоги до компонентів та матеріалів з високим вмістом нелетких речовин.

Проведений теоретичний аналіз рецептур емалей свідчить про можливість виробництва емалей на основі компонентів, які входять до складу емалі ПФ-115. Властивості екологічно чистих емалей відповідають нормам Евростандартів за показником вмісту ЛОС.

Розглянута можливість використання алкідних смол Crestakyd 10-0504, Crestakyd 10-1019 з 100% та 60% вмістом нелетких речовин, які презентовані на українському ринку напівфабрикатів, для одержання лакофарбових матеріалів з низьким вмістом ЛОС.

Проведені теоретичні розрахунки рецептур емалей з використанням смол Crestakyd 10-0504, Crestakyd 10-1019 у співвідношенні 1:4 за рекомендаціями виробників. Рецептури та одержані теоретичні параметри використані для одержання пігментованих матеріалів та покриттів на їх основі.

Встановлена повна відповідність властивостей матеріалів та покриттів вимогам до емалі ПФ-115.

ВПЛИВ ДРІБНОДИСПЕРСНИХ НАПОВНЮВАЧІВ НА ВЛАСТИВОСТІ МОДИФІКОВАНИХ ПОЛІЕСТЕРНИХ КОМПОЗИТІВ

Д.С. Катрук, Т.В. Гуменецький, В.Є. Левицький

Національний університет «Львівська політехніка» МОН України
вул. Ст. Бандери, 12, 79013, Львів, Україна
samoiliukd@gmail.com

Композиційні матеріали на основі ненасичених поліестерних смол широко використовуються для виготовлення виробів і матеріалів різного призначення, зокрема штучного каменю, наливних підлог, ламінатів, лаків, листових та блокових формувальних сумішей тощо. Введення неорганічних дрібнодисперсних наповнювачів в поліестерну композицію, поряд з впливом на технологічні і експлуатаційні властивості модифікованих матеріалів, дозволить регулювати процес структурування зв'язного завдяки формуванню міжфазних шарів з іншими характеристиками і утворення фізичних і хімічних зв'язків між поверхнею наповнювача і молекулами полімерної матриці. При цьому, направлено регулювати властивості модифікованих композитів можна природою і вмістом наповнювача і полімерного модифікатора завдяки впливу на їх морфологію внаслідок міжфазних і міжмолекулярних взаємодій за участі компонентів системи.

Для встановлення впливу природи і вмісту наповнювача і полімерного модифікатора на властивості поліестерних композитів використовували ненасичену поліестерну смолу марки Estromal A023, полімерний модифікатор – полівінілхлорид (ПВХ) марки Lacovyl PB1156, діестерфталатний пластифікатор – дибутилфталат (ДБФ) та дрібнодисперсні неорганічні наповнювачі, зокрема кальцію карбонат ($CaCO_3$) та алюмінію оксид (Al_2O_3).

За результатами фізико-механічних досліджень встановлено, що введення $CaCO_3$ та Al_2O_3 призводить до зростання значень поверхневої твердості (з 580 МПа до 645 та 640 МПа відповідно), а також твердості за Брінелем. Однак, композити з полімерним модифікатором - полівінілхлоридом відзначаються дещо нижчими значеннями поверхневої твердості та твердості за Брінелем, що, очевидно, є наслідком зміни поверхневих характеристик композиту. При цьому, значення твердості, визначеної різними методами, корелюють між собою.

Виявлено, що показники ударної в'язкості як модифікованих, так і немодифікованих поліестерних матеріалів, зростають незалежно від природи дрібнодисперсних наповнювачів з 12,2 кДж/м² (для поліестерної смоли) до 27,1 і 35,9 кДж/м² (для наповненої $CaCO_3$ і Al_2O_3 відповідно). Причому матеріали з дрібнодисперсним Al_2O_3 характеризуються вищими значеннями ударної в'язкості, порівняно з матеріалами, що містять $CaCO_3$. Композити з $CaCO_3$, на відміну від композитів з Al_2O_3, відзначаються підвищеними значеннями теплостійкості за Віка. Введення кальцію карбонату і алюмінію оксиду та полімерного модифікатора ПВХ в поліестерну матрицю знижує значення технологічної усадки матеріалу з 8,6 % до 5,6 і 5,8 % відповідно.

На підставі комплексного термічного аналізу виявлено, що матеріали з $CaCO_3$ відзначаються вищою термостійкістю ніж матеріали з Al_2O_3, що пояснюється інгібуючим впливом $CaCO_3$ на процес термічного розкладу ПВХ завдяки його здатності адсорбувати на своїй поверхні продукти термолізу.

Виявлено, що дрібнодисперсні $CaCO_3$ та Al_2O_3, підвищують хімічну стійкість і антикорозійні властивості модифікованих поліестерних композитів. Композити з Al_2O_3 відзначаються найбільшою захисною дією в середовищі синтетичного кислого дощу, про що свідчать найвищі значення опору ($3{,}6\cdot10^6$ – $3{,}9\cdot10^6$ Ом).

За результатами досліджень пружно-деформаційних властивостей поліестерних композитів встановлено, що введення дрібнодисперсних наповнювачів збільшує значення модуля деформації композиту та свідчить про зменшення його здатності до деформації в умовах проведених статичних навантажень. Значення рівноважного модуля пружності суттєво зростає, що, очевидно, обумовлено зменшенням рухливості сегментів структурованої поліестерної смоли внаслідок міжфазних взаємодій з поверхнею дрібнодисперсного наповнювача. Полімерний модифікатор полівінілхлорид збільшує еластичність і пластичність композиційного матеріалу, про що свідчить зростання значення модуля пружності і зменшення значення модуля високоеластичності, як у випадку ненаповнених, так і наповнених матеріалів. Встановлені закономірності, очевидно, спричинені особливостями морфології модифікованих композитів, зокрема, формуванням напівзаємопроникної сітки між структурованим поліестером і макромолекулами ПВХ, що обумовлено частковим розчиненням та набряканням полівінілхлориду у стирольному розчині олігомеру і діестерфталатному пластифікаторі та підвищеною сумісністю поліестеру з дибутилфталатом.

ОЛІГОМЕРИЗАЦІЯ ОСНОВНИХ ВУГЛЕВОДНІВ ФРАКЦІЇ C_9

Д.Б. Кічура, Б.О. Дзіняк

Національний університет «Львівська політехніка»
С. Бандери, 12, 79013, Львів, Україна
dariia.b.kichura@lpnu.ua

Щорічно збільшується обсяг виробництва полімерних матеріалів та розширюється їх асортимент, перше місце серед них посідає поліетилен. При його виробництві різними методами утворюється чимала кількість рідких продуктів піролізу (РПП). РПП мають відмінний хімічний склад, залежно від вихідної сировини, що використовується для піролізу. Основні ненасичені вуглеводні, що містяться у фракціях РПП википають при температурі до 473 К, решта вище. На їх основі синтезують вуглеводневі олігомери у даній роботі проведено дослідження процесу отримання коолігомерів із суміші вуглеводінів, яка моделює склад фракції РПП C_9. У результаті хроматографічних досліджень складу фракції C_9 РПП, основними смолоутворюючими компонентами є стирен (16 … 24 %) та дициклопентадієн (ДЦПД) (18 … 22 %), в меншій кількості: вінілтолуени, α-метилстирен (5 … 9 %), алілбензен (до 1 %). Щодо насичених компонентів, то кількісно домінуючим є ксилен, а саме суміш *о*-, *м*- та *п*-ізомерів 20 … 25 %, тому як розчинник вибрано ксилен. інші компоненти, такі як етилтолуени, псевдокумен чи мезитилен, присутні у фракції РПП C_9 у невеликих кількостях сумарно до 10 % *мас.* Відтак сумарний вміст мономерів здатних до олігомеризації знаходиться в межах 54 … 60 % мас, решта насичені компоненти. Отже, модельна суміш складається: ДЦПД – 22, стирен – 38 й ксилен – 40 % *мас.*, фізико-хімічні характеристики суміші: густина 916 *кг/м³*, ненасиченість 120 *г* Br_2*/100 г*, процес олігомеризації проводили в оптимальних умовах.

Синтез вуглеводневих олігомерів на основі РПП здійснюють олігомеризацією ненасичених вуглеводнів, які у них містяться. У промисловості для виробництва застосовують як йонну (каталітичну), так радикальну (термічну чи ініційовану) олігомеризацію [1 – 3]. Основний недолік олігомерів відсутність функціональних груп крім ненасичених подвійних зв'язків, що обмежує їх подальше застосування. На рисунку І зображено розподіл молекулярних мас малеїнізованого коолігомеру шляхом термічної олігомеризації протягом 4 … 6 год при температурі 473 К.

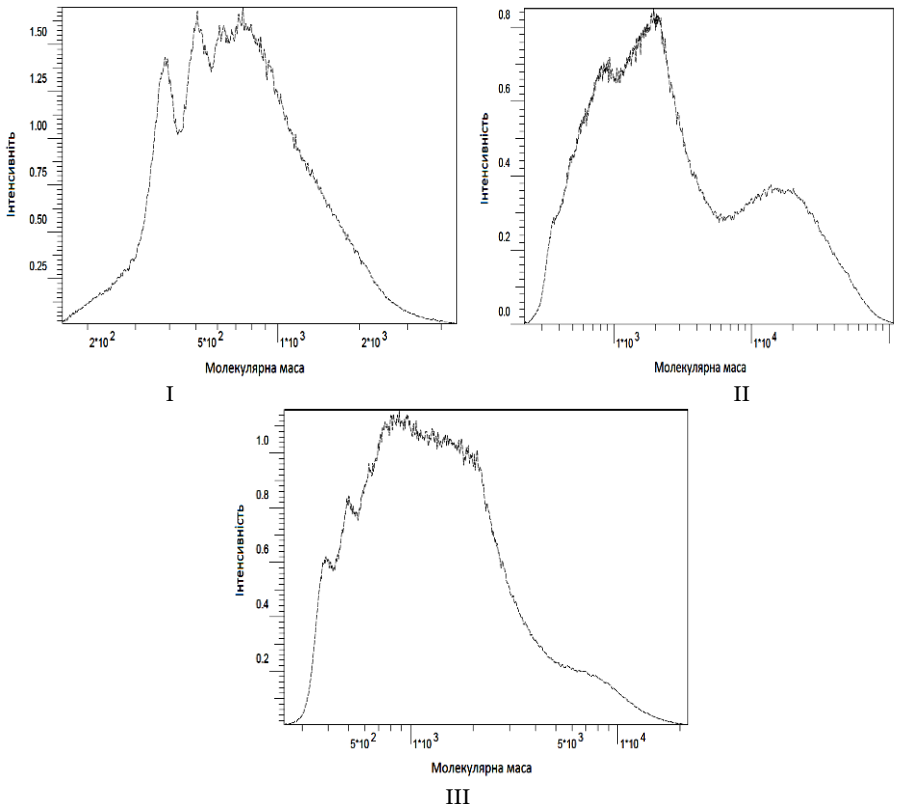


Рис. Розподіл молекулярних мас коолігомерів синтезованих, на основі МС та малеїнового ангідриду.

Процес термічної коолігомеризації технологічно – простий, його недоліком є невисокий вихід смоли до 45 % та енергозатрати. Молекулярна маса коолігомеру отриманого термічно при 473 К коливається у широких межах 300 … 1000 в.о., хоча більшість макромолекул характеризуються молекулярною масою 350 … 750 в.о. Цей олігомери відрізняється інтенсивнішим забарвленням до 60 *мг J_2/100 см³*, вищою ненасченістю до 50 *г Br_2/100 г*. На рис II і III наведено молекулярно масовий розподіл коолігомерів синтезованих шляхом ініційованої олігомеризації ненасичених вуглеводнів фракції C_9 РПП з малеїновим ангідридом протягом 4 … 6 год. Пероксидні ініціатори: ди-*трет*-бутил (II) та тетравініл*тетра*-*трет*-бутилпероксициклотетрасилоксан (III), у кількості 0,06 … 0,08 *моль/л*. Ці ініціатори вже використовувались для синтезу вуглеводневих олігомерів й зарекомендували себе якнайкраще [2]. Ініційований метод олігомеризації дозволяє понизити температуру до 433 … 443 К, але підвищує пожежо- та вибухонебезпечність виробництва незважаючи на невеликі кількості ініціатора.

Синтезовані шляхом ініційованої олігомеризації коолігомери вирізняються вищою середньою молекулярною масою 550 … 3500 в.о. (рис. II), доволі світлим забарвленням 10 …20 *мг J_2/100 см³* та меншою ненасиченістю до 40 *г Br_2/100 г*. Коолігомер, отриманий за допомогою кремнійорганічного пероксиду (III) має найширший діапазон розподілу молекулярних мас 350 … 5000 в.о. Колірність 30 … 40 *мг J_2/100 см³*, ненасиченість до 30 *г Br_2/100 г*, такі коолігомери відрізняються найвищою полідисперсністю.

У результаті проведених досліджень встановлено, що МС максимально наближена до складу фракцій C_9 РПП дозволяє отримати малеїнізовані коолігомери з певними фізико-хімічними показниками й має свої переваги та недоліки. Перевагою ініційованого методу є те, що можна досягти практично максимальної конверсії мономерів 88 … 93 % при виході 53 … 60 %, не витрачаючи при цьому багато затрат й залучивши для виробництва побічні продукти, які не мають визначених та чітких шляхів утилізації й здатні накопичуватись. Вміст ненасичених зв'язків коолігомеру залежить від методу ініціювання, так для термічного ініціювання коолігомер складається з вільних та циклопентенових подвійних зв'язків, а у випадку використання ініціатора істотно переважає кількість вільних зв'язків до 75 %, решта ж циклопентанові до 20 % й зовсім мало норборненові.

1. Думский Ю. В.,Но Б. И., Бутов Г. М. Химия и технология нефтеполимерных смол. М.: Химия, 1999. – 302с.
2. Дзіняк Б. О. Наукові основи і технологія олігомерів з побічних продуктів піролізу вуглеводнів.: Автореф. дис. … докт. техн. наук: 05.17.04 / Нац. ун-т "Львівська політехніка" – Львів, 2013. – 40с.
3. Кічура Д.Б., Дзіняк Б.О. Застосування малеїнізованих нафтополімерних смол у виробництві лакофарбових матеріалів. Вопросы химии и химической технологии. 2005. – № 1. – С.116 – 119.

ПОЛИБЕНЗОКСАЗИНЫ: СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ, ПРОБЛЕМЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ

Я.Л. Кобзарь

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины
Харьковское шоссе, 48, 02160, Киев, Украина
ya.l.kobzar@gmail.com

Полибензоксазины (ПБО) – относительно новый класс термостабильных густосшитых полимеров, который привлекает в последнее время все большее внимание исследователей [1-3]. Они являются продуктами полимеризации соединений (мономеров или преполимеров (олигомеров)), содержащих один или несколько бензоксазиновых (1,3-оксазиновый цикл, конденсированный с бензольным ядром) фрагмента. Привлекательными их особенностями являются сочетание высоких тепло- и термостойкости с рядом сопутствующих свойств, а именно химическая инертность, высокие деформационно-прочностные характеристики, низкие показатели диэлектрической проницаемости, усадки при отверждении, коэффициента теплового расширения, горючести и водопоглощения (несмотря на наличие множества гидрофильных групп в основной цепи) [1]. С точки зрения способов получения ПБО могут быть подготовлены с применением технологических схем, отвечающих требованиям «зеленой химии». Все это открывает перспективность использования данного класса полимеров в современных микро- и наноэлектронике, аэрокосмической индустрии, медицине [1-3].

Целью настоящего сообщения является краткий обзор способов синтеза и физико-химических свойств ПБО, а также подходов, связанных с улучшением, и расширением их комплекса свойств. Особе внимание уделено подходу, связанному с получением фторсодержащих ПБО (ФПБО).

Синтез ПБО основан на термически индуцированной полимеризации бензоксазинсодержащих соединений, в результате которой происходит раскрытие бензоксазиновых циклов с последующим образованием сетчатых структур, состоящих из фенольных фрагментов, соединенных между собой посредством N,N-диметиленаминных мостиков [1-3]. На сегодняшний день для получения ПБО широко применимы бензоксазинсодержащие как мономеры (Рис. 1, a-c), так и преполимеры (значения среднемассовых молекулярных масс для таких преполимеров находятся в интервале от 800 до 15000) (Рис. 1, d) [1-3]. Эти два подхода позволяют синтезировать сшитые ПБО, отличающиеся химическим составом и распределением межузловых цепей в их структуре, а, следовательно, механическими и теплофизическими свойствами.

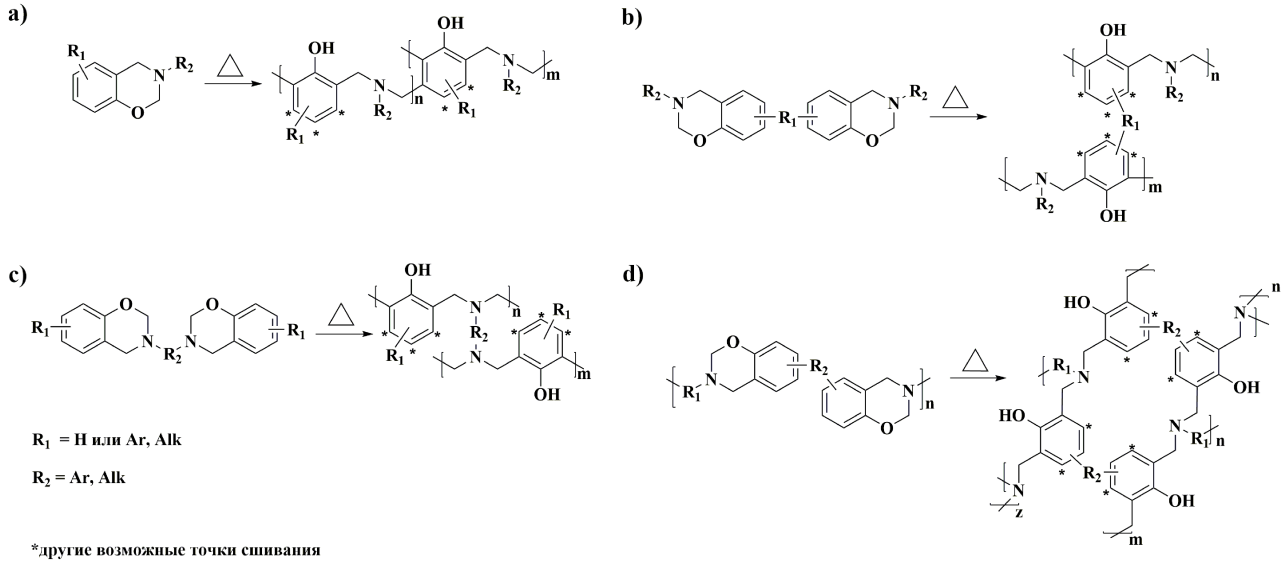


Рис. 1 Получение ПБО с использованием бензоксазинсодержащих прекурсоров мономерной (a, b и c) или преполимерной природы (d).

ПБО на основе бензоксазинсодержащих мономеров в зависимости от особенностей их химического строения, а именно числа бензоксазиновых гетероциклов, в свою очередь, делятся на ПБО, полученные с использованием монобензоксазиновых (Рис. 1, a) или полифункциональных бензоксазиновых мономеров (число бензоксазиновых гетероциклов в их составе равно *2* или более). Как правило, полифункциональные бензоксазиновые мономеры представлены бис(бензоксазиновыми) соединениями, поэтому в дальнейшем классификацию полифункциональных бензоксазиновых мономеров рассмотрим на их примере [1]. В зависимости от химической природы центральной компоненты (бисфенольная или диаминная) в составе бис(бензоксазиновых) мономеров, они делятся на мономеры фенольного (Рис. 1, b) и аминного типов (Рис. 1, c), которые используют для получения соответствующих типов ПБО.

В свою очередь, бензоксазинсодержащие преполимеры в зависимости от способов формирования полимерной цепи можно разделить на две группы. Первая группа – преполимеры, синтез которых сопровождается образованием непосредственно бензоксазиновых циклов. Вторую группу представляют преполимеры, синтезированные с применением мономеров, содержащих в своем составе бензоксазиновые циклы. При этом рост их цепи реализуется за счет образования эфирных, сложноэфирных, уретановых и других групп [1].

Помимо комплекса ценных свойств для ПБО характерна недостаточность физико-механических свойств, прежде всего хрупкость, которая препятствует их практическому применению. Поиски решения этой проблемы идут в направлении улучшения механических характеристик ПБО в сочетании как с сохранением всего ценного комплекса их свойств, так и приданием им новых характеристик [1-3]. Так, для устранения выше указанных недостатков и придания ПБО новых качеств (например, стимул-чувствительные свойства) при получении указанного класса полимеров используют исходные бензоксазинсодержащие соединения с дополнительными функциональными группами/фрагментами (эфирные связи, алифатические фрагменты и т.д.), а также получают на основе ПБО различные сополимеры и композиционные материалы [1]. Однако все это негативно сказывается, как правило, на термической, химической стойкости и других свойствах ПБО [1-3].

Одним из возможных путей, который представляется перспективным не только для сохранения и улучшения комплекса полезных свойств ПБО (в. ч. термической и химической стабильности), но и его расширения является включение в состав ПБО атомов фтора. Так, наличие в составе полимеров фторированных фрагментов помимо повышения термической и химической стойкости ведет к понижению их свободной поверхностной энергии, способствует образованию дополнительного свободного объема, улучшает оптические характеристики [4-6]. В настоящее время в ПБО атомы фтора вводят в составе как частично фторированных, так и перфторированных блоков алифатической или ароматической природы (Рис. 2) [1, 7, 8].

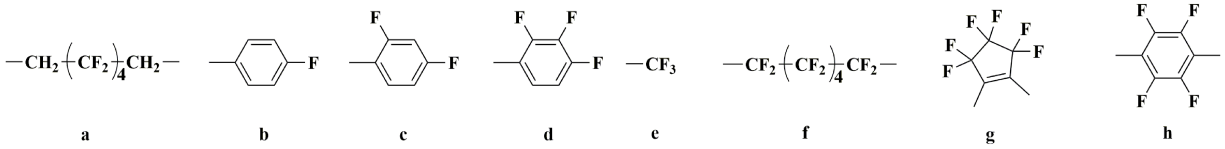


Рис. 2 Фторированные фрагменты в составе ПБО: частично фторированные (a, b, c, d) и перфторированные (e, f, g, h).

При этом для синтеза ПБО в основном используют бензоксазинсодержащие прекурсоры, в которых атомы фтора находятся в составе остатков фенольных соединений [1] и, в меньшей степени, аминных [1]. Гораздо реже атомы фтора входят в состав фенольной и аминной компонент одновременно [1, 7].

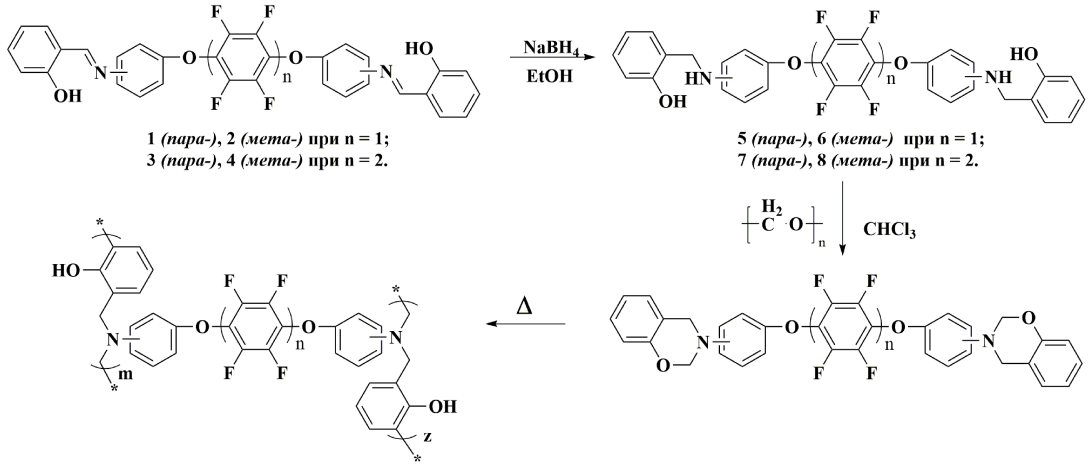
Следует отметить, что большинство ранее синтезированных ФПБО получены с применением бензоксазиновых мономеров фенольного типа [1, 7]. Гораздо реже для синтеза ФПБО применяют бензоксазиновые мономеры аминного типа, что связано с трудностью их получения. Синтез бензоксазинов аминного типа, как правило, затруднен в связи с рядом побочных реакций, таких как формирование нерастворимых триазиновых циклов, а также ди- и тримеризация конечных бензоксазинов [7 8]. В то же время известно, что ПБО на основе мономеров аминного типа демонстрируют более высокие температуры стеклования, улучшенные механические свойства и термическую стабильность по сравнению с ПБО на основе мономеров фенольного типа [1, 7].

Также следует отметить, что эффективным методом изменения структуры полимеров

является введение в полимерную цепь изомерных фрагментов. Это дает возможность целенаправленно изменять молекулярную упаковку и физические свойства полимеров, например, механическую стабильность, газопроницаемость и другие свойства [4, 5].

В связи с этим нами развивается направление создания изомерных ФПБО аминного типа путем введения в их состав перфторированных ароматических фрагментов. Причем в форме, которая обеспечивает придание гибкости монолитным пленкам в сочетании с повышенными теплостойкостью и термостабильностью при сохранении гидрофобности, низких значений водопоглощения, диэлектрических характеристик и других свойств.

Данный подход основывается на синтезе бис(бензоксазиновых) мономеров аминного типа с разной изомерией расположения бензоксазиновых фрагментов, которые содержат 1,4-тетрафторбензол или 4,4'-октафторбифенил диоксифенильные центральные фрагменты [7-9]:



1 *(пара-)*, **2** *(мета-)* **при n = 1;**
3 *(пара-)*, **4** *(мета-)* **при n = 2.**

5 *(пара-)*, **6** *(мета-)* **при n = 1;**
7 *(пара-)*, **8** *(мета-)* **при n = 2.**

ФПБО-1 *(пара-)*, **ФПБО-2** *(мета-)* **при n = 1;**
ФПБО-3 *(пара-)*, **ФПБО-4** *(мета-)***при n = 2.**

9 *(пара-)*, **10** *(мета-)* **при n = 1;**
11 *(пара-)*, **12** *(мета-)* **при n = 2.**

Такой дизайн мономеров обеспечил возможность их переработки при отсутствии растворителя, что позволило получить свободные гибкие пленки, которые демонстрируют высокую термическую стабильность ($T_{10\%}$ до 491 °С), гидрофобность (угол смачивания водой> 90 °), низкие водопоглощение (менее 1%), диэлектрические постоянные и коэффициенты диэлектрических потерь (значение ε и tan δ в интервале 2,35 – 2,61 и 0,0071 – 0,0248 при 10^5 Гц соответственно при комнатной температуре), что позволяет рассматривать их перспективными, прежде всего для использования в качестве межслойных диэлектриков в пакетах мультиинтегральних схем в микро- и наноэлектронике [7-8].

1. Ishida H., Froimowicz P. Advanced and Emerging Polybenzoxazine Science and Technology: Elsevier; 2017.
2. Kiskan B. Adapting benzoxazine chemistry for unconventional applications. Reactive and Functional Polymers. 2017.
3. Zhou C.L., Xin Z. Fabrication, Properties and Applications of Functional Surface Based on Polybenzoxazine. Progress in chemistry. 2018; 30: 112-23.
4. Kobzar Ya.L., Tkachenko I.M., Bliznyuk V.N., Shekera O.V., Turiv T.M., Soroka P.V., Nazarenko V.G., Shevchenko V.V. Synthesis and characterization of fluorinated poly(azomethine ether)s from new core-fluorinated azomethine-containing monomers. Designed monomers and polymers. 2016;19:1-11.
5. Shevchenko V.V., Sidorenko A.V., Bliznyuk V.N., Tkachenko I.M., Shekera O.V., Smirnov N.N., Maslyanitsyn I.A., Shigorin V.D., Yakimansky A.V., Tsukruk V.V., Synthesis and properties of hydroxylated core-fluorinated diamines and polyurethanes based on them with azobenzene nonlinear optical chromophores in the backbone. Polymer. 2013;54:6516-25.
6. Tkachenko I.M., Belov N.A., Yakovlev Yu.V., Vakuliuk P.V., Shekera O.V., Yampolskii Y.P., Shevchenko V.V. Synthesis, gas transport and dielectric properties of fluorinated poly (arylene ether)s based on decafluorobiphenyl. Materials Chemistry and Physics. 2016;183:279-87.
7. Kobzar Ya.L., Tkachenko I.M., Bliznyuk V.N., Lobko E.V., Shekera O.V., Shevchenko V.V. Synthesis and characterization of fluorinated isomeric polybenzoxazines from core-fluorinated diamine-based benzoxazines. Polymer. 2018;145:62-9.
8. Kobzar Ya.L., Tkachenko I.M., Lobko E.V., Shekera O.V., Syrovets A.P., Shevchenko V.V. Low dielectric material from novel core-fluorinated polybenzoxazine. Mendeleev Communications. 2017;27:41-3.
9. Kobzar Ya.L., Tkachenko I.M., Shekera O.V., Shevchenko V.V. Synthesis of core-fluorinated bis(benzoxazine)-containing monomers with 1,4-tetrafluorobenzene or 4,4′-octafluorobiphenylene dioxyphenylene central units. Reports of the National Academy of Sciences of Ukraine. 2016;6:79-86. (In Russian)

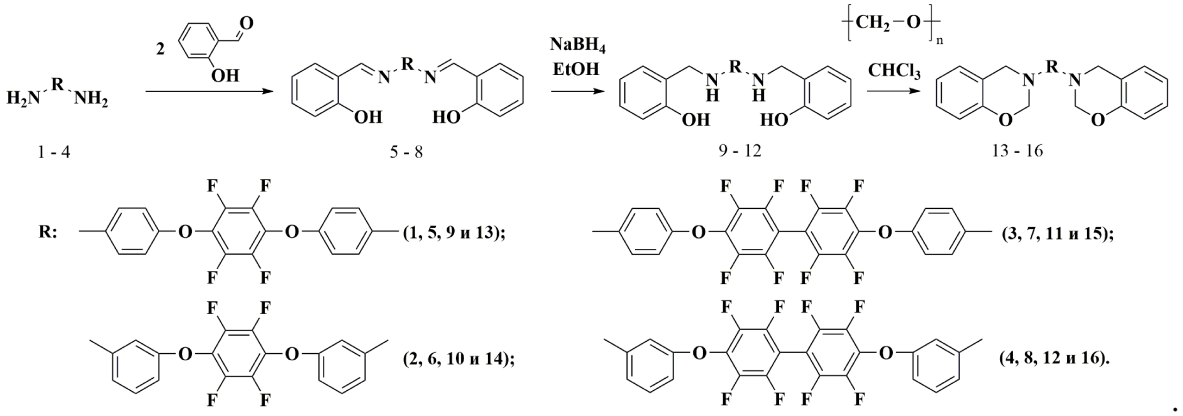
СИНТЕЗ ФТОРИРОВАННЫХ В ЯДРО АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИБЕНЗОКСАЗИНОВ

Я.Л. Кобзарь, И.М. Ткаченко, О.В. Шекера, В.В. Шевченко

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины
Харьковское шоссе, 48, 02160, Киев, Украина
ya.l.kobzar@gmail.com

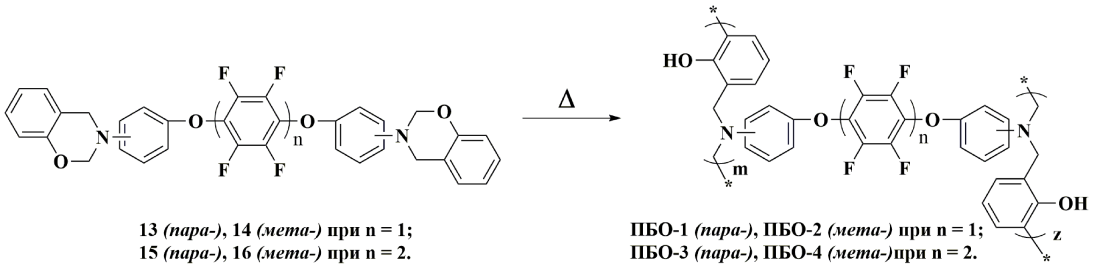
Ряд уникальных свойств полибензоксазинов (ПБО) в сочетании с простотой их синтеза делает указанные полимеры перспективными для применения в электронике и аэрокосмической промышленности [1, 2]. Основным недостатком большинства ПБО являются высокая хрупкость, что осложняет их дальнейшую обработку. Включение в состав ПБО фторированных фрагментов и гибких эфирных связей в сочетании с изомерией аминогруппы предоставляет возможность не только улучшить механические характеристики ПБО при сохранении высоких термической и химической стойкости, но и усилить другие свойства таких полимеров [1, 2].

В связи с этим нами развивается направление синтеза изомерных фторированных в ядро бис(бензоксазиин)содержащих мономеров с 4,4'-тетрафторбензол (ТФБ) или 4,4'-октафторбифенил (ОФБ) диоксифенильными центральними фрагментами и ПБО на их основе:



Взаимодействием изомерных ароматических диаминов **1-4**, содержащих фрагменты ТФБ и ОФБ, с салициловым альдегидом получен ряд фторированных в ядро азометинсодержащих бисфенолов **5-8**. Путем восстановительного аминирования азометинсодержащих бисфенолов **5-8** с последующей конденсацией синтезированных бисдиолов **9-12** с формальдегидом получены бис(бензоксазиин)содержащие мономеры **13-16** [1, 2]. Соединения **13-16** представляют собой бледно-желтые порошки, которые хорошо растворимы в большинстве органических растворителей.

Фторированные в ядро **ПБО-1–ПБО-4** получены термическим отверждением соответствующих бис(бензоксазиин)содержащих мономеров **13-16**:



13 *(пара-)*, **14** *(мета-)* **при n = 1;**
15 *(пара-)*, **16** *(мета-)* **при n = 2.**

ПБО-1 *(пара-)*, **ПБО-2** *(мета-)* **при n = 1;**
ПБО-3 *(пара-)*, **ПБО-4** *(мета-)***при n = 2.**

Химическое строение синтезированных соединений охарактеризовано методами ^{1}H, ^{13}C, ^{19}F ЯМР и ИК спектроскопии, а их свойства изучены методами дифференциальной сканирующей калориметрии, термомеханического анализа, термогравиметрии и диэлектрической релаксационной спектроскопии.

1. Kobzar Ya.L., Tkachenko I.M., Lobko E.V., Shekera O.V., Syrovets A.P., Shevchenko V.V. Low dielectric material from novel core-fluorinated polybenzoxazine. Mendeleev Communications. 2017;27:41-3.
2. Kobzar Ya.L., Tkachenko I.M., Bliznyuk V.N., Lobko E.V., Shekera O.V., Shevchenko V.V. Synthesis and characterization of fluorinated isomeric polybenzoxazines from core-fluorinated diamine-based benzoxazines. Polymer. 2018;145:62-9.

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ В СИСТЕМІ β-ЦИКЛОДЕКСТРИН – ЙОННІ РІДИНИ

Л.В. Кобріна[1], Г.Є. Глієва[1], С.В. Рябов[1], С.П. Рогальський[2]

[1]Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
Харківське шосе, 48, 02160, Київ, Україна
kobrina.larisa@gmail.com
[2]Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України
Харківське шосе, 50, 02160, Київ, Україна

В останні роки з'явилась помітна кількість публікацій, присвячених дослідженню йонних рідин (ЙР) як біоцидів нового типу, які мають широкий спектр антимікробної активності проти грам - позитивних і грам - негативних бактерій, грибів, водоростей, а також біоплівок. Антимікробні властивості таких сполук пояснюють здатністю позитивно заряджених органічних катіонів легко проходити крізь клітинні мембрани мікроорганізмів з наступним їх руйнуванням, цьому також сприяє наявність довгих вуглеводневих замісників. Одним із ефективних методів зниження токсичності йонних біоцидів є отримання їх комплексів включення з циклодекстринами. Переважна більшість ЙР є амфіфільними речовинами з вираженими гідрофільними і ліпофільними молекулярними фрагментами, які визначають їх поверхневу активність і роблять здатними до самоорганізації в індивідуальному стані і в розчинах. Враховуючи той факт, що ЙР можна розглядати як ПАР, то утворення комплексу з β-циклодекстрином (β-ЦД) можна дослідити по зміні поверхневого натягу їх розчинів.

Тому у даній роботі був досліджений процес взаємодії між β-ЦД і поверхнево-активними ЙР (1-додецил-3-метилімідазолій тетрафторборатом (ДМІМ-BF_4), 1-додецил-3-метилпиридініій тетра-фторборатом (ДМПУР-BF_4) та 1-гексадецил-3-метилімідазолій тетрафторборатом (ГМІМ-BF_4)) за допомогою методу Вільгельмі, одного із традиційних методів визначення поверхнево-активних характеристик низькомолекулярних сполук та олігомерів, а саме вимірюванням концентраційної залежності поверхневого натягу (ПН) водних розчинів.

На рис.1 приведені криві поверхневого натягу розчинів ЙР в залежності від концентрації. Видно, що із збільшенням концентрацій розчинів ЙР (від 1 до 2.5 ммоль/л) значення ПН зменшуються.

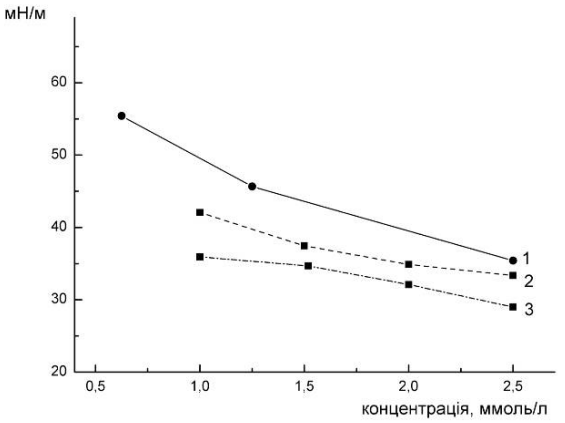


Рис.1. Залежність ізотерми поверхневого натягу розчинів ЙР від концентрації: 1.- ДМІМ-BF_4, 2. - ДМПУР-BF_4, 3. - ГМІМ-BF_4.

При утворенні комплекса-включення β-ЦД-ЙР значення ПН розчинів ймовірно має змінюватися, бо β-ЦД не є поверхнево-активною речовиною і його значення ПН становить 71,82 мН/м. На рис. 2 наведені значення ПН для розчинів β-ЦД-ЙР.

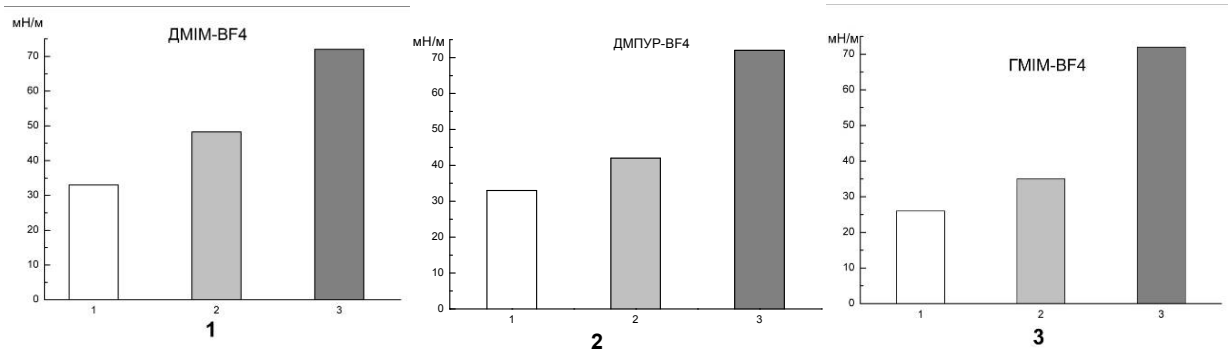


Рис. 2. Поверхневий натяг розчинів: 1 - ЙР, 2 – β-ЦД-ЙР (1:1) , 3 - β-ЦД.

Як видно з рис. 2, при додаванні ЙР до розчинів β-ЦД у співвідношенні 1:1 значення ПН збільшуються, у порівнянні з вихідним розчином ЙР. Таким чином, отримані данні можуть свідчити, що в розчинах β-ЦД-ЙР відбувається утворення комплексу включення між гідрофобною порожниною β-ЦД і алкільним ланцюгом ЙР.

СИНТЕЗ НОВЫХ ФТОРИРОВАННЫХ В ЯДРО АЗОСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИАЗОМЕТИНОВ С АЛИФАТИЧЕСКИМИ ФРАГМЕНТАМИ В ОСНОВНОЙ ЦЕПИ

А.И. Ковальчук, Я.Л. Кобзарь, И.М. Ткаченко, О.В. Шекера, В.В. Шевченко

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины
Харьковское шоссе 48, 02160, Киев, Украина
kovalchukandrei92@gmail.com

Среди различных сопряженных высокомолекулярных соединений особый интерес привлекают азосодержащие полиазометины (Азо-ПАМ). Помимо традиционных полупроводниковых свойств, такие полимеры обладают рядом особенностей, которые не характерны для классических сопряженных полимеров [1]. Так Азо-ПАМ характеризуются высокой оптической чувствительностью, способностью к фотоиндуцированной изомеризации (*транс-цис*-переходам), формировать комплексы с металлами, смещать полосу максимума поглощения света в видимую область (батохромный сдвиг), а также проявляют, жидкокристаллические (ЖК) и нелинейно-оптические (НЛО) свойства [1, 2].

Однако распространенным недостатком Азо-ПАМ является их недостаточная растворимость в органических растворителях, что ограничивает их практическое применение [1]. Введение в состав Азо-ПАМ алифатических фрагментов является эффективным инструментом для регулирования, не только растворимости, но и ЖК свойств, а также способности подвергаться *транс-цис*-изомеризации под действием света [3, 4].

В тоже время перспективным представляется изменение электронной конфигурации Азо-ПАМ, посредством введения фторсодержащих фрагментов. Помимо повышенной термостабильности, наличие атомов фтора в полимерах предопределяет их улучшенные оптические (за счет понижения оптические потерь и показателя преломления) и электрооптические (за счет высокой электронегативности атомов фтора) свойства [5, 6]. Также введение липофильных фторсодержащих фрагментов позволяет улучшить растворимость соответствующих полимеров. К тому же известно, что включение фторированных фрагментов (в частности перфторароматических) в полимерную цепь препятствуют агрегации азохромофоров, что позволяет использовать фторированные ядра как изолирующие группы (suitable insulation group) [5, 6].

Целью настоящей работы является синтез Азо-ПАМ с тетрафторбензольными или октафторбифениленовыми ядрами и алифатическими фрагментами в основной цепи, исследование их оптических свойств.

Разработанный нами способ синтеза Азо-ПАМ с чередующимися вдоль цепи тетрафторбензольными (Азо-ПАМ-I) или октафторбифениленовыми (Азо-ПАМ-II) ядрами и алифатическими фрагментами основывается на реакции перфторароматических *бис*-гидроксибензальдегидов (АБА) с гексаметилендиамином (ГМДА) согласно схемы:

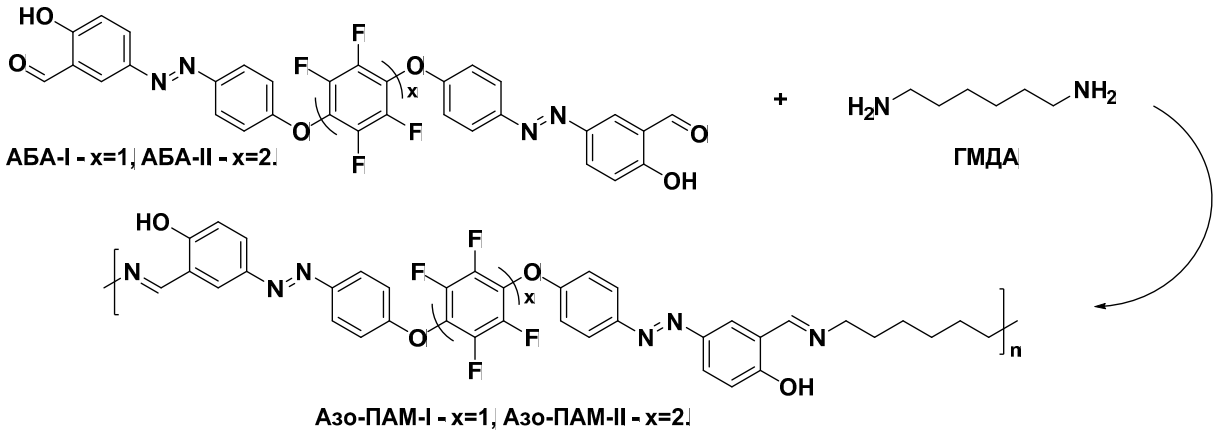


Схема 1. Синтез Азо-ПАМ.

Полученные полимеры растворимы в ДМФА и ДМАА с которых формируют пленки. Химическое строение синтезированных Азо-ПАМ охарактеризовано с помощью ИК-спектроскопии.

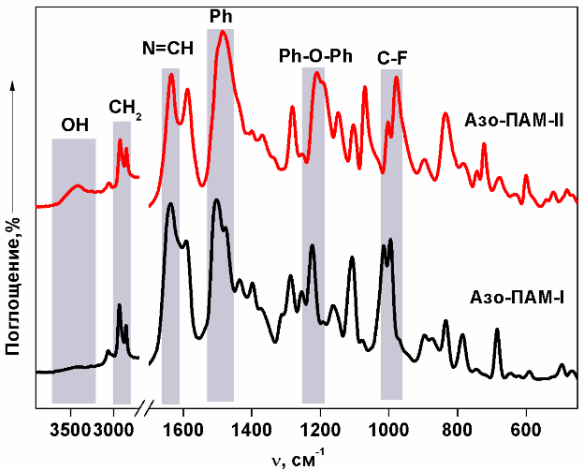


Рис. 1. ИК спектры Азо-ПАМ.

Исчезновение в ИК спектрах полимера полосы 1668–1664 $см^{-1}$, характерных для альдегидной группы, и появление полосы при ~1636 $см^{-1}$, соответствующей азометиновой группе, свидетельствует о прохождении реакции. Присутствие валентных колебаний при 2925–2854 $см^{-1}$ и 3600–3014 $см^{-1}$ указывает на наличие $-CH_2-$ и -OH групп в составе полимера соответственно. Поглощение при 1209, 1224 $см^{-1}$ характеризует наличие ароматических эфирных связей (Ph-O-Ph), тогда как поглощении в области 1000–977 $см^{-1}$ характерно для C-F групп.

Изучение оптических свойств полученных пленок показало, что они обладают анизотропией свойств, что позволило записать на их поверхности голографические решетки при облучении зеленым лазерным лучом (λ=532 нм, 50 мВт\см²) (рис. 2). Отметим, что такие голографические решетки являются стабильными во времени (сохраняются более трех месяцев), а их дифракционная эффективность может быть настроена путем изменения направления поляризации «тестового» луча.

Также установлено, что исследуемые полимеры благодаря не растворимости в 4-цианобифениленах являются перспективными как ориентирующие матрицы для жидких кристаллов.

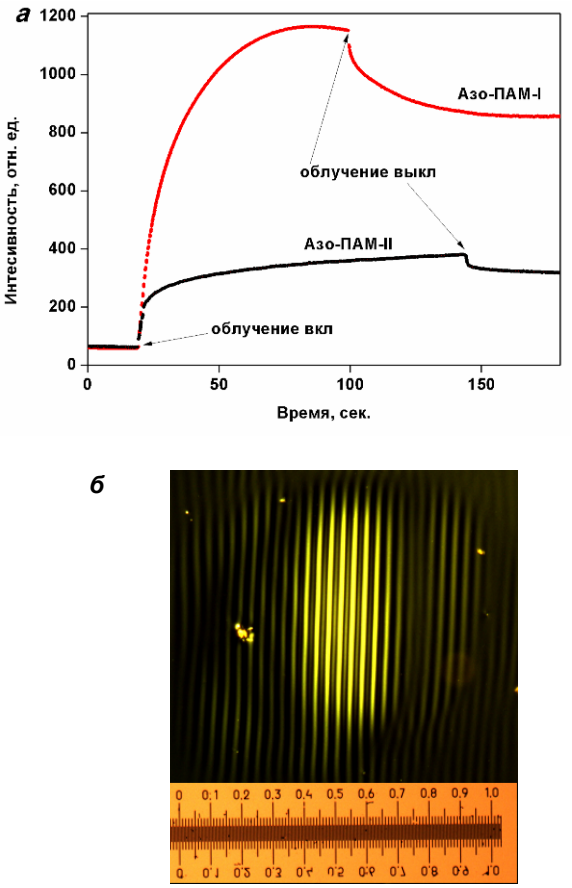


Рис. 2. а) Зависимость интенсивности «тестового» луча при изменении двулучепреломления от времени облучения Азо-ПАМ; б) фотография дифракционной решетки Азо-ПАМ-II в поляризационном микроскопе (вся шкала = 1 мм).

Таким образом, были синтезированы новые фторированые в ядро Азо-ПАМ с алифатическими фрагментами в основной цепи. Получены полимеры хорошо растворяются в высокополярных апротонных растворителях, из которых формируют пленки, их строение охарактеризовано с помощью ИК-спектроскопии. Установлено, что пленки Азо-ПАМ-I и Азо-ПАМ-II обладают анизотропными свойствами, что позволяет применять их для создания стабильных во времени голографических решеток с регулируемой дифракционной эффективностью.

1. Iwan, A., et al. Processible polyazomethines and polyketanils: from aerospace to light-emitting diodes and other advanced applications // Prog. Polym. Sci. – 2008. – V. 33, – No 3. – P. 289-345.
2. Cozan, V., et al. Synthesis and thermotropic properties of polyazomethines-containing side chain azobenzene moieties // High Perform. Polym. – 2015. – V. 27, – No 5. – P. 661-668.
3. . Tkachenko, I.M., et al. Novel branched nanostructures based on polyhedral oligomeric silsesquioxanes and azobenzene dyes containing different spacers and isolation groups // J. Mater. Chem. C. – 2018. – V. 6, – P. 4065–4076.

4. Gul A., et al. Synthesis and physicochemical characterization of poly (azomethine)esters containing aliphatic/aromatic moieties: Electrical studies complemented by DFT calculation // J. Appl. Polym. Sci. – 2014. – V. 131, – No. 17. – P. 1-8.
5. Kim J.-P. et al. Fluorinated Poly(arylene ether sulfide) for Polymeric Optical Waveguide Devices // Macromolecules. – 2001. – V. 34, No 22. – P. 7817-7821.
6. Shundrina, Inna K., et al. "Synthesis and properties of organosoluble polyimides based on novel perfluorinated monomer hexafluoro-2, 4-toluenediamine. // J. Fluorine Chem. – 2011. – V. 132, – No. 3. – P. 207-215.

OPTICAL PROPERTIES OF NEW CORE-FLUORINATED AZO-CONTAINING POLY(AZOMETHINE)S WITH ETHER LINKAGES AND ALIPHATIC MOIETIES IN THE MAIN CHAIN

A.I. Kovalchuk[1], Ya.L. Kobzar[1], I.M. Tkachenko[1], O.V. Shekera[1], Yu.I. Kurioz[2], V.G. Nazarenko[2], V.V. Shevchenko[1]

[1]Institute of Macromolecular Chemistry of the NAS of Ukraine
Kharkivske shosse 48, Kyiv, 02160, Ukraine
kovalchukandrei92@gmail.com
[2]Institute of Physics of the NAS of Ukraine
Prosp. Nauky 46, Kyiv, 03680, Ukraine

Due to the reorganization process at the nanometric scale under UV/VIS irradiation, azo-containing polymers (APs) have attracted much attention as materials for biology, optoelectronics, nano-manipulation field, etc. Moreover, the introduction of azomethine group into these polymers enhances not only their optical properties but also expands their practical application. APs polymers have the useful combination of chemical and physical properties such as nonlinear optical, liquid crystal properties and an ability to form metal complexes, etc [1]. It was shown that the optical properties of such polymers can be improved by the inclusion of fluorine. Fluorinated polymers have high thermal stability, low dielectric constant, the refractive index, optical and dielectric losses. It should be noted that the presence of flexible moieties in a polymer backbone allows to regulate the different properties (solubility, thermostability, optical and liquid crystalline properties) of the final materials [2].

The aim of this work is to study the optical properties of the core-fluorinated azo-containing polyazomethines with 1,4-tetrafluorobenzene or 4,4'-octafluorobiphenylene dioxyphenylene units and aliphatic fragments in the chain (Azo-Pam).

It has been established that the polymers Azo-Pam's acquire anisotropic properties after they have been irradiated by polarized light, which are kept for more than 3 months. The value Δn for Azo-Pam-II is shown to make up ~$4*10^{-3}$. A highly stable polarization grating based on Azo-Pam-II film is fabricated. This polarization grating shows diffraction efficiency ~1% which can be regulated by changing the direction of polarization of the test beam.

1. Suh, S.C., et al. Synthesis and properties of a novel polyazomethine, the polymer with high photoconductivity and second-order optical nonlinearity // Synth. Met. – 2000. – V. 114, – P 91-95.
2. Kobzar, Ya L., et al. Synthesis and characterization of fluorinated poly (azomethine ether)s from new core-fluorinated azomethine-containing monomers // Des. Monomers. Polym. – 2016. – V. 19, No 1. – P 1-11.

ЦЕЛЮЛОЗНІ МАТЕРІАЛИ ЯК НАПОВНЮВАЧІ ДЛЯ НАЛИВНИХ ЕЛАСТИЧНИХ КОМПОЗИЦІЙ

В.Д. Мишак, В.П. Бойко, П.В. Козяков, В.П. Валовий

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
Харківське шосе, 48, 02160, Київ, Україна
kozyakovpavel@gmail.com

Використання наливних технологій для створення еластичних покриттів (покрівлі, підлоги, спортивні майданчики тощо) дозволяє одержувати матеріали з потрібними характеристиками мало витратним способом тверднення рідких композицій [1]. За цими технологіями нами створені поліуретанові герметики [2] і покриття для спортивних майданчиків [3], до складу яких входять наповнювачі різної природи, переважно природного походження. Екологічна ситуація вимагає розширення робіт по використанню природних відновлювальних наповнювачів, серед яких по вартості і поширеності чільне місце займають деревні матеріали, як спеціально підготовлені, так і у вигляді відходів різного виду. Відходи целюлозвмісних матеріалів, зокрема деревна мука, утворюються у величезних кількостях при первинній обробці деревини, у меблевій та будівельній промисловості. Вони є цінним і дешевим відновлювальним ресурсом для використання в ролі наповнювача полімерних композитів, але цей позитивний ресурс задіяний вкрай недостатньо і величезні поклади деревних відходів приносять екологічні збитки. Зараз вважається, що використання деревини як хімічної сировини важливіше в економічному сенсі, ніж її використання в деревообробній промисловості. Природа деревних відходів вкрай різноманітна, тому пошук загальних закономірностей їхньої взаємодії з полімерами вельми утруднені. Тому як вихідний матеріал часто використовують чисту целюлозу, як у вигляді дисперсного матеріалу, так і у вигляді тонких листів. Деякі з деревних матеріалів в поліуретанових композиціях на основі рідких каучуків використаних нами в якості наповнювачів.

1. Використання мікрокристалічної целюлози (МКЦ) як наповнювача

Для цієї мети ми використали МКЦ, подрібнену в фарфоровій ступці. МКЦ в кількості 5 мас. % від загальної маси композиції.

Гідроксилвмісні компоненти і каталізатор наважували, перемішували і додавали потрібну кількість наповнювача. Плівки витримували протягом 15 діб і піддавали випробуванню на міцність і подовження. Результати випробувань наведені в табл. 1.

Таблиця 1
Результати випробувань наповнених композицій

Наповнювач	Ч.ч. зразка	Міцність при розтязі, МПа	Подовження при розриві, %
Целлюлоза	1	2,52	112
	2	1,97	116
	3	1,75	96
	4	2,10	104
	середнє	2,08	107
Контроль (без наповнення)	1	1,16	273
	2	1,16	257
	3	1,25	206
	середнє	1,19	245

Як видно з табл. 1, добавка целюлози значно підвищує міцність – на 75 %, проте подовження при цьому зменшується більше, ніж вдвічі. Проте подовження складає більше 100 %, що задовольняє вимоги в багатьох застосуваннях, наприклад, в герметиках. Оптимізація добавки і складу композиції дозволяє покращити ці показники.

2. Прищеплення метилметакрилату до деревної муки

Деревна мука як наповнювач поліуретанових композицій потребує певної модифікації для покращення суміщення з іншими компонентами композиції. Простий і ефективний спосіб модифікації – прищеплення вінілових мономерів, таких як метилметакрилат (ММА) або стирол, до целюлозної основи деревної муки. Прищеплення зручно проводити у водній суспензії, а як ініціатор використовувати пероксид водню (ПВ). Ця проста речовина має ряд важливих переваг над іншими ініціаторами. Вона екологічно безпечна і має низьку молекулярну масу. В водних розчинах в присутності іонів металів змінної валентності вона легко утворює гідроксильний радикал, один з однієї молекули ПВ. Процес ініціювання окислювально-відновною системою добре вивчений і з успіхом використовується для полімеризації водорозчинних мономерів.

Так, в суміші солі закисного заліза і ПВ (реактив Фентона) відбувається реакція:

$Fe^{2+} + H_2O_2 \longrightarrow Fe^{3+} + \bullet OH + OH^-$.

Прищеплення ММА до дисперсних частинок деревної муки виконували шляхом приготування суспензії деревної муки в воді в яку додавали ПВ, концентрації (40-50) мас. %. Нагрівали суміш до 60 °С при перемішуванні протягом 15 хв. Далі швидко додавали ММА, потім сіль Мора (амоній-залізо(II) сульфат $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$) і витримували при перемішуванні 60 хв. Після охолодження суспензію фільтрували, промивали 3 рази дистильованою водою і сушили при 90 °С до постійної маси з метою визначити приріст наважки деревної муки, тобто кількість ММА, включеного до вихідної наважки. Після цього екстрагували наважку 4 рази ацетоном порціями по 10 мл для видалення гомополімеру ММА. Ацетонові витяжки об'єднували і залишали у відкритій чашці Петрі при кімнатній температурі. Через дві доби маса в чашці стабілізувалася; приріст маси приймали за кількість гомополімеру ММА. Результати досліджень наведені в табл. 2.

З табл. 2 видно, що в умовах експерименту (дослід 1) прищеплюється біля 10 % ММА. Решта мономера майже повністю перетворюється в гомополімер. Проте ця обставина може виявитися навіть корисною, бо зразу утворюється деревно-полімерна суміш однорідного складу, яка далі може бути використана як компонент поліуретанової композиції. При зниженні концентрації ММА ефективність незначно падає. Зниження концентрації ПВ також незначно впливає на ефективність прищеплення. Подальша оптимізація дозволила вибрати концентрації реагентів в залежності від вимог до композиції целюлоза-прищеплений полімер. Слід відмітити факт відсутності прищеплення мономера до шунгіту – природного органо-неорганічного наповнювача.

Таблиця 2

Прищеплення метилметакрилату до деревної муки при температурі 60 °С

Ч.ч.	Вихідна суміш			Приріст маси, г	ММА	
	Компоненти	Маса			Прищеплений г (%)	Гомополімер г (%)
		г	моль			
1	Деревна мука	1,000	-	0,249	0,249 (10.6)	2,05 (89,4)
	ММА	2,360	0,0236			
	ПВ (конц. 41,85 %)*	0,244	0,0030			
	Сіль Мора	0,102	$2,6 \cdot 10^{-4}$			
2	Деревна мука	1,000	-	0,155	0,105 (8,9)	1,05 (89,0)
	ММА	1,180	0,0118			
	ПВ (конц. 41,85 %)	0,244	0,0030			
	Сіль Мора	0,102	$2,6 \cdot 10^{-4}$			
3	Деревна мука	1,000	-	0,202	0,202 (8,5)	1,98 (83,9)
	ММА	2,360	0,0236			
	ПВ (конц. 41,85 %)	0,122	0,0015			
	Сіль Мора	0,051	$1,3 \cdot 10^{-4}$			
4	Шунгіт	1,000	-	0,000	0,000	2,24 (95,0)
	ММА	2,360	0,0236			
	ПВ (конц. 41,85 %)	0,244	0,0030			
	Сіль Мора	0,102	$2,6 \cdot 10^{-4}$			
*Густина d =1,156 г/см3						

3. Використання деревної тирси як наповнювача. Обробка целюлозних відходів сечовиною

Ще один перспективний підхід до хімічної переробки целюлози та відходів деревини – обробка целюлози сечовиною. При нагріванні суміші целюлози з сечовиною доволі легко утворюються естери гідроксамової кислоти Цел-$OCONH_2$, які стійкі у кислому середовищі, але легко гідролізуються у лужному середовищі.

Таблиця 3

Порівняльні характеристики матеріалу, наповненого целюлозою після її обробки сечовиною

Композиція	Міцність, МПа	Відносне подовження, %
Необроблена	1,10	132
Оброблена	1,20	138

Подальші перетворення цих естерів відкривають нескладний шлях модифікації целюлози, гідроксильні групи якої є вкрай стійкі до дії хімічних агентів.

4. Створення плівки поліуретансечовини на целюлозній поверхні

Нанесення на поверхню паперу полімерної плівки легко здійснити через протікання швидкої реакції утворення поліуретанмочевини. Ця реакція полягає у взаємодії олігомера з кінцевими ізоціанатними групами (форполімера, макродіізоціаната (МДІ) з твердником, який містить аміногрупи. В результаті утворюються сечовинні групи. Через наявність в ланцюзі уретанових груп ці полімери називають поліуретансечовинами

(ПУС). Результати нанесення плівок ПУС на поверхню паперових салфеток наведені в табл. 4.

Таблиця 4

Залежність міцності целюлозної серветки при розриві від числа занурень. Твердник – ДЕТА

Кількість циклів	Абсолютна сила, Н	Міцність при розриві, МПа	Відношення до необробленого зразка, %
0	1,91	0,735	100
1	5,31	1,37	186
2	14,3	3,02	411
3	18,3	3,41	464
4	23,8	4,80	653
5	22,6	4,54	618

З табл. 4 видно, що цією процедурою можна підвищити міцність при розриві в 6 разів. Інші властивості, такі як міцність на злам, опір продавлюванню, опір роздиранню, також зростають.

5. Біогліцерин як замінювач гліцерину для одержання зшитих продуктів

Всі композиції одержані з використанням біогліцерину замість дефіцитного гліцерину. В табл. 5 наведені порівняльні характеристики композицій з гліцерином і біогліцерином. У масовому відношенні біогліцерину береться в 3,4 рази більше, ніж гліцерину внаслідок різного вмісту гідроксильних груп (55,41 % в гліцерині і 16,4 % в біогліцерині). Проте це навіть полегшує дозування зшиваючого агента, який береться в невеликій кількості відносно інших компонентів системи.

Таблиця 5

Порівняльні характеристики матеріалів з використанням гліцерину та біогліцерину як зшиваючих агентів (форполімерний метод)

Номер Композиції	Міцність σ_p, МПа	Відносне подовження ε, %
1 (гліцерин)	1,22	109
2 (біогліцерин)	1,35	128

З табл. 5 видно, що властивості композиції, одержаної з використанням біогліцерину, не поступаються властивостям композиції на гліцерині, тому біогліцерин може надійно заміняти більш дефіцитний гліцерин в композиціях на основі рідких каучуків.

1. Сангалов Ю.А. Дисперсная древесина как перспективное химическое сырье / Ю.А. Сангалов, С.Г. Карчевский, В.И. Ионов // Вестник АН Республики Башкортостан. – 2014. – Т. 19, № 4. – С. 5-15.
2. Chapski G. The Reactions of Organic Radicals Formed by Some "Fenton-like" Reagents / G. Chapski. A. Samuni, D. Meisel // J. Phys. Chem. – 1971. – Vol. 75, No. 21. – P. 3271-3280.
3. Модифікація целюлози поліуретансечовиною / Валовий В.П., Черьопкіна Р.І., Бойко В.П., Грищенко В.К. // Полімер. журн. – 2016. – Т. 38, № 4. – С. 326-330.
4. Вали А.И., Лазурина Л.П., Роговин З.А. Синтез карбаминовых эфиров и исследование некоторых свойств этих эфиров // Химия древесины. –1980. – № 5. – С. 22-24.

АСПЕКТИ ОДЕРЖАННЯ НАНОМОДИФІКОВАНИХ РЕАКТОПЛАСТИЧНИХ ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИТІВ

О.Є. Колосов

Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»
проспект Пермоги, 37, Київ, 03056, Україна
a-kolosov@ukr.net

Кінцевою метою широкомасштабних теоретичних і прикладних досліджень в області полімерного наноматеріалознавства, що проводяться як в Україні, так і за кордоном, є створення нового класу наномодифікованих полімерних композиційних матеріалів (НМ ПКМ). При цьому модифікація реалізується шляхом введення до складу «класичного» полімеру наночастинок, у тому числі і функціоналізованих. Це в оптимумі забезпечує зміну структури полімерної матриці і приводить до істотного поліпшення експлуатаційних характеристик кінцевого НМ ПКМ.

Розробляючи конкретний технологічний процес одержання НМПКМ, слід, перш за все, проаналізувати вплив використовуваних нанодисперсних частинок на фізико-механічні властивості наповнених полімерних матриць.

Актуальність обґрунтування впливу таких частинок на фізико-механічні властивості полімерних матриць базується на постулаті, згідно з яким прогнозування властивостей дисперсно-наповнених ПКМ є досить складним завданням, оскільки останні характеризуються комплексом фізико-механічних властивостей, пов'язаних з конкретним напружено-деформованим станом ПКМ [1 – 5].

Це, в свою чергу, обумовлено наявністю різних видів включень і дефектів, які власне і визначають різні механізми руйнування затверділої полімерної матриці при конкретних видах руйнування полімеризованих ПКМ.

У свою чергу, прогнозування властивостей кінцевих ПКМ з наповнювачами нанометрового діапазону, в порівнянні з наповнювачами мікрометрового діапазону, є ще більш складним завданням. Це пов'язано з тим, що при цьому необхідно враховувати цілий ряд інших факторів, обумовлених, зокрема, механізмами адгезії і когезії, а також особливостями процесу руйнування НМПКМ.

Потенційний механізм руйнування дисперсно-наповненою полімерної матриці базується на припущенні про те, що дисперсні включення представляють фактичну перешкоду для рухомого фронту створюваної тріщини при напружено-деформованому станы НМПКМ. У міру того, як цей фронт «згинається» між кожною парою сусідніх дисперсних наночастинок, його довжина збільшується.

При цьому збільшена довжина фронту тріщини може вносити істотний внесок в енергію руйнування крихкого композитного матеріалу з дисперсними частинками, яким є епоксіполімер (ЕП). Також певний вплив на поширення тріщин здійснює розмір наявних дисперсних включень.

З одного боку, великі частинки ефективно затримують просування тріщин, з іншого – частинки дисперсного наповнювача можна розглядати як своєрідні дефекти всередині полімерної матриці і, отже, ініціатори тріщин і концентрацій напруг, що виникають в процесі формування або навантаження НМПКМ.

Також важливе значення має ефект орієнтуючого впливу дисперсного наповнювача на полімерне сполучне (ПС). Причому орієнтування здійснюється не тільки в адсорбованих молекулах, але і в молекулах, які безпосередньо з ними (тобто з адсорбованими молекулами) пов'язані, і в яких орієнтація відбувається як відгук на ближню взаємодію.

У свою чергу, прояв ефекту дальнодії не обмежується тільки впливом поверхневих силових полів. Встановлено також, що мікроусадкові явища, які спостерігаються в процесі формування НМПКМ, також викликають об'ємне орієнтування. При цьому в прикордонному шарі полімеру відбувається збільшення ступеня кристалічності за рахунок зменшення частки міжглобулярних аморфних шарів полімеру. Тому в прикордонному шарі підвищується щільність полімеру в порівнянні з об'ємною фазою, а також спостерігається впорядкування структури полімеру, в результаті чого і проявляється вищезгаданий ефект орієнтації.

Не менш значущим фактором є наявність в об’ємі НМПКМ просторового каркаса, сформованого з частинок дисперсного нанорозмірного наповнювача, які чергуються зі структурованою фазою затверділої полімерної матриці. Власне каркас утворюється з граничних шарів матриці, а частинки дисперсного наповнювача служать їх (тобто граничних шарів) носіями. При цьому структура такого каркаса з посиленою

матрицею здійснює істотний вплив на фізико-механічні характеристики НМПКМ.

Важливе значення має і рівномірність розподілу дисперсного наповнювача в НМПКМ. Це обумовлює формування безперервного підсилючого просторового каркаса з частинок наповнювача, пов'язаних зі структурованими шарами реактопластичного полімеру.

Таким чином, відповідно до вищезазначених факторів, для отримання позитивного ефекту при наповненні густосітчастих термореактивних полімерних матриць жорсткими дисперсними частками бажано дотримуватися таких умов:

1) ступінь наповнення повинна знаходиться в оптимальних (ефективних) межах, обумовлених розміром використовуваних дисперсних частинок;

2) бажано використовувати дисперсні частинки нанометрового діапазону;

3) дисперсний наповнювач повинен мати хорошу адгезію до матеріалу полімерної матриці, переважно з можливістю утворення хімічного зв'язку між наповнювачем і матрицею.

Найбільш повно зазначеним вище вимогам задовольняють дисперсні нанорозмірні наповнювачі у вигляді вуглецевих нанотрубок (ВНТ). При цьому істотний внесок у фізико-хімічні властивості НМПКМ вносять поверхневі атоми багатошарових ВНТ, відносна кількість яких при таких розмірах частинок значно збільшується.

Таким чином, у загальному випадку необхідно досліджувати вплив параметрів наповнення, природи дисперсних частинок на структурні зміни в полімерному матеріалі з урахуванням всіх гіпотез і чинників «посилення», а також на фізико-механічні характеристики епоксидної матриці і НМПКМ на її основі. При цьому доведеним фактом є те, що введення навіть невеликих «гомеопатичних» кількостей ВНТ змінює експлуатаційні та технологічні властивості наномодифікованих полімерів: поліпшуються їх механічні властивості, хімічна стійкість, збільшується електропровідність, теплопровідність і ін. показники.

Аналіз наявних літературних даних показав, що недостатня увага до якості диспергування викликає велике розсіювання експлуатаційних властивостей одержуваних НМПКМ. У зв'язку з цим доцільно наночастинки спочатку вводити в найменш в'язкий компонент сполучного, а саме в низковязкий твердник, а не в рідкий олігомер або в композицію. У той же час використання нефункціоналізованних вуглецевих наноматеріалів пов'язано зі специфічними труднощами. Це виражається в тому, що вуглецеві наномодифікатори за своєю природою схильні утворювати агрегати, які перешкоджають їх рівномірному розподілу в рідкої полімерної матриці.

Так, наприклад, ВНТ упаковуються в щільні джгути, що складаються з великого числа паралельно розташованих одиночних трубок, а фулерени володіють вкрай низькою розчинністю в полімерних зв'язуючих. Саме це не дозволяє досягти бажаної ефективності при фізико-хімічній модифікації полімеру. У той час як домінуючий метод диспергування у багатьох технологічних операціях приготування НМПКМ використовують метод, заснований на використанні низькочастотних ультразвукових коливань в режимі кавітації [1, 6].

1. *Колосов О.Є.* Одержання волокнистонаповнених реактопластичних полімерних композиційних матеріалів із застосуванням ультразвуку: [монографія] / О.Є.Колосов, В.І. Сівецький, О.П. Колосова. – К.: ВПК «Політехніка», 2015. – 295 с.
2. *Колосов О.Є.* Одержання високоякісних традиційних та наномодифікованих реактопластичних полімерних композиційних матеріалів: [монографія] / О.Є. Колосов. – К.: ВПІ ВПК «Політехніка», 2015. – 227 с.
3. *Колосова О.П.* Моделювання процесів виготовлення реактопластичних композиційно-волокнистих матеріалів [монографія] / О. П. Колосова, В. В. Ванін, Г. А. Вірченко, О. Є. Колосов. – К.: ВПК «Політехніка» НТУУ «КПІ», 2016. – 164 с.
4. *Колосова О.П.* Моделювання процесів та обладнання для виготовлення реактопластичних матеріалів: [монографія] / О.П. Колосова, В. В. Ванін, О.Є. Колосов, В.І. Сівецький. – К.: КПІ ім.. Ігоря Сікорського, 2017. – 235 с.
5. *Сівецький В.І.* Технології і устаткування для формування виробів з традиційних та інтелектуальних полімерних композиційних матеріалів [монографія] / В.І.Сівецький, О.Є. Колосов, О.Л. Сокольський, І.І. Івіцький. – К.: ВПІ ВПК «Політехніка», 2017. – 120 с.
6. Kolosov A. E., Kolosova E. P. Functional Materials for Construction Application Based on Classical and Nano Composites: Production and Properties. *In:* Recent Developments in the Field of Carbon Fibers. *Eds.:* Rita Khanna, Romina Cayumil. InTechOpen, 2018. ISBN: 978-953-51-6055-7. (Web of Science).

АКТУАЛЬНІ НАПРЯМКИ МОДЕЛЮВАННЯ ФОРМУВАННЯ АРМОВАНИХ ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИТІВ КОНСТРУКЦІЙНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ

О.Є. Колосов, В.В. Ванін, О.П. Колосова

Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»
проспект Пермоги, 37, Київ, 03056, Україна
a-kolosov@ukr.net

Класичні термореактивні полімерні композиційні матеріали (ПКМ) конструкційного призначення на основі армуючих волокон та епоксидної матриці широко використовуються в багатьох сферах сучасної промисловості. Серед останніх можна виділити авіаційну та ракетно-космічну галузі, машинобудування, енергетику, зв'язок, газову, хімічну, суднобудівну, електротехнічну і ряд інших галузей промисловості. Також такі матеріали знаходять все зростаюче застосування в комунальному господарстві, зокрема, в технологіях з'єднання і відновлення полімерних трубопроводів.

Сьогодні існує величезна кількість ПКМ, які розрізняються між собою не тільки складами і властивостями, але і технологією одержання. Однак оптимізація процесів і конструктивно-технологічних параметрів обладнання для їх формування і переробки, а також створення (проектування) ПКМ з певним, заздалегідь заданим комплексом властивостей, залишається актуальним завданням і до теперішнього часу. Виготовлення виробів з ПКМ – порівняно складний технологічний процес, який заснований на використанні певних фізико-хімічних закономірностей. Залежно від умов формування ПКМ змінюються його фізико-механічні властивості. Тому вибір і обгрунтування режимних параметрів формування, а також параметрів формуючого обладнання, мають важливе значення.

Особливе значення розвиток теоретичних основ формування і переробки ПКМ набуває в зв'язку із зростанням виробництва ПКМ – як термопластичних, так і реактопластичних. Це висуває підвищені вимоги до існуючих технологій формування та реалізуючого технологічного обладнання. Не менш важливим чинником є інтенсифікація процесів формування ПКМ при одночасному зниженні енергоємності та досягненні ресурсозбереження при реалізації цих процесів.

Будемо розуміти під модифікацією ПКМ (як на основі термопластичних, так і на основі реактопластичних матриць), як це прийнято в науково-технічній літературі, спрямоване регулювання їх структури та властивостей. Така модифікація може здійснюватися як хімічними, так і фізичними (або фізико-хімічними) методами.

Крім чисто хімічних методів модифікації (таких, як сополімеризація, щеплення, зшивання і т.д.), технологія переробки полімерів оперує й фізико-хімічними методами. Серед останніх можна виділити такі методи, як пластифікація, наповнення, сплавлення двох або більше полімерів, обробка струмами високої частоти, ультразвуком (УЗ), лазерним і радіаційним випромінюванням. Цими методами можна змінювати хімічну будову полімеру, його фізичну (надмолекулярну) структуру, склад і фазову структуру як олігомеру, так і полімерного зв'язуючого на його основі. Все це приводить до спрямованої зміни властивостей кінцевого затверділого полімеру.

Слід зазначити, що прогнозування (створення) ПКМ з необхідним (наперед заданим) комплексом властивостей є виключно складною науково-технічною задачею з ряду причин. По-перше, до цих пір відсутні досить чіткі теоретичні уявлення, що дозволяють направлено синтезувати нові ПКМ зі специфічними властивостями, а також прогнозувати режимні параметри їх формування. Особливо це стосується моделювання процесів просочення, дозованого нанесення, а також прогнозування конструктивно-технологічних параметрів формуючого обладнання. Ефективним напрямком моделювання і прогнозування параметрів вищевказаних об'єктів є використання адекватних структурних (структурно-параметричних) моделей розглянутих середовищ (об'єктів).

Так, наприклад, для опису процесів перенесення просочувальної рідини або вологи в технологіях просочування при формуванні реактопластичних ПКМ використовуються і розвиваються нові модельні фізико-математичні і процедурно-комп'ютеризовані підходи. Вони реалізовуються, зокрема, з використанням фізичних (структурних) моделей. Перш за все це:

1) структурно-мережеві моделі пористого і корпускулярного середовища різних структур – «Pore Network Models» (випадкові, регулярні й ін. решітки і упаковки);

2) методологія і математичний апарат теорії перколяції (percolation – просочування); для наших завдань – це розгляд умов протікання

– перенесення рідини або газу залежно від статистичних характеристик решіток, що моделюють дисперсне або пористе середовище (перколяція по зв'язках, перколяція по вузлах);

3) кластерний аналіз (cluster – пучок, зв'язка) – статистичне виявлення відособлених структур; у задачах перенесення вивчаються об"єднання – кластери провідних ділянок, часток, молекул й ін., їх розміри, характеристики і зв'язок з переносними властивостями середовища; різновиди кластерного підходу давно використовувалися в завданнях класифікаційного аналізу; зараз термін «кластер» став модним і застосовується в самих різних галузях – від молекулярних процесів до економіки і політики;

4) фрактальний аналіз – «Fractal Theory» (fractus – дроблений) – моделювання і вивчення властивостей геометричних елементів (ліній, поверхонь, об'ємних утворень), що враховує зміну довжини, площі, об'єму при зміні масштабу виміру.

Причому всі вищеперелічені підходи часто використовуються спільно, або у довільній комбінації. Зокрема, структурно-мережева модель просочуваного волокнистого наповнювача (ВН) як пористого тіла використовується для детермінації уточненої математичної моделі технологічного процесу просочування ВН рідкими епоксидними звя'зуючими. При цьому також використовується класична теорія фільтрації для ламінарної течії в'язкої неньютонівської рідини, що не стискується.

Якщо простежити історію створення полімерних систем, то можна переконатися в тому, що в більшості випадків теоретичні уявлення про властивості полімерів (зокрема, про їх адгезію) з'являлися вже після розробки відповідних (конкретних) матеріалів. Ці теорії та концепції, безумовно, важливі, оскільки вони розширюють наші уявлення про механізм виникаючих процесів. Вони також корисні при вдосконаленні існуючих ПКМ та створенні нових ПКМ. Це також обумовлює розроблення технологій і устаткування для їх формування, а також відповідних методик оптимізації формуючих технічних засобів. Однак жодна з існуючих теорій не є універсальною. Тому вважаємо за доцільне говорити лише про створення науково обґрунтованої системи уявлень, яка охоплює широке коло питань, що відносяться до фізико-хімічної модифікації при формуванні ПКМ.

По-друге, оскільки полімер становить основу композиції, то вибір конкретного полімеру є першим і вирішальним кроком при створенні ефективних ПКМ конструкційного призначення.

По-третє, до складу ПКМ, крім полімеру, входять наповнювачі, в тому числі коротковолокнисті і орієнтовані ВН, стабілізатори, пластифікатори, згущувачі, тиксотропні добавки та інші компоненти. Кожна з цих добавок у полімерній системі виконує певні функції. Тому при створенні конкретного ПКМ необхідно чітко уявляти, як ці складові (тобто хімічне модифікування) будуть впливати на властивості кінцевого ПКМ. Поряд з цим, при формуванні ПКМ із заданим комплексом властивостей велике значення приділяють енергоємності застосовуваних технологічних процесів. Тому при розробленні технологій формування таких ПКМ важливо вибирати ефективні (оптимальні) режими формування із застосуванням фізичної (або фізико-хімічної) модифікації та формуючого обладнання.

Необхідною умовою розроблюваних оптимальних технологічних рішень є забезпечення високих експлуатаційних властивостей сформованих ПКМ при найменших енерговитратах на формування. До подібних напрямків фізичної модифікації відноситься, наприклад, твердіння з використанням УЗ, обробка струмами високої частоти та інші. При цьому застосування механічних коливань УЗ діапазону, або УЗ коливань (УЗК), є одним з найбільш перспективних засобів фізичного впливу на рідкі або тверді компоненти. Такий вплив широко використовується в хімічній технології для інтенсифікації ряду технологічних процесів, зокрема, формування армованих пластиків

Таким чином, вищенаведений короткий аналіз аспектів формування класичних термореактивних ПКМ конструкційного призначення на основі армованих волокон і епоксидної матриці позначив актуальні напрямки їх дослідження. Серед останніх можна виділити наступні: аналіз існуючих методів модифікації рідких епоксидних матриць з обґрунтуванням ефективності фізичної модифікації у вигляді УЗ; аналіз аспектів фізико-хімічної модіфікації епоксидних полімерів дисперсними і безперервними ВН; дослідження впливу режимів УЗ-обробки на властивості епоксидних полімерів; аналіз технології одержання препрегів та її УЗ-інтенсифікація; параметризація пристроїв УЗ-обробки рідких полімерних систем; моделювання структури орієнтованих та тканих ВН; моделювання технології УЗ-одержання ПКМ. Короткий аналіз вищевказаних аспектів на прикладі формування реактопластичних ПКМ функціонального призначення відображений в роботі [1].

1. Kolosov A. E., Kolosova E. P. Functional Materials for Construction Application Based on Classical and Nano Composites: Production and Properties. *In:* Recent Developments in the Field of Carbon Fibers. *Eds.:* Rita Khanna, Romina Cayumil. InTechOpen, 2018. ISBN: 978-953-51-6055-7. (Web of Science).

ДОСЛІДЖЕННЯ ЕЛЕКТРОФІЗИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ МЕТАЛОНАНОДИСПЕРСНИХ ПОЛІМЕРНИХ СИСТЕМ

Б.Б. Колупаєв[1], Ю.Р. Максимцев[2], Д.В. Оверчук[2], В.М. Радько[2]

[1]Інститут кібернетики Рівненського Міжнародного економіко-гуманітарного університету імені академіка С. Дем'янчука
вул. С. Дем'янчука, 4, 33028 Рівне, Україна
boris_kolupaev@ukr.net
[2]Рівненський державний гуманітарний університет
Пластова, 31, 33028, Рівне, Україна

Методами електричної релаксації досліджено перехід гетерогенної полімерної системи (ГПС) із нерівноважного в квазірівноважний стан, який реєстрували по частотній, температурній, концентраційній залежностях змін електрофізичних властивостей (ВАХ, tgδ, γ) під дією постійних та змінних електричних полів. Враховуючи, що ГПС складається з полімерної матриці у вигляді гнучколанцюгового полімеру (ПВХ, ПВБ) та нанодисперсного металевого наповнювача (Cu, W, Mo), представлені результати дослідження механізмів провідності в залежності від величини відношення числа атомів, які знаходяться на поверхні наповнювача до числа атомів, які перебувають в простій кубічній ґратці. Показано, що числове значення даного коефіцієнта змінюється в межах 0,48 ÷ 0,33 в залежності від типу та технології отримання металу. Це дозволило стверджувати, що фізико-хімічні властивості поверхні стають домінуючими при дослідженні ВАХ композиту. Розрахунки показали, що при T = 298 K квантовими розмірними ефектами нанодисперсних частинок Cu, W можна знехтувати, однак при 353 K ≤ T ≤ 368 K вони повинні проявлятися при лінійних розмірах частинки $(1{,}0 \div 1{,}3)\cdot 10^{-9}$ м [1].

Оскільки ГПС являє собою складну структуру, утворену матеріалами з різними фізичними властивостями, досліджено механізми проходження струму через металевий провідник, ідеальний ізолятор та монополярний напівпровідник. Проведено узагальнення результатів на випадок системи гнучколанцюговий полімер – нанодисперсний метал та з'ясовано механізм біполярної провідності композиту.

З точки зору термодинаміки нерівноважних процесів описана динаміка електромагнітних явищ в ГПС та показано, що можна створити інжекцію неосновних носіїв, протилежного знаку провідності матриці. При цьому має місце модуляція та флуктуація електромагнітного поля. На основі рівняння балансу густини енергії мікроскопічного поля показано, що кінетика елементів структури композиту задовільно описується рівнянням Ланжевена для гармонічного осцилятора з урахуванням дисипації енергії. Встановлено, що між структурно-чутливими характеристиками полімеру та мікровластивостями композиту існує кількісний взаємозв'язок [2]:

$$P = \frac{C_p \rho}{2\beta} \cdot \frac{\pi}{\omega\tau},$$

де P – внутрішній тиск; C_p – питома теплоємність; ρ – густина; β – температурний коефіцієнт об'ємного розширення композиту; ω, τ – відповідно частота коливань ($0 < \omega < \infty$) та час максвелівської релаксації.

Показано, що теплові флуктуації електромагнітного поля не вносять суттєвого впливу у величину P ГПС при об'ємному вмісті $0 < \varphi < 5{,}0$ об.% металонанодисперсного наповнювача. При цьому концентрація вільних носіїв струму ($n \cong 10^{16}$ м$^{-3}$), як результат дії електромагнітного поля на композит, значно менша кількості структурних елементів ($N \cong 10^{27}$ м$^{-3}$) тіла. Відповідно, його внеском (10^{-3} с ≤ t ≤ 10^{-5} с) у величину C_p системи при 298 K ≤ T ≤ (T_c + 10) K можна знехтувати по відношенню до теплової дії на композит. Проведено дослідження ВАХ невипрямляючих контактів між ГПС і електронним напівпровідником без урахування поверхневих явищ.

Одержані результати слід враховувати при розробці та експлуатації ГПС як елементів твердотільної електроніки.

1. G. Dennler, D. Fichou et. al. A self-rechargeable and flexible polymer solar battery // Solar Energy. – 2007. – Vol. 81, Issue 8. – P. 947-957.
2. B.B. Kolupaev, V.V. Levchuk, J.R. Maksimcev, B.S. Kolupaev. Electric Explosion of Wires as a Source for Modifying the Viscoelastic Properties of Polyvinylchloride // Surface Engineering and Applied Electrochemistry. – 2015. – Vol. 51, No 1. – P. 92-98.

ПОВЕДІНКА МЕТАЛОНАНОДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ В УЛЬТРАЗВУКОВОМУ ПОЛІ

Б.С. Колупаєв, В.В. Левчук, О.С. Голуб, У.В. Рева

Рівненський державний гуманітарний університет
Пластова, 31, 33028, Рівне, Україна
levchuk_vv@ukr.net

За допомогою динамічного механічного методу в області ультразвукових частот мегагерцового діапазону в області температур 298 К ÷ (T_c+10) К експериментально досліджена й теоретично проаналізована морфологічна гетерогенність систем на основі гнучколанцюгових полімерів, які містять в якості наповнювача нанодисперсні метали (Cu, W, Mo, Ni, NiCr, Fe) та напівметали (C). Встановлено, що в композитах існують мікрофази, які завдяки рухливості володіють власними частотами як складовими релаксаційного спектру матеріалу.

Показано, що хімічна будова полімера (ПВХ, ПВБ, ПММА, ПС), хімічна будова наночастинок і їх поверхні, форма (сферичні, плоскі), концентрація активних центрів на поверхні, енергія міжмолекулярної взаємодії між полімером і наночастинкою, можливість хімічної взаємодії між ними впливають на релаксаційну область β- і α-переходів, виродження якої залежить від типу деформації матеріалу під дією ультразвукового поля. Встановлено роль межового шару, як третьої фази, у розщепленні основних максимумів дисипативних процесів β-, α-релаксації, зміні ширини температурної області при деформації зсуву, стиску–розтягу та об'єму композитів при $\omega = 4 \cdot 10^5$ c^{-1}. При $T > T_c$ (T_c – температура склування) наночастинки наповнювача разом з межовим шаром виступають індикаторами броунівського руху структурних елементів матриці, а при $\varphi \geq \varphi_{кр}$ (де $\varphi_{кр}$ – критичний вміст наповнювача) система володіє підвищеною термостійкістю.

Для випадку полімер – сферична наночастинка металу (чи напівметалу) проведено розрахунок залежності величини T_c від типу зв'язку та кількості активних центрів на поверхні наповнювача, можливого їх екранування, що викликає підвищення температури склування за рахунок підсилення диполь-дипольної взаємодії (ПВБ) або зменшення її величини (за рахунок екранування) (ПС). На основі модельних підходів Максвелла-Алфрея та принципу суперпозиції Больцмана розраховано розподіл часів релаксації системи і визначена необхідна умова напрямленого регулювання величини мономерного коефіцієнта тертя елементів структури в залежності від типу деформації матеріалу, який містить різну кількість інгредієнтів.

Досліджено залежність гістерезисних втрат та встановлено кількісний взаємозв'язок між в'язкопружними і теплофізичними властивостями композиту від типу, а також вмісту нанодисперсних інгредієнтів. З умови, що повна деформація систем, обумовлена дією на них зовнішнього ультразвукового поля, містить як пружну, так і в'язку складові проведені розрахунки їх величини. При цьому показано, що структурні елементи зазнають модулюючої дії з боку в'язкопружної деформації, яка супроводжується дисипацією енергії, а гістерезисні явища визначаються як

$$\Delta S = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{G} - \frac{2}{\pi K}\right) P_0,$$

де G, K – модулі зсуву і об'ємного стиску матеріалу відповідно; P_o – напруга; G, K, P ~ exp(-t/τ); $T_o/4 \leq t \leq T_o/2$; T_o – період, τ – час релаксації. Найбільш ефективний вплив нанодисперсного металу на комплекс властивостей і характеристик композиту відбувається при його вмісті (0,05 ÷ 1,00) об. %, що дозволило охарактеризувати активність ряду металів (і напівметалу). Внаслідок енергетичного підходу до опису та аналізу механічних втрат в системі, встановлено, що

$$\mathrm{tg}\delta_i = \frac{2\omega^2 \tau \tau_1}{\pi\left(1+\omega^2 \tau \tau_2\right)},$$

де $\tau = \eta(K^{-1}+G^{-1})$; $\tau_1 = \eta K^{-1}$; $\tau_2 = \eta G^{-1}$; η – динамічна в'язкість матеріалу; i = E, G, K. Встановлено, що величина $\mathrm{tg}\delta_i$ залежить від типу, вмісту інгредієнтів та має релаксаційну природу. Проведено кількісний аналіз співвідношень, що дозволило описати деформацію зсуву, розтягу, об'ємну тіла з точки зору молекулярно-кінетичної теорії. У випадку систем з нанодисперсним вуглецем (C), при їх перебуванні в ультразвуковому полі одночасно реалізуються релаксаційні процеси об'ємної та деформації зсуву. Вказані шляхи прогнозування та використання розроблених композитів.

ЗАСТОСУВАННЯ ПОХІДНИХ ТЕТРА(БУТОКСИ)ТИТАНУ ТА СУМІШІ ЖИРНИХ МОНОКАРБОНОВИХ КИСЛОТ СОНЯШНИКОВОЇ ОЛІЇ В ЯКОСТІ ГІДРОФОБІЗАТОРІВ ЦЕГЛИ ТА ЗОВНІШНІХ ПОВЕРХОНЬ ОБ'ЄКТІВ З НЕЇ

А.В. Хвостиков, Т.Ю. Коляда, С.М. Кузьменко, М.Я. Кузьменко

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»
пр. Гагаріна, 8, м. Дніпро, 49005, Україна

Алкідні, модифіковані ненасиченими жирними кислотами пентафталеві смоли у вигляді лаків, грунтовок, емалей дуже часто використовують для захисту зовнішних поверхонь будівель, об'єктів, споруд з метою захисту їх від руйнувань від вологи в ранньо весняно-зимовий, зимовий та пізньо осінньо-зимові періоди.

Однак, такі смоли, та лако-фарбові матеріали на їх основі, мають в своїй структурі вільні карбоксильні та гідроксильні групи, які є неминучим наслідком реакції поліконденсації за допомогою якої їх отримують.

Саме наявність в структурі пентафталевих алкідних сполук цих гідроксильних груп, впливає на підвищену змочуваність водою полімерної плівки на основі таких смол, набрякання в воді, дифузію вологи (або електролітних середовищ) в глибину плівки і наступну підплівкову коррозію металевих поверхонь або руйнацію верхніх шарів неорганічних будівельних матеріалів.

В останьому випадку, руйнування будівельних матеріалів, обумовлено тим, що волога, проникаючи в капіляри поверхневих шарів неорганічних будівельних матеріалів, в холодну пору замерзає, перетворюючись в лід. Зі зниженням температури, лід розширюється і руйнує стінки капілярів. Оскільки, такі процеси мають багаторазовий циклічний характер, то через 2÷4 роки спостерігається руйнування поверхневих шарів, потім, вподальшому, до повного руйнування.

Уникнути такого явища можливо шляхом використання більш високощільних будівельних матеріалів. Одночасно це тягне за собою підвищену собівартість будови, об'єкта та їх температуро- і теплопровідність, що призводить до різкого зростання теплоенергетичних втрат на функціонування об'єкту.

Тому, ограждаючі, не несучі, конструкції будівель, об'єктів виконують з пористих теплоізолюючих матеріалів, або цегли, але обов'язково захищають зовнішні їх поверхні гідрофобізуючими речовинами, в якості яких використовують поліорганосилоксанові рідини ГКЖ-11, ГКЖ-11к, ГКЖ-94 та інші.

Перетворюючись в захисні полімерні плівки на поверхні будівельних матеріалів або в капілярах поверхневих шарів, такі речовини не дають вологі змочувати поверхню і захищають від її від проникнення в капіляри поверхневих шарів, тим самим не дають набуханню поверхневих шарів; і руйнуванню в умовах низьких температур.

Цікавим було використати для гідрофобного захисту поверхні цегляних конструкцій продукти переетерифікації тетра(бутокси)титану сумішшю аліфатичних монокарбонових кислот соняшникової олії загальної формули $Ti(OC_4H_9)_{4-n}(OOCR_c)_n$

де: n=1÷4;

R_{c-} залишок суміші монокарбонових кислот соняшникової олії.

В таких сполуках відсутні гідрофільні, карбоксильні та гідроксильні групи, а наявність в аліфатичному ланцюгу жирнокислотного залишку ненасичених подвійних зв'язків, не змінює механізму їх затвердднення при нормальних умовах за допомогою сикативів (аналогічно затвердднення пентафталевих смол).

Отримані результати експериментів при обробці зразків цегли такими титанорганічними алкідами з наступним перетворенням в захисну полімерну плівку дозволяє знизити водопоглинання зразків до 1,4÷0,2%мас. В той час, як не захищені зразки цегли показували водопоглинаня на рівні 15 % мас.

Причому, зі збільшенням в структурі в використовуваного титанвмісного алкідного олігомеру кількості залишків суміші монокарбонових кислот у атому титану від 1 до 4 водопоглинання зменшується до 0,5-0,2%мас. відповідно.

Отримані результати дають підставу рекомендувати використання таких сполук в якості гідрофобізаторів цегли та зовнішних поверхонь споруд з її використанням.

МОДИФІКАЦІЯ ФТАЛАТНИХ АЛКІДНИХ ЗАХИСНИХ ПОКРИТТІВ ТРИС[(БУТОКСИ)(СТЕАРАТАЦИЛОКСИ)ТИТАНОКСИ]БОРАНАМИ

В.А. Гуменюк, С.М. Кузьменко, М.Я. Кузьменко

Державний вищий навчальний заклад
«Український державний хіміко-технологічний університет»
пр. Гагаріна, 8, м. Дніпро, 49005, Україна

Алкідні смоли, лаки, герметики та емалі на їх основі широко використовують для антикорозійного атмосферостійкого захисту металевих деталей, конструкцій, механізмів, будівельних матеріалів, споруд та об'єктів з неї і в інших випадках.

Особливо, в широких масштабах використовують модифіковані ненасиченими жирними кислотами або оліями фталатні алкідні полімери в машино- та приладобудуванні.

Разом з тим, при синтезі алкідних олігомерів, в їх структурі залишаються вільні кінцеві кислоти (-COOH) та гідроксильні (-OH) групи, які в реакції хімічної взаємодії між собою можуть вступати тільки при довготривалому прогріві при температурах більше 180°С.

А саме наявність в структурі олігомера, а потім після затвердніння, і в полімерному матеріалі, цих гідрофільних груп, обумовлює більш легку змочуваність поверхні, наприклад захисної плівки, вологою або розчинами хімічних сполук, набряканню і дифузії корозійного середовища через плівку, з наступним провокуванням підплівкової корозії металу або руйнуванню інших захищаємих матеріалів.

Виходячи з цього, мало велику зацікавленість, використати в якості модифікатору алкідних полімерів продуктів переетерифікації трис[три(бутокси)титанокси]борана стеариновою кислотою з різним ступенем заміщення бутокси груп у атому титану в структурі на залишок стеаринової кислоти.

Припускалось, що за рахунок хімічних реакцій між бутокси групами у атома титану модифікатора та вільними (-COOH та -OH) гідрофільними алкідної смоли, за рахунок інактивації останніх і додаткового структурування виникаючої полімерної матриці, а також за рахунок додаткової сітки фізичних взаємодій (координаційних зв'язків) між атомами комплексоутворюючами модифікатора (B і Ti) та атомами кисню естерних зв'язків, вдасться не тільки підвищити міцністні характеристики плівок, але і гідрофільність самої плівки, що обов'язково вплине на її захисні властивості.

Експерименти виконували з використанням лака ПФ-060 (за ТУ 6-10-612-76) виробництва ТОВ Лакофарбовий завод "Аврора".

Виконані дослідження показали, що:

найкращі показники модифікованої плівки по відносній твердості "гель-фракції", "міцність на удар", "міцність на вигин та розтяг", а також стійкість до дії H_2O, 20% по масі розчина H_2SO_4, 4% по масі розчину NaCl, досягаються при використанні в якості модифікатору похідного трис[три(бутокси)(стеаратацилокси)титанокси]борану, в якому три- або чотири бутокси групи у атому титану заміщені на залишки стеаринової кислоти.

При цьому, покриття показують більш чим в 2 раза вищу стійкість в захисних середовищах в порівнянні з базовим зразком.

КОПОЛІМЕРИ ПОЛІ(2-ГІДРОКСИЕТИЛАКРИЛАТ)-ПР-ХІТОЗАН ЯК pH І ТЕМПЕРАТУРЧУТЛИВІ ГІДРОГЕЛЕВІ МАТЕРІАЛИ

О.А. Костик, О.Г. Будішевська, В.А. Вострес, С.А. Воронов

Національний університет «Львівська політехніка»
вул. Бандери, 12, 79013, Львів, Україна
budishevska@gmail.com

Останнім часом зростають обсяги використання природних біополімерів у різних галузях – медицині, сільському господарстві, промисловості. Одними з найпоширеніших і дешевих є полісахариди. Особливо цікавим є хітозан (Хіт). Його використовують в медицині, біоінженерії, фармацевтичній, косметичній та харчовій промисловості. Хітозан - полі-β-1,4-(2-дезокси-2-аміно-D-глюкоза) – продукт деацетилювання хітину, має унікальні властивості – біосумісність, біодеградабельність, нетоксичність, антибактеріальність, здатність до полімераналогічних перетворень, джерела його добування є поновлюваними і невичерпними. Разом з тим можливості використання Хіт обмежуються його селективною розчинністю, жорсткістю макромолекул, термодинамічною несумісністю з багатьма матеріалами. Тому у використанні мають особливе значення його модифіковані форми і різноманітні композиції з синтетичними полімерами.

Макромолекули Хіт містять первинні аміногрупи уздовж полімерного ланцюга, які у кислому водному середовищі перетворюються на амонійні катіони, надаючи макромолекулі Хіт властивості поліелектроліта – полікатіона. Завдяки цьому макромолекула Хіт має pH-чутливу поведінку поліоснови: вона позитивно заряджена, гідратована і розчиняється у кислому водному середовищі і не заряджена та не розчинна при pH >7. Завдяки цьому гідрогелі на основі Хіт з тривимірним ковалентно зшитим каркасом є pH залежними [1]. Модифікація Хіт прищепленою кополімеризацією з 2-гідроксиетилакрилатом (ГЕА) дозволила нам одержати pH і температурочутливі гідрогелі. Відомо, що полімери і кополімери на основі полі(2-гідроксиетилакрилату) (ПГЕА) проявляють термочутливість [2]. Набрякання гідрогелів, створених з певною часткою фрагментів ПГЕА залежить від температури унаслідок зміни структури водневих зв'язків [3]. Завдяки біосумісності гідрофільності їх використовують у сільському господарстві, у біомедичних матеріалах (контактні лінзи, штучні рогівці, замінники м'яких тканин, ендопротези), вносять у склад субстратів для отримання тромборезистентних катетрів та детоксикантів крові, для покриття поверхні обладнання для культивування клітин в галузі досліджень проблем раку. Гідрогелі на основі ПГЕА, просочені біологічно активними і лікарськими засобами використовують як системи контрольованої доставки ліків. Такі матеріали стійкі до ультрафіолетових променів, гідролізу, окиснення, швидко сохнуть.

pH і температурочутливі гідрогелі одержували радикальною прищепленою кополімеризацією пероксихітозану і ГЕА у водному середовищі. Ініціювання кополімеризації здійснювалось в результаті терморозкладу пероксидних груп у структурі пероксихітозану (рис. 1). Пероксихітозани одержували взаємодією *трет*-бутилпероксиметилмалеїнату з аміногрупою Хіт з утворенням сольових фрагментів з первинно-третинними пероксидними групами. В результаті їх терморозкладу утворюються радикали, які ініціюють низку радикальних перетворень, зокрема, утворення макрорадикалів ПГЕА, передачу ланцюга на Хіт і утворення макрорадикалів Хіт та їх рекомбінацію з ростучими макрорадикалами ПГЕА (рис. 2).

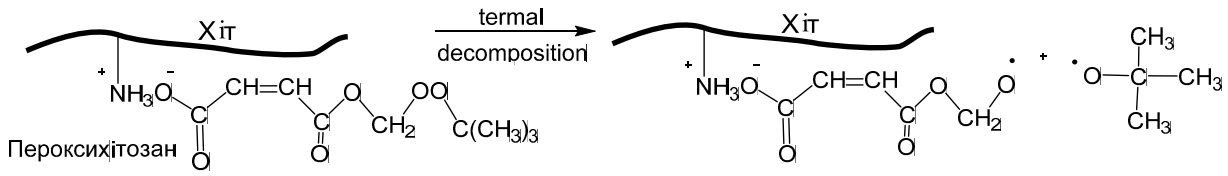


Рис. 1. Терморозклад пероксихітозану і утворення ініціюючих радикалів.

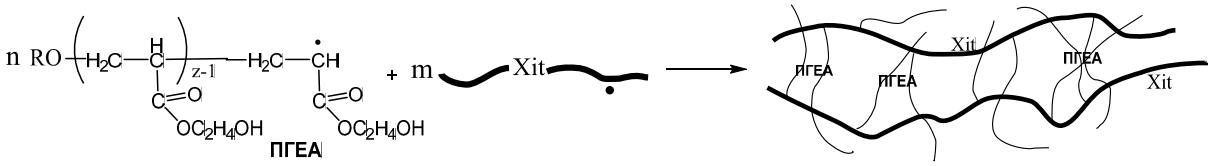


Рис. 2. Рекомбінація макрорадикалів хітозану з макрорадикалами ПГЕА і утворення прищепленого кополімеру ПГЕА-пр-Хіт.

Присутність пероксидних фрагментів у складі пероксихітозану зумовлюють не тільки ініціювання реакцій прищеплення ланцюгів ПГЕА до макромолекули Хіт, але і утворення тривимірної полімерної сітки – каркасу гідрогелю.

Одержані прищеплені кополімери полі(2-гідроксиетилакрилат)-пр-хітозан ПГЕА-пр-Хіт очищали висадженням аміаком у водному середовищі і висушували. Склад одержаних кополімерів ПГЕА-пр-Хіт підтверджено ІЧ спектроскопією і елементним аналізом. Ступінь та ефективність прищеплення становили 33-20 % та 30-42% мас, відповідно, в залежності від співвідношення Хіт і ГЕА під час синтезу. Показано також, що після проведення кополімеризації і очищення кополімерів пероксидні фрагменти у ксерогелях відсутні.

Одержані кополімери за структурою є тривимірною полімерною сіткою, яка у водному середовищі набрякає, утворюючи гідрогель. Надалі досліджували набрякання одержаних ксерогелів у водному середовищі в залежності від pH та температури. Рівноважний ступінь набрякання (A_p) гідрогелів визначали гравіметрично, як відношення маси води у зразку у стані рівноважного набрякання до маси сухої речовини у зразку, у %.

Показано, що A_p гідрогелів ПГЕА-пр-Хіт (із вмістом фрагментів Хіт – 80 %, ПГЕА 20 % мас) при 20°С в інтервалі pH 4,6 ÷ pH 6,6 становить 1500 % ÷ 1600 %, але у кислому середовищі, при зменшенні pH від pH 3,1 до pH 1,25 A_p збільшується від 4500 % до 25000 %. Це пояснюється тим, що аміногрупи Хіт у кислому середовищі, протонуючись, іонізуються і гідратуються, що приводить до різкого збільшення A_p. У лужному середовищі при збільшенні pH від pH 8,8 до pH 12 A_p зменшується від 1500 % до 400 %, що зумовлено тим, що NH_2- групи Хіт не іонізовані і втрачають гідратне оточення, що приводить до колапсу гідрогелю.

Разом з тим, A_p одержаних гідрогелів залежить від температури середовища і зменшується при зростанні температури, особливо у кислому середовищі. A_p гідрогелів із вмістом фрагментів ПГЕА 33 % зменшується від 14000 % до 1600 % при збільшенні температури від 20°С до 40°С (при pH 1,25). В інтервалі pH 8 ÷ pH 12 залежність A_p від температури менша. Показано, що залежність A_p від температури симбатна вмісту фрагментів ПГЕА у кополімері.

Ксерогелі ПГЕА-пр-Хіт, здатні абсорбувати водорозчинний барвник малахітовий зелений (МЗ) (як модель низькомолекулярних біологічно-активних речовин) з його водних розчинів. При цьому абсорбування МЗ відбувається швидше при 20°С (найнижчій температурі в досліджуваному інтервалі 20°С÷40°С). Ксерогелі ПГЕА-пр-Хіт, наповнені МЗ, здатні його вивільняти у водне середовище в залежності від pH і температури. У кислому середовищі при температурах 20°С ÷ 28°С відбувається швидке вивільнення МЗ, а у лужному середовищі при 40°С протягом 2 годин – малопомітне.

Такі гідрогелі із зовнішньозалежною поведінкою, які здатні абсорбувати і вивільняти водорозчинний барвник в оточуюче водне середовище в залежності від його pH і температури, - можуть бути запропоновані як носії біологічно активних або лікарських речовин для використання у косметичних або лікарських засобах, чутливих до зміни температури шкіри або pH у різних ділянках здорової або ураженої шкіри, для капсулювання таких речовин і запобігання їх передчасного окиснення.

1. Chitosan-based hydroels. Functions and Applications. Edited by Kangde Yao, Junjie Li, Fanglian Yao, Yuji Yin/ CRS Press. Taylor & Francis Group.-2012.-511p
2. Synthesis and Characterization of Novel Temperature and pH-sensitive Copolymers Based on 2-hydroxyethyl Acrylate / S.N. Shmakov, G.T. Akhmetkalieva, G.A. Mun et.al. // Eurasian ChemTech Journal 6. - 2004. - P.293-298.
3. Shigeaki Morita Hydrogen-bonds structure in poly(2-hydroxyethyl methacrylate) studied by temperature-dependent infrared spectroscopy // J. Frontiers in Chemistry, 12 March 2014 / http://dx.doi.org/10.3389/fchem.2014.00010.

ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ РОДАМИНА В С ДИИЗОЦИАНАТАМИ РАЗНОЙ ХИМИЧЕСКОЙ ПРИРОДЫ

Л.Ф. Косянчук[1], Т.В. Безродная[2], В.И. Безродный[2], Н.В. Козак[1], О.И. Антоненко[1]

[1]Інститут химии высокомолекулярных соединений НАН Украины
Харьковское шоссе, 48, 02160, Киев, Украина
lkosyanchuk@ukr.net
[2]Институт физики НАН Украины
пр. Науки, 46, 03680, Киев, Украина

Одним из важнейших требований при выборе полимерной матрицы для твердотельного элемента в лазерах на красителях является сохранение фотофизических свойств последних. Однако на практике встречаются случаи нежелательного смещения максимума основного поглощения в электронных спектрах красителя, введенного в некоторые матрицы, где краситель жестко в ней закреплен [1].

Влияние полимерной матрицы на фотофизические свойства красителя ксантенового класса (Родамина В - RhB) прослеживается при его введении в полиуретаны (ПУ). В ПУ матрице на основе алифатического диизоцианата (гексаметилендиизоцианата - ГМДИ) происходит обесцвечивание красителя, что указывает на значительное нарушение фотофизических свойств красителя.

С другой стороны, введение RhB в ПУ на основе ароматического толуилендиизоцианата (ТДИ) не изменяет интенсивного окрашивания красителя в этой матрице. Наличие в молекуле RhB карбоксильной группы предполагает возможное ковалентное связывание красителя с ПУ-матрицей при его взаимодействии с изоцианатной группой, которое может влиять на сдвиг максимума поглощения красителя вследствие изменения электронной плотности хромофора.

В ИК-спектре смеси RB и ГМДИ наблюдаются существенные изменения относительно спектра исходного RhB: происходит смещение полосы, относящейся к валентным колебаниям C=O-групп (1690 $см^{-1}$), в области 3300-3250 $см^{-1}$ появляется полоса валентных колебаний NH-групп. Эти изменения могут быть связаны с возможной реакцией RhB и ГМДИ с образованием амида. Наблюдаемые изменения в колебании ароматических колец RhB (смещается полоса при 1590$см^{-1}$ (1605$см^{-1}$) и 1647$см^{-1}$ (1642$см^{-1}$) вероятно связаны с перераспределением электронной плотности на хромофоре. Это позволяет предположить, что причиной обесцвечивания красителя может быть сдвиг максимума поглощения красителя в ультрафиолетовую область спектра вследствие такого изменения электронной плотности хромофора.

Спектр смеси RB-ТДИ представляет суперпозицию двух спектров ТДИ и RhB. В этом спектре можно полностью отождествить в отличие от смеси ГМДИ и красителя спектр самого красителя практически без изменений.

Оценка индексов реакционной способности изоцианатов [2] из анализа состава, узлового строения и энергий граничных молекулярных орбиталей (ГРМО) – верхней заполненной (ВЗМО) и нижней вакантной (НВМО) показала, что химическое окружение изоцианатной группы может существенным образом влиять на взаимодействие красителя RhB с диизоцианатом.

Электроно-донорная способность может рассматриваться как индекс реакционной способности взаимодействия второго реагента по отношению к раскрытию.—N=C= связи изоцианата в соответствии с зависимостью

$$\Delta E_{DA} = \left|E^{A}_{ВЗМО} - E^{D}_{НВМО}\right| - \left|E^{D}_{ВЗМО} - E^{A}_{НВМО}\right| > 0$$

Величина $\Delta E_{ДА}$ в паре RhB - алифатический диизоцианат ГМДИ от 1,5 до 3 раз выше по сравнению с этой величиной в паре реагентов RhB- ТДИ. Это указывает на большую электроно-донорную способность RhB по отношению к ГМДИ и, соответственно, на большую вероятность взаимодействия красителя с алифатическим диизоцианатом.

1. Anufrik S.S., Koldunov M.F., Malenkov A.A., Tarkovskii V.V./Lasing efficiency of dyes incorporated into a nanoporous class-polymer composite// J. Appl. Spectroscopy. – 2008. – V. 75, no. 5. – P. 714-722.
2. Nizelsky Y.N., Kozak N.V., Lipatova T.E /Quantum-chemical calculations of isocyanates interaction with compounds containing polarized C=C-bond// Ukrainskii khemicheskii zhurnal. – 1987. – V. 53. no 7. – P. 772-777.

НАНОКОМПОЗИТИ НА ОСНОВІ АКОМПАТИБІЛЬНИХ ПОЛІКАПРОАМІДУ І ПОЛІПРОПІЛЕНУ

В.В. Красінський[1], О.В. Суберляк[1], Н.В. Чопик[1], T. Garbacz[2]

[1]Національний університет "Львівська політехніка"
С. Бандери, 12, 79013, Львів, Україна
vkrasinsky82@gmail.com
[2]Lublin University of Technology
Nadbystrzycka 36 St., 20-618 Lublin, Poland

Останнім часом велику увагу вчені приділяють сумішам на основі поліпропілену (ПП) та поліаміду (ПА), змішування яких дозволяє зменшити негативні характеристики вихідних полімерів. Змішування ПП з ПА дозволяє розширити температурний інтервал експлуатації матеріалу за від'ємних температур та зменшити вплив вологи на фізико-механічні властивості виробів.

Для одержання однорідної суміші ПП з ПА традиційно використовують компатибілізатори складної хімічної будови, зокрема малеїнізований ПП. Але в цьому випадку зростає ймовірність хімічного зшивання макромолекул внаслідок взаємодії ангідридних груп з пептидними.

Полівінілпіролідон (ПВП) сприяє утворенню однорідних полімерних сумішей на основі амфіполярних полімерів [1]. Одночасно ПВП інтеркалює монтморилоніт (ММТ) [2], що є основою створення термопластичних нанокомпозитів, зокрема на основі сумішей поліаміду та поліпропілену.

В зв'язку з тим, запропоновано спосіб одержання нанокомпозиту на основі суміші ПП/ПА-6 з підвищеними фізико-механічними характеристиками, використовуючи позитивний вплив ПВП на одержання однорідної суміші [1] і ММТ як чинник підвищення міцнісних характеристик композиту. Для цього запропоновано спочатку одержати нанокомпозит на основі ПА-6 з ММТ, який інтеркальований полівінілпіролідоном. Потім одержували суміш на основі ПП і синтезованого нанокомпозиту. Передбачається, що використання ММТ, інтеркальованого ПВП, буде сприяти підвищенню міцності та теплостійкості ПА-6. Разом з тим, ПВП, зв'язаний з ПА-6, сприятиме підвищенню сумісності поліпропілену з поліамідом, що не потребує використання реакційноздатних компатибілізаторів складної хімічної будови.

Метою роботи було дослідити взаємозв'язок фізико-механічних та технологічних характеристик новостворених нанокомпозитів на основі суміші ПП/ПА-6 з модифікованим за допомогою ПВП монтморилонітом. Дослідженнями встановлені співвідношення ПА-6 і МПС, за яких одержуються композити з підвищеними властивостями.

Внаслідок проведених досліджень встановлено, що змішування в розтопі поліпропілену з поліамідом, який модифікований інтеркальованим за допомогою ПВП монтморилонітом, приводить до утворення нанокомпозиту з властивостями, які суттєво відрізняються від властивостей вихідних полімерів. Показник текучості розплаву одержаних нанокомпозитів є значно вищим, ніж чистих ПП та ПА-6. Також композити характеризуються значно вищими значеннями твердості, модуля пружності та теплостійкості порівняно з вихідним ПП. Одночасно встановлено, що внаслідок змішування ПП з модифікованим поліамідом відносне видовження та вимушено-еластична деформація зменшуються у 2 та 4 рази відповідно. Такі результати можна пояснити утворенням в структурі розроблених композитів інтер-полімерних комплексів з фізичними зв'язками за участі ММТ, що інтеркальований низькомолекулярним ПВП. З технологічної та економічної точки зору, а також виходячи з експлуатаційних характеристик матеріалу, найбільш оптимальною кількістю модифікованого поліаміду в суміші є від 15 до 30 %мас.

1. Krasinskyi V., Kochubei V., Klym Y., Suberlyak O. Thermogravimetric research into composites based on the mixtures of polypropylene and modified polyamide / Eastern European Journal of Enterprise Technologies, 2017, 4 (12), 44–50.
2. Krasinskyi V., Suberlyak O., Dulebová L., Antoniuk V. Nanocomposites on the Basis of Thermoplastics and Montmorillonite Modified by Polyvinylpyrrolidone / Key Engineering Materials, 2017, 756, 3–10.

ОЦІНКА БІОСУМІСНОСТІ ПОЛІМЕРНИХ ІМПЛАНТАЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ ПОЛІУРЕТАНСЕЧОВИН З БІОЛОГІЧНОЮ АКТИВНІСТЮ В УМОВАХ *IN VIVO*

Д.В. Кулєш, Т.В. Руденчик, Р.А. Рожнова

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
48, вул. Харківське шосе, Київ, 02160, Україна
d_kulesh@ukr.net

На сьогоднішній день полімерні матеріали, різноманітні за своєю природою, структурою та властивостями, широко використовуються в медичній практиці. Перспективним є розробка нових та модифікація існуючих полімерів, що призначені для використання як імплантаційні матеріали. Такі полімерні імплантаційні матеріали, як правило, тимчасово функціонують в організмі, поступово біодеградують з утворенням низькомолекулярних сполук, що можуть брати участь в метаболічних процесах або виводитися з організму у вигляді біологічно безпечних продуктів розпаду [1] і заміщуються природними тканинами. Розробниками таких матеріалів особлива увага звертається не тільки на біосумісність, а й на швидкість руйнування організмом чужорідного матеріалу, яка не повинна перевищувати швидкість відновлення тканинних структур [2].

Полімерні імплантаційні матеріали можуть мати задані та сконструйовані властивості, тобто бути монолітними/пористими, швидко/повільно біодеградуючими, біологічно активними тощо. Тому пошук, розробка та впровадження в медичну практику біологічно безпечних та біологічно сумісних імплантаційних матеріалів на основі полімерів є актуальною задачею.

Метою роботи була оцінка біосумісності та вивчення клітинних реакцій організму експериментальних тварин на імплантацію поліуретансечовин, що містять у своїй структурі фрагменти кополімеру N-вінілпіролідону з вініловим спиртом (ВП-ВС), а також антибіотик широкого спектру дії – циклосерин.

Полімерні матеріали, що імплантуються, можуть викликати виражену імунну відповідь організму у вигляді запальних реакцій та навіть відторгнення. Тому ефективним способом модифікації таких матеріалів є іммобілізація на них біологічно активних речовин різної природи, що може мінімізувати виникнення алергічних і запальних реакцій організму в післяопераційному періоді імплантації, дозволити ефективно проводити місцеву терапію, в залежності від області застосування, підвищити біосумісність, а також забезпечити найкращі умови для біоінтеграції та надійного закріплення імплантатів.

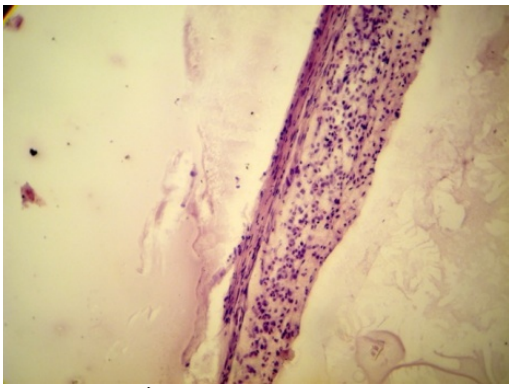
Гідрофільні поліуретансечовини (ПУС) отримували у чотири стадії за методикою описаною в роботі [3]. Іммобілізація циклосерину в кількості 1 мас. % здійснювали шляхом механічного перемішування полімерної основи та розчину циклосерину в N,N'-диметилацетамід.

З метою оцінки біосумісності та вивчення ступеню інтенсивності запально-компенсаторних реакцій на імплантацію полімерних зразків ПУС та ПУС з циклосерином була проведена субкутальна імплантація дослідних зразків в організм експериментальних тварин. Експеримент проводився на 30 білих лабораторних щурах, вагою 200-230 г. Всі маніпуляції з експериментальними тваринами проводилися під наркозом, а також з дотриманням принципів, викладених в Європейській конвенції по захисту хребетних тварин, що використовуються для експериментальних та інших цілей [4]. Тварин виводили з експерименту на 7, 14 та 30 добу шляхом передозування ефіром. Дослідний матеріал (полімерний зразок з оточуючою сполучною тканиною) фіксували в 10% розчині формаліну та заливали в парафін після проведеної гістологічної обробки за стандартною методикою [5]. Парафінові зрізи товщиною 10-15 мкм були виготовлені за допомогою мікротому МПС-2 та забарвлені гематоксиліном і еозином. Оцінка біосумісності полімерних матеріалів проводилася шляхом аналізу гістологічних препаратів за допомогою світлової мікроскопії при збільшенні ×100, ×200 на мікроскопах Carl Zeiss Primo Star та «Мікмед-2».

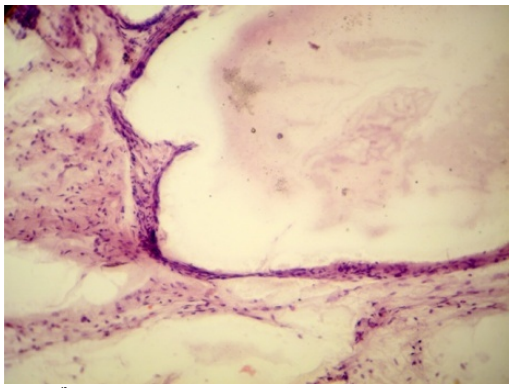
Під час експерименту спостерігали за активністю тварин, їх поведінкою, зовнішнім станом шкірних покровів і післяопераційного поля. Щоденна візуальна оцінка реакції епітелію на операційному місці показала, що рана загоювалася протягом 3 діб після операції без ознак запальної реакції. За морфологічними ознаками не було виявлено дегенеративних змін, пухлин, некрозу тканин ні у короткочасному, ні у віддаленому післяопераційному періоді. Протягом всього часу експерименту імплантовані матеріали

пальпувалися через шкіру тварин. Імплантація досліджуваних зразків не викликала агресії та змін у поведінці експериментальних тварин. Макроскопічно при імплантації дослідних зразків в організм експериментальних тварин на всіх термінах дослідження виявлялася сполучна тканина, яка була щільно з'єднана з поверхнею зразків, за кольором і структурою не відрізнялася від тканин подалі від місця імплантації.

Мікроскопічно через 7 діб після імплантації навколо полімерних зразків ПУС спостерігалося відмежування імплантованого матеріалу від оточуючих тканин за рахунок формування сполучнотканинної капсули, основними клітинами якої були нейтрофіли, та, в меншій мірі, лімфоцити та моноцити (рис. 1, а).



а) капсула навколо ПУС



б) капсула навколо ПУС з циклосерином

Забарвлення гематоксиліном і еозином. Збільшення ×200

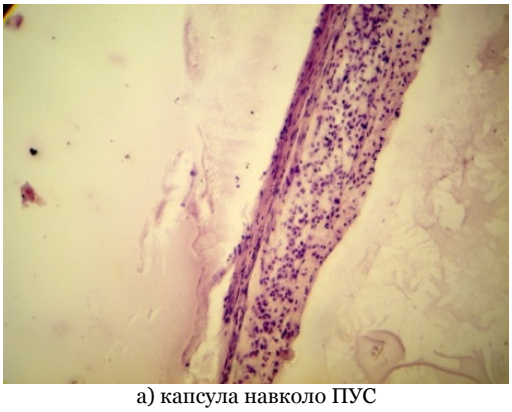
Рисунок 1. Сполучнотканинні капсули навколо імплантованих зразків на 7 добу експерименту.

Характерною особливістю гістологічної картини на даному терміні дослідження була наявність доволі великої кількості тканинних макрофагів – гістіоцитів, що активно фагоцитували нейтрофільний детрит, очищуючи зону пошкодження та підготовлюючи її до проліферативних процесів. На окремих ділянках капсули проліферативні процеси проходили за рахунок активного синтезу фібробластами компонентів екстрацелюлярного матриксу та колагенових волокон. При цьому також спостерігалися молоді форми фібробластичних елементів без чітких ознак їх зрілості. Кровоносні судини були представлені у значній кількості. Навколо полімерних зразків ПУС з циклосерином на 7 добу після імплантації спостерігався процес формування сполучнотканинної капсули, основними клітинами якої, як і навколо зразків ПУС, були нейтрофіли, та, в меншій мірі, лімфоцити та моноцити. Хоча, треба відмітити, наявність ділянок, на яких спостерігалася більш зріла сполучнотканинна капсула, в порівнянні з капсулою навколо імплантованих зразків ПУС, що складалася з фібробластів веретеноподібної форми, розташованих між рядами пучків колагенових волокон (рис. 1, б). Кількість макрофагів, на відміну від зразків ПУС без циклосерину, була помірною.

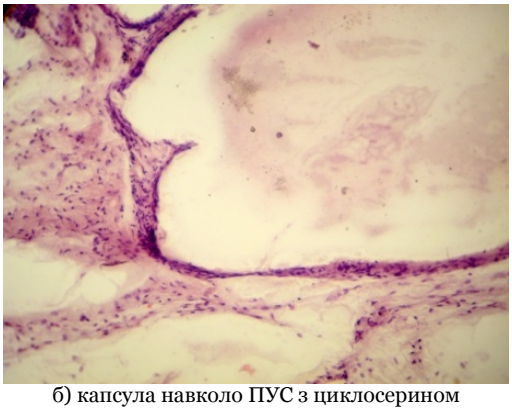
Через 14 діб після операції навколо імплантованих зразків ПУС спостерігалася тонка, цілком сформована та зріла сполучнотканинна капсула, що містила пучки колагенових волокон та веретеноподібні фібробласти між ними. На окремих ділянках спостерігалися залишкові явища круглоклітинної інфільтрації, основними елементами якої були нейтрофіли, лімфоцити, а також осередки моноцитів та макрофагів зі слабкою фагоцитарною активністю. Навколо імплантованих зразків ПУС з циклосерином на 14 добу після операції також спостерігалася тонка та зріла сполучнотканинна капсула, що складалася з пучків хвилястих колагенових волокон та веретеноподібних фібробластів між ними. На окремих ділянках були наявні залишкові явища нейтрофільної реакції тканин. При цьому, дещо посилювалася макрофагальна інфільтрація, в порівнянні з попереднім терміном дослідження.

Через 30 діб після операції навколо імплантованих зразків ПУС також, як і на попередньому терміні дослідження, спостерігалася тонка і зріла сполучнотканинна капсула. На окремих ділянках внутрішній шар капсули характеризувався наявністю яскраво вираженої круглоклітинної інфільтрації (рис. 2, а), насамперед макрофагальної. Кількість макрофагів суттєво зростала, в порівнянні з попереднім терміном дослідження, що можна пояснити підвищенням їх фагоцитарної активності. На даному терміні дослідження спостерігалося збільшення товщини капсули за рахунок проліферації фібробластичних елементів та активного синтезу ними колагенових волокон. Навколо імплантованих зразків

ПУС з циклосерином на 30 добу після операції спостерігалася також тонка сполучнотканинна капсула, клітинний склад якої відрізнявся по всій своїй протяжності. У більшій мірі капсула була представлена пучками хвилястих колагенових волокон та веретеноподібними фібробластами між ними. На окремих ділянках дещо посилювалася круглоклітинна інфільтрація, в порівнянні з попереднім терміном дослідження. Це могло бути, ймовірно, результатом часткової деструкції імплантаційного матеріалу та активного проростання тяжів молодої сполучної тканини вглиб полімерного матеріалу (рис. 2, б).



а) капсула навколо ПУС



б) капсула навколо ПУС з циклосерином

Забарвлення гематоксиліном і еозином. Збільшення ×200

Рисунок 2. Сполучнотканинні капсули навколо імплантованих зразків на 7 добу експерименту.

Таким чином, клітинні реакції тканин експериментальних тварин на імплантацію полімерних зразків на основі ПУС та ПУС з циклосерином були типовими та характерними для реакцій асептичного запалення в місці розміщення імплантату. Вже на ранніх термінах дослідження спостерігалося формування і дозрівання сполучнотканинних капсул, що відмежовували чужорідний для організму матеріал. Склад капсул був представлений, в основному, веретеноподібними фібробластами, розташованих в товщі пучків хвилястих колагенових волокон, що активно синтезували колаген та інші компоненти екстрацелюлярного матриксу. При цьому клітини запального ряду мали високу інтенсивність лише на початку експерименту (до 7 доби), а потім їх кількість поступово зменшувалася. Реакція моноцитів та макрофагів на імплантацію полімерних зразків була, в основному, мінімальною впродовж всього експерименту, а посилення їх фагоцитарної активності відмічалося при ознаках деструкції полімерного зразка ПУС з циклосерином на 30 діб після операції. Можна припустити, що циклосерин у складі полімерного матеріалу приводив до прискорення процесу деструкції полімеру під дією внутрішнього середовища організму. Це сприяло активному проростанню тяжів молодої сполучної тканини вглиб імплантату та початку процесу його поступового заміщення природними тканинами.

Загальний ступінь біосумісності досліджених полімерних матеріалів на основі ПУС є досить високим з ознаками нормалізації клітинних реакцій навколо імплантованих полімерних зразків вже на ранніх термінах дослідження. При цьому навколо полімерних зразків ПУС з циклосерином спостерігалося незначні за інтенсивністю клітинні реакції в місці розміщення імплантату протягом всього терміну експерименту з одночасним формуванням більш зрілої та тонкої сполучнотканинної капсули, ніж навколо імплантованого зразка ПУС без циклосерину. Досліджені полімерні матеріали при подальших дослідженнях можуть розглядатися як потенційні імплантаційні матеріали для медичного застосування.

1. Треушников В.М., Викторова Е.А. Основы создания биосовместимых и биостойких полимерных имплантатов (обзор). - Современные технологии в медицине. – 2015, Т.7. – №3. – С.149-171.
2. Биосовместимость. Под ред. В.И. Севастьянова. – 1999. – 368 с.
3. Рожнова Р.А., Карпенко О.С., Руденчик Т.В. та ін. Розробка плівкових матеріалів з декаметоксином на основі поліуретансечовин, які містять у своїй структурі фрагменти кополімеру N-вінілпіролідону з віниловим спиртом // Наукові записки НаУКМа. – 2016. – Т. 183. – С. 54-59.
4. European convention for the protection of vertebrate animals used for experimental and other scientific purposes. – Council of Europe, Strasbourg, 1986. – 53 p.
5. Саркисов Д.С., Петрова Ю.Л. Микроскопическая техника. – М.: Медицина, 1996. – 542с.

РАДИАЦИОННЫЙ СИНТЕЗ ТЕЛОМЕРОВ ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА С КОНЦЕВЫМИ ГИДРОКСИЛЬНЫМИ И АМИНОГРУППАМИ И ПЕРСПЕКТИВЫ ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ

П.П. Кущ, Г.А. Кичигина, Д.П. Кирюхин

ФГБУН Институт проблем химической физики РАН
Проспект ак. Семенова, д.1, 142432, Московская обл., Черноголовка
kpp@icp.ac.ru

В результате радиационно-инициированной теломеризации тетрафторэтилена (ТФЭ) в ряде растворителей образуются растворы низкомолекулярных полимеров (теломеров) $R_1(C_2F_4)nR_2$. Концевые функциональные группы R_1 и R_2, состоящие из фрагментов молекул растворителей (телогенов), в которых проводится синтез, оказывают влияние на свойства полученных теломеров при их практическом применении, в частности, при создании углепластиков на основе эпоксидной смолы и функционализированных углеродных наночастиц, фторполимерных композитов, получении гидрофобных покрытий на полиэфирные и стеклоткани, металлические поверхности и др. [1-3]. Наличие реакционно-способных гидроксильных и аминогрупп в составе теломера позволит повысить эффективность их использования за счет улучшения адгезии теломерного покрытия к подложке и образования химических связей с матрицей фторсодержащих композитных материалов.

Для получения теломеров с активными гидроксильными и аминогруппами синтез теломеров можно проводить в спиртах или алифатических аминах, но теломеризация в таких растворителях малоэффективна, образующиеся теломеры имеют малую длину цепи (n~ 1-5) и могут применяться только как промежуточные соединения при синтезе фторорганики, поэтому необходимо искать другие варианты. Радиационная теломеризация ТФЭ во фторированных спиртах и фреонах протекает с высокими скоростями, но образующиеся теломеры имеют длину цепи n~ 100-300, что не всегда позволяет использовать их в практических целях. Теломеры ТФЭ с регулируемой длиной цепи и спиртовыми концевыми группами были получены ранее при использовании в качестве телогена трифторэтанола с добавками этанола. Применение дорогостоящего фторированного спирта не всегда оправдано, целесообразнее использовать для таких синтезов фреоны. Добавляя во фреоны небольшие количества других растворителей, которые выполняют роль дополнительных передатчиков цепи, можно получить теломеры ТФЭ с гидроксильными и амино концевыми группами и регулируемой длиной цепи.

В данной работе для получения таких теломеров ТФЭ в качестве основного телогена использован фреон 113, а в качестве дополнительных передатчиков цепи – этанол и аммиак. Синтез теломеров ТФЭ проводился при комнатной температуре на УНУ «Гамматок-100» под действием гамма-излучения (Co^{60}).

В процессе облучения растворов ТФЭ в различных растворителях при 290 К в системе образуются активные центры, которые инициируют реакцию полимеризации, приводящую к образованию теломеров ТФЭ. В качестве растворителей использованы фреон 113 и смеси фреон 113 + аммиак, фреон 113 + этанол, концентрация ТФЭ ~1.0 моль/л, менялся состав растворителя. Исследование кинетики процесса теломеризации ТФЭ в этих телогенах проводилось методом кинетической калориметрии при комнатной температуре в поле γ-излучения. Максимальная скорость реакции наблюдается для чистого фреона 113. Существенное снижение скорости тепловыделения происходит в смесях растворителей. Различны не только скорости реакции, но и гравиметрический выход теломеров. Выход теломеров (таблица) в чистом фреоне 113 достигает 103 % при дозе облучения ~ 1.8 кГр. При той же дозе облучения в смесях фреон + этанол и фреон + аммиак выход теломеров падает с увеличением концентрации этанола и аммиака. Причем, очевидно, что аммиак оказывает меньшее влияние на скорость процесса и скорость накопления теломера.

Полученные теломеры представляют собой коллоидные растворы различной вязкости, которые разбавляются растворителем до необходимой концентрации, что позволяет применять обычные жидкофазные технологии.

В качестве концевых групп в состав образующихся теломеров входят гидроксильные и аминогруппы. Об этом свидетельствуют результаты элементного анализа на содержание хлора и азота (таблица) и изучение ИК-спектров поглощения.

Выход теломеров и содержание хлора и азота в образцах с телогенами различного состава

№ п/п	Телоген	Выход теломера,%	Содержание Cl, %	Содержание N, %
1	Фреон113	103	0.23	
2	Фреон 113 + 0.7 моль/л C_2H_5OH	100	2.88	
3	Фреон 113 + 0.92 моль/л C_2H_5OH	75	3.49	
4	Фреон 113 + 1.74 моль/л C_2H_5OH	67	2.59	
5	Фреон 113 + 0.06 моль/л NH_3	102	0.47	
6	Фреон 113 + 0.18 моль/л NH_3	97	0.57	0.31
7	Фреон 113 + 0.28 моль/л NH_3	80	1.04	0.43
8	Фреон 113 + 0.46 моль/л NH_3	74	1.4	0.66

По результатам элементного анализа на содержание азота была оценена средняя длина цепи полученных теломеров с концевыми аминогруппами. Длина цепи этих теломеров составляет ~ 45 (№ 6), 32 (№ 7) и 20 (№ 8) звеньев ТФЭ. Оценить длину цепи теломера по содержанию хлора более проблематично, поскольку наиболее вероятно, что концевой группой будет либо $C_2F_3Cl_2$, либо Cl. Предполагая, что концевой группой теломеров (№ 2–4) является Cl, длина цепи составляет n ~ 10–15, для концевой группы $C_2F_3Cl_2$ n ~ 20–30 звеньев ТФЭ. Длина цепи теломеров в чистом фреоне 113 составляет ~ 150-300, в зависимости от концентрации ТФЭ.

Выводы о существенном уменьшении длины цепи теломеров, полученных во фреоне с добавками этанола и аммиака, подтверждаются результатами термогравиметрического анализа. Чем выше концентрация этанола или аммиака, тем ниже длина цепи теломера и его термостабильность. Так, для образцов с добавками этанола 0.16 и 0.33 моль/л температуры, при которых начинается потеря массы, составляют 140 и 100°С, а потеря массы при 300°С – 15 и 38 %, соответственно. Потеря массы образцов с добавками аммиака 0.4, и 0.18 моль/л начинается при более высоких температурах – 190 и 210 °С. При 350 °С потери массы составляют 8 и 4%, что свидетельствует об образовании более длинноцепочечных теломеров во фреоне 113 + аммиак. Потеря массы образцов, полученных в чистом фреоне 113, начинается при температуре выше 400°С.

Изучение спектров ИК-поглощения позволило получить информацию не только о молекулярной структуре теломеров, но и сделать качественные выводы о длине цепи продукта, оценив относительную интенсивность полос поглощения концевых групп и колебаний связей C–F тетрафторэтиленовой цепи. На рис. 1 приведены спектры теломеров, полученных в чистом фреоне и смесях телогенов.

Аналогичная картина наблюдается при введении аммиака в реакционную смесь. Образуются теломеры с концевыми группами, в состав которых, помимо фреоновых, входят аминогруппы, о чем свидетельствует появление характерных полос поглощения в областях 1300–1700 и 3000–3500 см$^{-1}$. Валентные колебания связи N–H аминогруппы наблюдаются в области 3200–3400 см$^{-1}$, а деформационные колебания регистрируются в области 1650 см$^{-1}$. Высокая относительная интенсивность

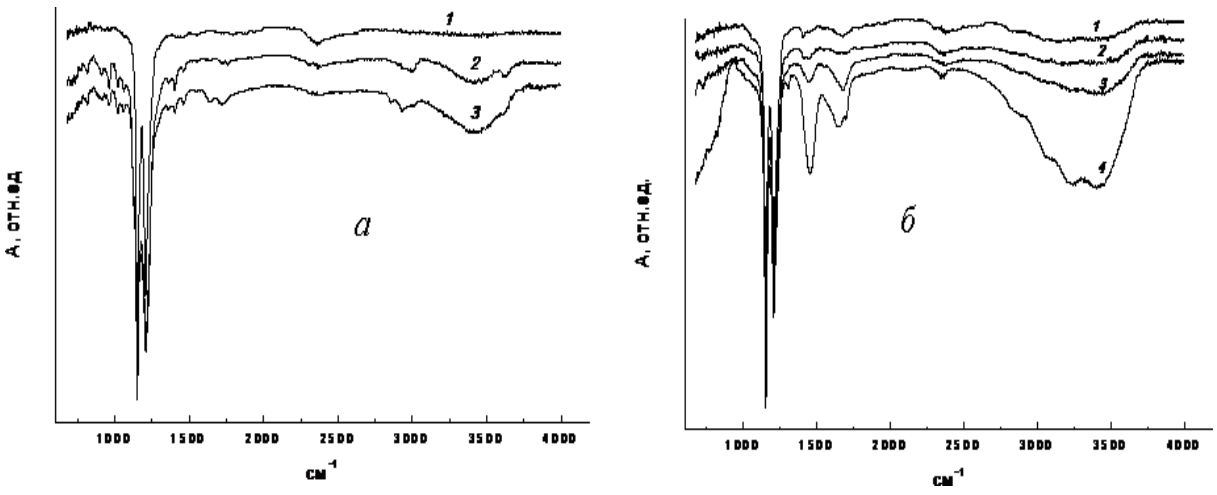


Рис. 1 ИК-спектры поглощения теломеров ТФЭ, полученных в различных телогенах. (*а*): фреон113 (*1*), фреон 113 + этанол с концентрацией C_2H_5OH 0.92 (*2*), 1.74 (*3*) моль/л. (б): фреон 113 + аммиак с концентрацией NH_3 0.06 (*1*), 0.18 (*2*), 0.28 (*3*), 0.46 моль/л (*4*).

полос поглощения связей N–H (рис. 1 *б*) по сравнению с интенсивностью полос C–F (1100–1200 $см^{-1}$) позволяет сделать вывод о большом количестве концевых аминогрупп, т.е. об относительно малой длине цепи образующихся теломеров.

Анализ полученных результатов позволяет сделать следующие выводы:

1. Для получения теломеров ТФЭ с активными функциональными гидроксильными и аминогруппами необходимо проводить радиационный синтез в реакционно-способном телогене (фреоне 113, фреоне 114В2), вводя в него небольшие количества этанола и аммиака. Наличие реакционно-способных гидроксильных и аминогрупп в составе теломера позволит повысить эффективность их использования за счет улучшения адгезии теломерного покрытия к подложке и образования химических связей с матрицей фторсодержащих композитных материалов, в частности, эпоксидными смолами при получении углепластиков.

2. Результаты элементного и термогравиметрического анализов, ИК-спектроскопии свидетельствуют о том, что, изменяя концентрацию этанола или аммиака можно регулировать длину цепи теломера и получать продукт с требуемой длиной цепи и термостабильностью для практического применения.

3. Использование растворов теломеров ТФЭ перспективно, поскольку позволяет применять традиционные жидкофазные технологии, в отличие от тефлона, основным недостатком которого является его нерастворимость, обусловленная высокой молекулярной массой.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы фундаментальных исследований Президиума РАН №32 «Наноструктуры: физика, химия, биология, основы технологий». Исследования проводились с использованием УНУ «Гамматок-100» ИПХФ РАН.

1. *Ameduri B., Boutevin B.* // Well_Architectured Fluoropolymers: Synthesis, Properties and
2. Applications. Amsterdam; Boston; Heidelberg; London; New York: Elsevier. 2004. 498 p.
3. *D.P. Kiryukhin D.P., Kichigina G.A., Bouznik V.M.* // Polymer Science, Ser. A. 2013. V. 55. No. 11. P. 631–642
4. *Kichigina G.A., Kushch P.P., Kiryukhin D.P. et al.* // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2016. Vol. 50. No. 4. P. 518–524.

ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ РІЗНИХ ФАКТОРІВ НА ПЕРКОЛЯЦІЙНУ ПОВЕДІНКУ СИСТЕМ НА ОСНОВІ ОЛІГОТЕРІВ ТА ВНТ

Е.А. Лисенков[1], В.В. Клепко[2]

[1]Миколаївський національний університет ім. В.О.Сухомлинського
вул. Нікольська 24, 54030, Миколаїв, Україна
ealysenkov@ukr.net
[2]Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
Харківське шосе, 48, 02160, Київ, Україна
klepko_vv@ukr.net

В останні роки спостерігається значний прогрес у різних галузях промисловості, що пов'язаний з використанням нових полімерних матеріалів з покращеними функціональними характеристиками. Такі композити створюються завдяки поєднанню двох типів матеріалів: полімеру, який володіє гарною гнучкістю, еластичністю, легкістю переробки тощо та неорганічного нанонаповнювача, який має високу міцність, електро- та теплопровідність. Вуглецеві нанотрубки (ВНТ) є найбільш перспективними наповнювачами для полімерних композитів завдяки своїм унікальним властивостям [1]. Однак, ВНТ здатні до утворення агрегатів, завдяки потужним ван-дер-ваальсівським силам притягання, що обмежує їх використання [2]. Для вирішення цієї проблеми, використовують різні підходи для подолання агрегації, які базуються на впливі різних факторів на просторовий розподіл ВНТ у матриці. Однак, на сьогодні, обмежено досліджено вплив різних факторів, як зовнішніх, наприклад, тиску, температури, електромагнітних полів тощо, так і внутрішніх – типу полімерної матриці, форми, розмірів, аспектного відношення, розподілу частинок наповнювача на агрегацію наповнювача, перколяційну поведінку та фізичні властивості нанокомпозитів. Досконале вивчення цих механізмів дозволить удосконалити технології створення матеріалів із регульованими властивостями.

У даній роботі досліджено вплив як зовнішніх, так і внутрішніх факторів на перколяційну поведінку систем на основі олігоетерів та ВНТ.

Встановлено, що електричні властивості та перколяційна поведінка нанонаповнених систем на основі олігоетерів залежать від температури. Підвищення температури приводить до зростання порогу перколяції. Для досліджуваних систем спостерігається від'ємний температурний коефіцієнт електроопору, який, можливо, пов'язаний з „реагрегацією" нанотрубок при нагріванні, або зі значним вкладом йонної провідності. Показано, що енергія активації системи проявляє екстремальну поведінку. Її мінімальне значення спостерігається при концентрації нанотрубок, яка рівна порогу перколяції, коли поверхня контакту полімер-ВНТ у системі є максимально [3].

Значний вплив на електропровідність та перколяційну поведінку нанонаповнених систем на основі олігоетерів має зовнішній тиск. Показано, що зі збільшенням тиску електропровідність досліджуваних систем проявляє екстремальну поведінку. Запропонована схема яка пояснює екстремальну зміну електропровідності зі зростанням тиску. Виявлено, що значення порогу перколяції оберненопропорційні до величини прикладеного тиску і зі збільшенням тиску до 150 МПа зменшуються з 0,3 % до 0,14 %. Значення критичного індексу *t*, визначене у інтервалі концентрацій поблизу порога перколяції, майже не змінюється з тиском та становить 1,6. Запропоновано емпіричний закон, який із високою точністю описує залежність порогу перколяції від тиску [4].

Встановлено, що введенням шаруватих нанонаповнювачів у систему олігоетер-ВНТ можна суттєво впливати на її перколяційні характеристики. Показано, що при введенні в систему органомодифікованого монтморилоніту, який повністю не ексфоліює, спостерігається „розпушування" кластерів, але значного покращення властивостей системи не відбувається. Встановлено, що з введенням до складу системи олігоетеру органомодифікованого лапоніту (ОЛП), значення порогу перколяції зміщується в область нижчих концентрацій з 0,5 % до 0,22 %. Такий ефект пов'язаний зі зміною ступеня розподілу нантрубок по об'єму полімерної матриці. При введені у матеріал, наночастинки ОЛП починають взаємодіяти із поверхнею нанотрубок та притягуються до неї. У результаті цього відбувається часткове покриття поверхні нанотрубок пластинками ОЛП. При такому ступені покриття залишається ймовірність для утворення прямих контактів між ВНТ [5].

Виявлено, що введення неорганічної солі у систем у олігоетер-ВНТ збільшує загальний рівень електропровідності системи, проте майже не впливає на значення порогу

перколяції. На перколяційних кривих систем олігоетер-$LiClO_4$-ВНТ спостерігається два перколяційні переходи, один з яких пов'язаний з перколяціїю сольватних шарів навколо ВНТ, а другий – з перколяцією безпосередньо ВНТ. Застосовуючи комбіновану модель електропровідності вдалося розділити внески від різних перколяційних процесів та з високою точністю описати елеткропровідність систем олігоетер-сіль-ВНТ [6].

Електричне поле суттєво впливає на структуру та перколяційну поведінку нанонаповнених полімерних систем. Показано, що електричне поле впливає на поведінку ВНТ, диспергованих у полімерній матриці, яка перебуває у рідкому стані. Зроблено припущення, що при накладанні ПЕП здійснюються три основні типи переміщення нанотрубок. Протягом часу формування зразків відбувається орієнтація нанотрубок шляхом їх поляризації, обертання й утворення ланцюжків із заряджених ВНТ. Виявлено, що при формуванні нанонаповнених систем у ПЕП учетверо знижується поріг перколяції. Цей факт дає змогу використовувати даний метод орієнтації ВНТ при виробництві електропровідних полімерних нанокомпозитів зі зниженим порогом перколяції [7].

Встановлено, що поріг перколяції систем олігоетер-ВНТ зростає зі збільшенням аспектного відношення нанотрубок. Використовуючи теоретичну модель, були розраховані два параметри дисперсності ВНТ: щільність упаковки ВНТ у агломераті та частку ВНТ, які перебувають у агрегованому стані. Значення цих параметрів указують на те, що переважна більшість ВНТ у нанокомпозиті перебуває у вигляді агрегатів, а самі агрегати є досить розпушеними. Кількість та щільність агрегатів підтверджується мікрофотографіями нанокомпозитних систем при різних концентраціях нанотрубок [8].

Електричні властивості та перколяційна поведінка систем олігоетер-ВНТ значною мірою визначаються режимами змішування наповнювача і матриці. Встановлено що зі збільшенням часу ультразвукового диспергування значення порогів перколяції зростають, що пов'язано із руйнуванням ВНТ. Використання механічного змішування для виготовлення систем олігоетер-ВНТ приводить до високого значення порогу перколяції через наявність значної кількості нанотрубок у агрегованому стані [9].

На перколяційні характеристики систем олігоетер-ВНТ також впливають кінцеві групи олігоетера. Показано, що полярні групи в складі ВНТ (гідроксильні, лактонні, карбоксильні) можуть вступати в диполь-дипольні взаємодії з олігоетером, а також здатні до формування сильних водневих зв'язків як з основним ланцюгом, так і з його кінцевими гідроксильними групами, що сприяє адсорбції олігомеру на поверхні ВНТ. В той же самий час блокування гідроксильних груп ПЕГ ацилюванням виключає можливість їх участі в утворенні водневих зв'язків з функціональними групами ВНТ, що, як наслідок їх високої концентрації, значно послаблює міжфазну взаємодію олігомери – ВНТ. Виявлено, що використання заміна гідроксильних кінцевих груп у олігоетері на ацетатні приводить до зростання порогу перколяції електропровідності нанокомпозитних систем з 0,47 % до 0,6 %. Показано, що близькі значення індексу *t* та відмінність у значеннях індексу s вказують на те, що взаємодія кінцевих груп олігоетеру з ВНТ хоч і сприяє формуванню більш розпушених кластерів, однак не впливає на процес їх об'єднання у перколяційних кластер [10].

Таким чином, результати експериментальних досліджень впливу різних факторів на перколяційну поведінку систем олігоетер-ВНТ показали, що більшість цих факторів приводять до значного зниження порогу перколяції. Дані дослідження створюють підґрунтя для розробки нових нанокомпозитних матеріалів із поліпшеними функціональними характеристиками.

1. *Yu A., Hu H.* // Compos. Sci. Technol. – 2006. – **66.** – P. 1190-1197.
2. *Zhang J., Mine M., Zhu D., Matsuo M.* // Carbon. – 2009. – P. 1311-1320.
3. *Лисенков Е.А., Клепко В.В., Яковлев Ю.В.* // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. – 2014. – Т. 12, № 3. – С. 495–508.
4. *Lysenkov E.A., Klepko V.V.* // Ukrainian Journal of Physics. – 2016. – V. 61, № 8. – P. 747–752.
5. *Lysenkov E.A., Lebovka N.I., Yakovlev Y.V., Klepko V.V., Pivovarova N.S.* // Composites Science and Technology. – 2012. – V. 72., №10. – P. 1191–1195.
6. *Lysenkov E.A., Klepko V.V., Yakovlev Yu.V.* // Surface Engineering and Applied Electrochemistry. –2016. – V. 52, № 2. – P. 186–192.
7. *Lysenkov E.A., Klepko V.V., Golovanets V.M., Demchenko V.L.* // Ukrainian Journal of Physics. – 2014. – V. 59, №9. – P. 906–914.
9. *Lysenkov E.A., Klepko V.V., Lysenkova I.P.* // Journal of Physical Studies. – 2017. – V. 21, № 4. – P. 4701-1–4701-6.
10. *Яковлев Ю.В., Клепко В.В., Лисенков Е.А.* // Полімерний журнал. – 2014. – Т. 36, № 1. – С. 53–56.
11. *Лисенков Е.А., Стрюцький О.В., Бохван С.І., Клепко В.В.* // Полімерний журнал. – 2017. – Т. 39. № 2. – С. 75–82.

ПОЛІУРЕТАНОВІ КОМПОЗИТИ З НАНОЧАСТОЧКАМИ НІКЕЛЮ ДЛЯ ЕКРАНУВАННЯ ВІД ЕЛЕКТРОМАГНІТНОГО ВИПРОМІНЮВАННЯ

Є.В. Лобко[1], Ю.В. Яковлев[2], В.В. Клепко[1]

[1]Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
Харківське шосе, 48, 02160, Київ, Україна
lobko_zhenia@i.ua
[2]Charles University in Prague
V Holešovičkách, 2, 180 00, Prague 8, Czech Republic

На сьогоднішній день розробка матеріалів, здатних ефективно екранувати від електромагнітного випромінювання (ЕМВ) є актуальним завданням. Також дані матеріали повинні бути легкими, механічно міцними, мати достатню адгезію до поверхонь, формувати тонкі плівки тощо.

У даній роботі запропоновано створювати композити на основі сітчастих поліуретанів (СПУ) з електропровідними багатошаровими вуглецевими нанотрубками (ВНТ) та магнітними наночастинками нікелю.

Для встановлення таких електродинамічних властивостей матеріалів як поглинання, пропускання та відбиття електромагнітного випромінювання ЕМВ ці параметри визначали в частотному діапазоні 26-37 ГГц (Ка-смуга) в хвилеводі мережевого аналізатора.

Вимірювання показали, що введення в СПУ одночасно і вуглецевих нанотрубок, і наночастинок нікелю значно ефективніше знижує пропускання ЕМВ матеріалом. Так, при введенні 10 %ВНТ та 30 %нікелю в СПУ пропускання ЕМВ зразком знижується до мінус 36 дБ, тобто більше, ніж в 5000 разів, порівняно з іншими системами.

У таблиці наведені значення розрахованих коефіцієнтів пропускання (Т), поглинання (А) та відбиття (R) ЕМВ для досліджуваних СПУ композитів при 27 ГГц.

З таблиці видно, що в той час як для СПУ-0 коефіцієнт пропускання становить 0,7 частин, введення нанонікелю збільшує його до 0,81 частини. Проте, введення електропровідних ВНТ, в тому числі і з нанонікелем суттєво знижує Т, за рахунок як відбиття, так і поглинання ЕМВ матеріалами.

Таблиця

Значення коефіцієнтів пропускання, поглинання та відбиття ЕМВ для досліджуваних СПУ композитів

№	Система	T	A	R
1	СПУ-0	0,7	0,1	0,2
2	СПУ-10 % Ni	0,81	0,06	0,13
3	СПУ-10 % ВНТ	0,03	0,5	0,47
4	СПУ-10 % Ni-10 % ВНТ	0,03	0,48	0,49
5	СПУ-30 % Ni – 10 % ВНТ	0,02	0,62	0,36

Варто наголосити, що така комбінація електропровідних і магнітних наповнювачів, де перший відповідає за відбиття, а другий за поглинання ЕМВ композитами, відповідно, дає можливість ефективно контролювати електродинамічні властивості матеріалів. Так, наприклад, зі збільшенням кількості Ni від 10 % до 30 % при однаковому вмісті ВНТ (10 %) R зменшується від 0,49 до 0,36. При цьому А зростає від 0,48 до 0,62, за рахунок вкладу саме магнітного наповнювача.

Для досліджуваних систем значення електропровідності при постійному струмі (σ_{DC}) становлять від $7{,}2\cdot10^{-12}$ См/см (для СПУ-10%Ni) (для неелектропровідних систем) до $4{,}5\cdot10^{-3}$ См/см (для електропровідних зразків з нанотрубками). Як і слід було очікувати, є пряма кореляція між рівнем провідності систем і відбиттям ЕВМ матеріалами. Міцність на розрив (δ) матеріалів зростає від 4,3 МПа до 15 МПа.

Отримані системи є перспективними для створення на їх основі матеріалів з покращеними механічними характеристиками, що здатні екранувати від ЕМВ. Варто зазначити, що в даному випадку захист від ЕМВ реалізується не лише за рахунок відбиття випромінювання, а й завдяки суттєвому поглинанню його матеріалами.

ДИСПЕРСІЙНІ СЕРЕДОВИЩА ДЛЯ МЕХАНІЧНОЇ ОБРОБКИ МЕТАЛІВ НА ОСНОВІ ВОДНИХ БІНАРНИХ КОМПОЗИЦІЙ ПЕГ-АМІНОВМІСНИЙ ГЛІЦЕРОФОСФАТИД

П.М. Логвиненко, В.В. Бойко, Л.О. Карсим, Г.Є. Глієва, С.В. Рябов

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
Харківське шосе, 48, 02160, Київ, Україна
petmol@ukr.net

Насьогодні спостерігається наростаючий потік публікацій по синтезу та застосуванню ПАР та присадок на основі природновідновлюваної сировини, які успішно витісняють в багатьох галузях промисловості продукти нафтохімічного походження. Завдяки тому, що отримані продукти досить успішно модифікуються сполуками сірки та фосфору асортимент та область застосування їх стрімко розширюється, наприклад, в технології металообробки та нафто-газовидобуванні.

В роботі [1] досліджені диспергуючі властивості водних емульсій оксиетильованої ріпакової олії (Ріпокс-6), оксиетильованого фосфатидного концентрату (Кофокс-2) та їх композицій з ПЕГ при абразивній обробці сплавів заліза, міді та алюмінію. Враховуючи, що процес оксиетилювання в промислових умовах вимагає дорогого оксиду етилену та високотехнологічного обладнання, нами розроблена технологія модифікації продуктів рослинного походження, наприклад, Кофосу (КФ) шляхом його амінолізу аміноспиртами, в результаті чого був отриманий аміновмісний гліцерофосфатид. Модифікований Кофос отримав назву амінофосфатидний концентрат (АФК) та являє собою в'язку рідину коричневого кольору, яка, як і Кофос, легко утворює стійкі емульсії у воді. Це визначає науковий та практичний інтерес до проведення дослідження поверхнево-активних, реологічних та диспергуючих властивостей водних емульсій АФК та бінарних композицій ПЕГ-АФК при абразивній обробці сплавів міді та алюмінію, які широко використовуються в приладобудуванні, авіаційній та суднобудівній галузях промисловості.

Видозміненим методом пластинки Вільгельмі проведені дослідження поверхневого натягу (γ) водних емульсій КФ, АФК та водних бінарних композицій (ВБК) ПЕГ-КФ і ПЕГ-АФК. Згідно з отриманими результатами, на ізотермах поверхневого натягу водних емульсій КФ та АФК спостерігаються точки злому в області концентрацій 0,003 – 0,004 % ваг., що дозволяє віднести їх до класичних ПАР. Порівняльний аналіз ізотерм ВБК ПЕГ-КФ показує, що в області низьких концентрацій ПАР присутність у воді молекул ПЕГ суттєво впливає на значення γ, що можна пояснити утворенням інтермолекулярних комплексів (ІМК) ПЕГ-КФ. Зміна концентраційних залежностей значень γ водних ВБК ПЕГ-КФ при підвищені концентрації КФ свідчить про поступову перебудову форми міцел та вплив на них молекулярної маси (Мм) ПЕГ.

Характер ізотерм поверхневого натягу емульсії АФК у водних розчинах ПЕГ мало залежить від Мм олігомерів, оскільки вони практично співпадають і мають досить близькі точки злому, які лежать в діапазоні 0,003 – 0,004% ваг., що практично співпадає з ККМ самого АФК. Це свідчить про утворення досить міцних ІМК ПЕГ-АФК, стереохімія яких практично не змінюється при збільшенні Мм олігомерів, молекули яких можуть утворювати комплекси через ефірний кисень з координаційно-ненасиченими атомами азоту однієї з функціональних груп АФК.

Проведені дослідження реологічних властивостей водних емульсій ПАР та ВБК ПЕГ-ПАР в широкому діапазоні концентрацій компонентів, Мм ПЕГ та швидкості зсуву (Dr). Встановлено, що малі добавки КФ та АФК суттєво впливають на характер кривих динамічної в'язкості ВБК ПЕГ-КФ та ПЕГ-АФК: при Dr більше 450 $с^{-1}$ вони виходять на плато, що дозволяє віднести їх течію близькою до ньютонівської.

Відомо, що максимальна диспергуюча дія технологічного середовища (ТС) для механічної обробки металів реалізується при оптимальному співвідношенні змочуючих і проникаючих властивостей, які визначаються поверхневим натягом і в'язкістю. Отримані результати тензіометричних та реологічних досліджень ВБК ПЕГ-АФК дали можливість обґрунтовано визначити оптимальний склад ТС, що підтверджують результати дослідження їх диспергуючих властивостей при абразивній обробці сплавів міді та алюмінію.

1. П.Н.Логвиненко, С.В.Рябов, Л.О.Карсим, Г.Е.Глиевая. Дисперсионные среды для абразивной обработки металлов на основе водных бинарных композиций ПЭГ – неионные ПАВ // Трение и износ. – 2015 (36), №2. – С. 189 – 195.

СИНТЕЗ ПОЛІУРЕТАНІВ З ІЗОЦІАНУРАТНИМИ ВУЗЛАМИ РОЗГАЛУЖЕННЯ НАПОВНЕНИХ ДОКСОРУБІЦИНОМ. ДОСЛІДЖЕННЯ ЇХ СТРУКТУРИ ТА ВЛАСТИВОСТЕЙ

С.А. Лукашевич, Р.А. Рожнова, Н.А. Галатенко, Г.А. Козлова

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
Харківське шосе, 48, 02160, Київ, Україна
lsa2000new@gmail.net

Збільшення кількості хворих з онкологічними ураженнями м'яких та кісткових тканин потребує розробки нових біологічно активних полімерних матеріалів пролонгованої дії, які можуть бути використані як імплантати з місцевою протипухлинною активністю. Використання таких матеріалів буде сприяти зменшенню хіміотерапевтичного впливу цитостатиків на весь організм хворої людини за рахунок місцевого хіміотерапевтичного пролонгованого впливу на патологічні клітини в місці видаленої патології [1-3].

Сучасні напрями розробки нових полімерних матеріалів передбачають модифікацію відомих полімерів наповнювачами та модифікаторами різної природи. В результаті отримують нові матеріали з комплексом необхідних заданих властивостей. Завдяки різної просторової будови, яка зумовлює кінцеві експлуатаційні властивості, здатності до біодеградації та біосумісності, поліуретани є одними з найбільш застосовуваних матеріалів в медицині [1-3].

Вибір полімерних матриць на основі поліуретанів (ПУ) для створення біологічно активних матеріалів обумовлено біосумісністю поліуретанової складової, за рахунок близькості будови уретанової групи з пептидною групою білків (амідний зв'язок). Відомо ряд ПУ матеріалів для виготовлення імплантатів тривалого використання. Також на основі цих матриць можна розробити біологічно активні матеріали, які здатні пролонговано вивільняти лікарські речовини і чинити лікувальну дію в місці імплантації [3, 4].

Для оптимізації використання поліуретанів, покращення їх фізико-механічних властивостей, підвищення біосумісності та надання біологічної активності використовують методи структурної та хімічної модифікації полімерної матриці шляхом ведення до її структури та складу різних модифікаторів. Одними з таких речовин можуть бути біологічно активні матеріали та лікарські речовини з широким спектром дії. Як лікарська речовина для іммобілізації на поліуретановому носії може бути використаний доксорубіцин - протипухлинний антибіотик антрациклінового ряду, який вже більше 30 років використовують при лікуванні як гематологічних онкологічних захворювань, так і інших пухлин різної локалізації [4-6].

Іммобілізація доксорубіцину на полімерному носії дозволить отримати новий біологічно активний матеріал здатний пролонговано вивільняти зазначену лікарську речовину (ЛР) в місце патологічного ушкодження. Кількість вивільненого лікарського препарату може регулюватися будовою полімеру, що дає змогу в подальшому називати такі матеріали біологічно активні полімерами з контрольованим вивільненням лікарського препарату [1, 4, 7].

Метою роботи є синтез поліуретанів з ізоціануратними вузлами розгалуження та розробка біологічно активних композиційних матеріалів з доксорубіцином на їх основі, дослідження структури та властивостей.

Варіюванням вмісту компонентів в синтезованому матеріалі можна змінювати його кінцеві властивості [1, 5].

Композиційні матеріали отримували в 2 стадії. На першій стадії отримували поліуретанову матрицю на основі поліоксипропіленгліколю (ПОПГ), 2,4;2,6-толуїлендиізоціанату (ТДІ 80/20) та 2,4,6-триізоціанат(трисгексаметилен)ізоціанурату (Tolonate™ HDT-90) при варіюванні мольного співвідношення ТДІ 80/20 до HDT-90. Синтез проводили в хлороформі за температури (50±5)°С протягом 4 год. Вміст вільних NCO-груп визначали титриметрично та методом ІЧ-спектроскопії (ν_{NCO} 2240-2275 $см^{-1}$). На другій стадії при повній конверсії вільних NCO-груп полімерної основи вводили доксорубіцин як наповнювач в кількості 0,5 мас. %.

За даними ІЧ-спектроскопії було встановлено, що при варіюванні ТДІ 80/20 до HDT-90 при синтезі відбуваються певні зміни в структурі полімеру, на що вказують зміни смуг 3295 $см^{-1}$ і 2970 $см^{-1}$ валентних коливань зв'язаних та вільних NH– і OH– груп (рис.1).

Кількість вільних та зв'язаних NH–груп в блоках визначає фізико-механічні властивості матеріалу. Спостерігається розширення смуги валентних коливань зв'язаних NH– і OH– груп при 3295 $см^{-1}$ в область менших частот, що свідчить про появу більш зв'язаних водневим зв'язком амідних і гідроксильних груп.

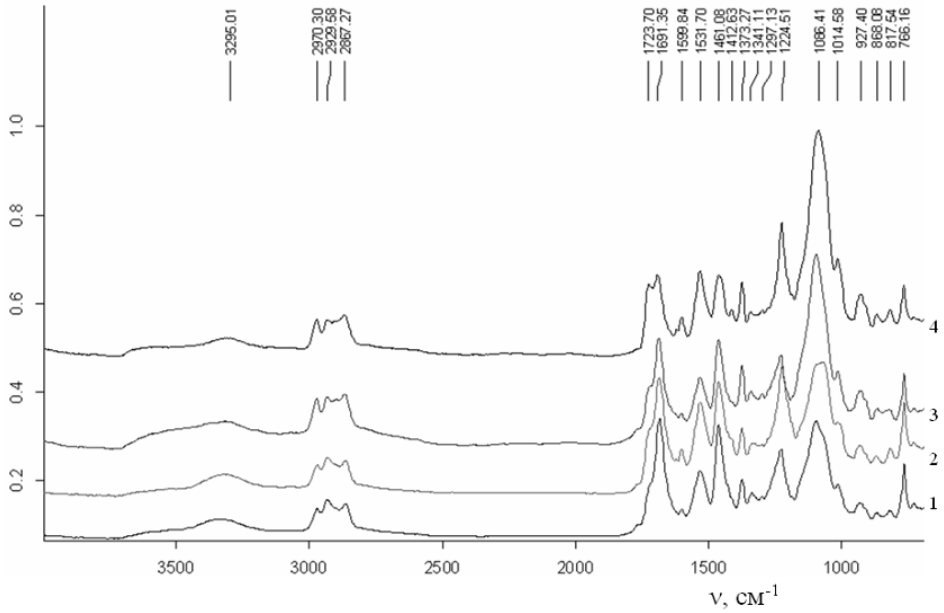


Рис. 1. ІЧ-спектри зразків поліуретанів: ПУ+доксорубіцин (контроль); 2 – ПУ+HDT-90(0,5) +доксорубіцин; 3 – ПУ+HDT-90 (0,75)+доксорубіцин; 4 – ПУ+ HDT-90 (1,25)+доксорубіцин.

Також спостерігається зсув смуги $\nu_{C=O}$ 1723 см$^{-1}$ в сторону менших частот 1691 —1590 см$^{-1}$, що пов'язано зі збільшенням кількості HDT-90, який містить C=O-групи в ізоціануратному циклі.

За даними ІЧ-спектроскопії збільшення вмісту ізоціануратних фрагментів в структурі полімеру приводить до збільшення кількості зв'язаних NH–груп, що безпосередньо впливає на його фізико-механічні властивості. Доксорубіцин майже не впливає структуру полімерної матриці.

Згідно даних фізико-механічних досліджень було встановлено, що при збільшенні вмісту HDT-90 в структурі полімеру міцність при розриві синтезованих полімерних матеріалів зростає, доксорубіцин в незначній мірі підвищує фізико-механічні показники (табл. 1).

Таблиця 1

Фізико-механічні показники ПУ матеріалів

Зразок	ТДІ/HDT-90 (контроль)	Міцність при розриві, МПа	Відносне подовження, %	ТДІ/ HDT-90+ доксорубіцин	Міцність при розриві, МПа	Відносне подовження, %
1	1,75/0,25	2,00	257	1,75/0,25	2,15	220
2	1,5/0,5	2,12	198	1,5/0,5	2,17	205
3	1,25/0,75	2,47	161	1,25/0,75	2,62	155
4	0,75/1,25	3,22	140	0,75/1,25	3,5	115

Встановлено, що залежність міцності при розриві і відносного подовження контрольних зразків і зразків з доксорубіцином залежить від співвідношення ТДІ/ HDT-90. Найбільше значення міцності при розриві спостерігається у зразках синтезованих за мольного співвідношення ТДІ/HDT-90 – 0,75/1,25. Було встановлено, що доксорубіцин незначно впливає на фізико механічні показники отриманих матеріалів.

Згідно проведених досліджень в ряду синтезованих поліуретанів наповнених доксорубіцином (табл. 1) мольне співвідношення ТДІ/HDT-90 як 0,75/1,25 є найбільш оптимальним з точки зору створення нових полімерних матеріалів медичного призначення, зокрема імплантатів м'якої тканини. Отриманий ефект може бути пов'язаний зі збільшенням кількості вузлів розгалуження поліуретанової основи, зростанням зв'язаних та зменшенням вільних водневих зв'язків, що в свою чергу приводить до додаткового структурування полімерної матриці.

Було досліджено динаміку вивільнення лікарського препарату доксорубіцину (рис. 2) та встановлено, що зі збільшенням вмісту ізоціануратного фрагменту в полімерній матриці збільшується вихід доксорубіцину в умовах in vitro. Зі зразків синтезованих за мольного співвідношення ТДІ/HDT-90 як 0,75/1,25 спостерігається максимальних вихід доксорубіцину, який складав 34 % від загальної кількості введеного лікарського препарату.

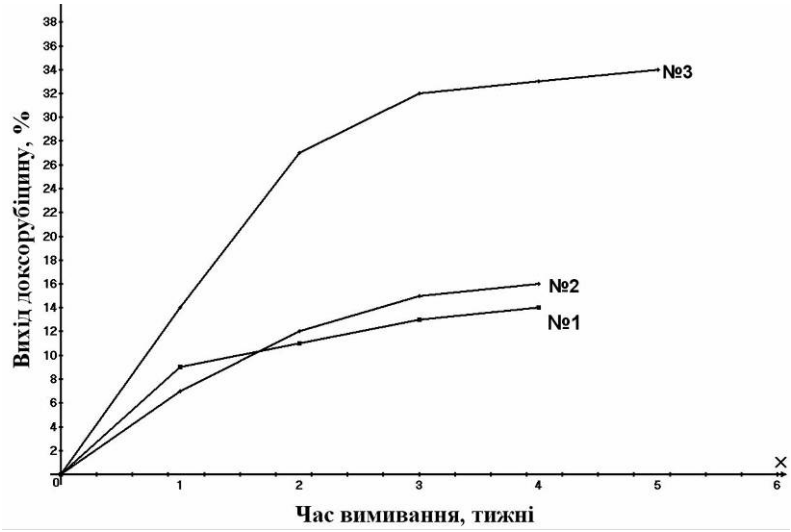


Рис. 2. Динаміка вивільнення доксорубіцину зі зразків: 1 - ТДІ/HDT-90 (1,5/0,5)+ доксорубіцин (0,5 мас.%); 2 - ТДІ/HDT-90 (1,25/0,75)+ доксорубіцин (0,5 мас.%); 3 - ТДІ/HDT-90 (0,75/1,25)+ доксорубіцин (0,5 мас.%).

Згідно проведених досліджень отримані полімерні матеріали з ізоціануратними вузлами розгалуження, які містять в своєму складі доксорубіцин можуть бути використані для створення нових імплантатів пролонгованої лікувальної дії.

1. Resiak I., Rokicki G. Modyfikowane poliuretany do zastosowań medycznych // Polimery. – 2000. – N 9. – P. 592–602.
2. J. Brzeska, H. Janik, M. Kowalczuk, and M. Rutkowska, “Preliminary investigations of biocompatibility of polyurethanes based on synthetic polyhydroxybutyrate”, Engineering of Biomaterials 106–108 (XIV), 65–72 (2011)
3. Beck R. A., Truss R.W. Effect of chemical structure on the wear behavior of polyurethane-urea elastomers //Wear 218(2):145-152·July 1998 – P. 145152.
4. J. Brzeska, P. Dacko, H. Janik, M. Kowalczuk, and M. Rutkowska, “Biodegradable polyurethanes and the way of their production”, Patent No 212763, (2012), (in Polish).
5. Горбатенко В.И. Изоцианаты. Методы синтеза и физико-химические свойства алкил-, арил, и гетерилизоцианатов. К.: Наукова думка, 1987, 444с
6. Elbl L., Vasova I., Navratil M., Tomaskova I., Jedlicka F., Chaloupka V., Mayer J., Vorlicek J. Late cardiotoxicity in patients with malignant lymphoma treated with doxorubicin chemotherapy // J Vnitr Lek .- 2006. - Vol. 52, № 4. - P. 328–38.
7. Subrata M., Darren M. Hydrolytic degradation of segmented polyurethane copolymers for biomedical applications // Polymer. Degrad. Stabil. — 2012. — V. 97, N 8. — P. 1553-1561.

МОРФОЛОГІЧНА ГЕТЕРОГЕННІСТЬ ЯК ДЖЕРЕЛО ДИСИПАТИВНИХ ПРОЦЕСІВ ПОЛІМЕРНИХ НАНОКОМПОЗИТІВ

Т.Г. Ляшук

Рівненський державний гуманітарний університет
Пластова, 31, 33000, Рівне, Україна
nightquesttg@rambler.ru

Широкий комплекс властивостей полімерних матеріалів дозволяє їх масове використання як в науково – прикладних цілях так і в народному господарстві. При цьому, залишається відкритим питання щодо дослідження впливу морфологічної гетерогенності на електрофізичні властивості таких матеріалів [1], з метою їх подальшого прогнозування. Встановлено, що така неоднорідність полімерних структур зумовлена аморфною структурою матриці, топологією нанодисперсного наповнювача і межового шару (МШ), молекулярно – масовим розподілом та іншими чинниками.

Відповідно, представлені результати досліджень діелектричних характеристик гетерогенних полімерних систем (ГПС), отриманих на основі гнучколанцюгових полімерів (ПВХ, ПС, ПММА), що містять нанопорошки металів (Cu, NiCr, Fe). Нанорозмірні частинки металів вводили в дисперсну фазу полімера методом електричного вибуху провідника (ЕВП) [2]. Вміст наповнювача варіювали в діапазоні $(0 \div 0{,}5)\%\ об.$ Зразки отримували шляхом пресування суміші в $T-p$ режимі при $T = 410K$ і $p = 10$МПа, що забезпечувало монолітність матеріалу.

Вимірювання діелектричних характеристик ПКМ проводилися згідно ДС 25209–82 з допомогою вимірювальної конденсаторної комірки із використанням трьохелектродної схеми, що дозволило нівелювати поверхневі ефекти. Діелектричні властивості ГПС досліджували на мості змінного струму Р 5083 в частотному діапазоні $(1{,}0 \le \nu \le 100{,}0)\ кГц$. Для вимірювання ємності і тангенса кута діелектричних втрат як еталон використовували плавлений кварц ($\varepsilon_{кв} = 3{,}8$; $tg\delta_{кв} = 2 \cdot 10^{-4}$). Відносна похибка вимірювань не перевищувала 1,0%.

Досліджено частотну залежність величини тангенса кута діелектричних втрат систем $ПВХ + Cu$(ЕВП) при $T = 298K$. Виявилося, що графік залежності $tg\delta = f(\nu)\big|_{\varphi}$ приймає спадаючий характер. При цьому, найбільші енергетичні втрати спостерігаються при низьких частотах, що свідчить про домінуючий внесок у дисипацію енергії процесу електропровідності. Найбільші втрати характерні для зразка з $\varphi = 0{,}07 об.\%Cu$ на частоті $\nu = 1$кГц, а найменші – для $ПВХ + Cu(0{,}30\%об.)$.

В ареніусівському наближені проведені розрахунки часу релаксації структурних елементів досліджуваних систем. Обраховано молярну рефракцію композитів. Використовуючи модель поляризації полімерних матеріалів з врахування мікрохараткеристик структури ГПС та теорії вільного об'єму обраховано величину тангенса кута діелектричних втрат композитів. Так наприклад, для ПВХ величина $tg\delta$ при $(1;10;100)кГц$ становить 0,147; 0,022 і 0,021, відповідно.

Встановлено, що отримані розрахунки є наслідком процесів морфологічної гетерогенності полімерних нанокомпозитів [3]. Розраховано геометричні характеристики таких неоднорідностей. Так зокрема, при зміні нанодисперсної міді в межах $0{,}01 \le \varphi \le \varphi_{кр}$, ефективна товщина МШ систем $ПВХ + Cu$, отриманих в результаті ЕВП, при $T = 303K$ змінюється від $3{,}68 \cdot 10^{-7}$ до $2{,}12 \cdot 10^{-7}$ (м). При $\varphi_{кр} \le \varphi \le 0{,}10$ досліджувана величина знаходиться в межах $(2{,}12 \le l \le 1{,}75) \cdot 10^{-7}$ м, а величина ефективної відстані між частинками $(13{,}70 \le l \le 6{,}24) \cdot 10^{-7}$ м.

Показано, що врахування процесів морфологічної гетерогенності дозволяє напряму регулювати і/або прогнозувати комплекс властивостей полімерних нанокомпозитів.

1. Лущейкин Г.А. Методы исследования электрических свойств полимеров / Г.А. Лущейкин. – М.: Химия, 1988. – 160 с.
2. Азаренков Н.А. Наноматериалы, нанопокрытия, нанотехнологии: Уч. пос. / Н.А. Азаренков, В.М. Береснев, А.Д. Погребняк, Л.В. Маликов, П.В. Турбин. – Х.: ХНУ им. В.Н. Харазина, 2009. – 209 с.
3. Френкель С.Я. Молекулярная кибернетика / С.Я. Френкель, И.М. Цыгельный, Б.С. Колупаев. – Львов: Свит, 1990. – 168 с.

КІНЕТИКА ЗАТВЕРДНЕННЯ ЕПОКСИДНИХ СМОЛ В ПРИСУТНОСТІ АКТИВНИХ РОЗРІДЖУВАЧІВ

О.О. Мазур[1], С.М. Савін[1], Т.В. Ложичевська[2]

[1]Одеський національний університет імені І.І. Мечникова, кафедра загальної хімії та полімерів вул. Дворянська 2, Одеса, 65082, Україна
[2]Одеський національний медичний університет, кафедра фармацевтичної хімії Валіховський пров. 2, Одеса, 65082, Україна

Однією з проблем при формуванні зразків та виробів із епоксидних смол являється технічне утруднення забезпечення відводу тепла для збереження допустимого температурного режиму, щоб уникнути перегріву системи. В даній роботі нами була вивчена найбільш поширена система: епоксидіанова смола ЕД-20, яка була відтверджена поліетиленполіаміном (ПЕПА) в присутності спеціальних добавок. В роботі [1] показано, що без таких добавок отримання зразків масою 30-50 г вже стає заважким, внаслідок низької теплопровідності та недостатнього відводу тепла з центру системи. В роботі [2] було досліджено відтвердження ЕД-20 з активними розріджувачами (АР), які отримували взаємодією епіхлоргідрину з аліфатичними спиртами. Використання таких АР дозволило значно знизити в'язкість вихідних композицій, що дало можливість отримати наповнені феромагнітними частинками ортотропні полімерні композиційні матеріали (ПКМ). Затвердднення проводили безпосередньо в магнітному полі; діаметр зразків був 20 мм [2]. Однак, для подальших досліджень в цьому напрямку, необхідно було розробити методику отримання зразків діаметром 65 мм. Збільшення діаметру та об'єму було необхідно для можливості виготовити стандартні зразки для випробувань та визначення їх фізико-механічних характеристик: модуля Юнга, міцності на вигин, ударної в'язкості та ін. В науковій літературі у якості найбільш поширеного способу зниження в'язкості вихідної композиції та збільшення рівня контролю над температурним режимом процесу затвердднення пропонується заміна низькотемпературного затверджувача на високотемпературний та проведення реакції в діапазоні 80-250 °С [3]. В нашому випадку, однією з базових умов було проведення затвердднення при температурі не вище 60°С, щоб не пошкодити обладнання, яке створює магнітне поле. Для вирішення данної задачі нами були розроблені спеціальні добавки, які дозволяють не тільки значно знизити в'язкість, але й швидкість затвердднення зразків.

В якості добавок було вивчено ряд органічних розчинників та вінілових мономерів, а також, високотемпературних затверджувачів. Були визначені початкові швидкості затвердднення системи (ЕД-20 + 16% ПЕПА) при вмісті добавки 25%. Швидкість вимірювали при температурах 30°С та 40 °С. Також було визначено температурний коефіцієнт реакції γ (коефіцієнт Вант-Гоффа). Як було показано в роботі [4] для затвердіння системи при обмеженому відводі тепла, значення γ є визначальним, більш важливим, ніж значення початкової швидкості. Вимірювання проводили по методиці [5] методом дилатометрії з використанням спеціальних розбірних дилатометрів, центрифуги ЦУМ-1 та катетометру КМ-6. Було досліджено в якості добавки близько 50-ти різних речовин і показано, що швидкість може бути знижена в 5 разів (циклогексанон (ЦГ), бензальдегід), а γ на 15% (ЦГ, триетиленгліколькдиметакрилат). Для ЦГ визначили залежність γ при його вмісті від 0% до 30% з інтервалом 2,5%. Було показано, що γ знижується від 1,96 до 1,74 при досягненні 20% вмісту, потім збільшується до 2,24 при 30% вмісту ЦГ.

Використовуючи отримані данні, нами була запропонована комбінована система розріджувачів: 10% ізобутилгліцидил (γ=1,3) + 10% ЦГ (γ=1,74). Було отримано зразок в вигляді епоксидного блоку діаметром 65 мм та висотою 70 мм. Показано, що використання в якості компонентів системи вінілових мономерів дозволяє проводити затвердднення в 2 стадії з отриманням гібридних полімерних композитів, які містять напів-взаємопроникні полімерні сітки. Згідно з комп'ютерними розрахунками по методиці [4], в цьому випадку діаметр зразка може бути збільшений приблизно до 100 мм, а об'єм до 500 мл.

Таким чином, запропоновані методики можуть бути використані як в дослідницьких цілях (для отримання зразків великого об'єму), так і в технологіях для виготовлення великогабаритних виробів із епоксидних олігомерів.

1. Савин С.Н. Моделирование процессов отверждения эпоксидных смол в сферических слоях // Вісник ОНУ. Хімія. Т. 18, №4 (48), -2013 р., -С. 38-45.

2. Савин С.Н., Ложичевская Т.В., Сейфуллина И.И., Ракипов И. М.. Применение алкилоксиранов в качестве активных разбавителей эпоксидных смол. // Вопросы химии и химической технологии. –2014, Т 2., № 2 (95), -С. 67-71.
3. Зайцев Ю.С., Кочергин Ю.С., Пактер М.К., Кучер Р.В.. Эпоксидные олигомеры и клеевые композиции. - К.: Наукова думка, 1990.-200 с.
4. Савин С.Н. Математическое моделирование процессов тепловыделения при отверждении эпоксидных смол // Вісник ОНУ. Хімія. Т. 19, №4 (52), -2014 р., -С. 70-79.
5. Савин С.Н. Кинетика полимеризации олигомерных систем с повышенной вязкостью // Вісник ОНУ. Хімія. Т. 18, №1 (45), -2013 р., -С. 71-81.

ТЕРМІЧНА СТАБІЛЬНІСТЬ КОМПОЗИТІВ ГЛАУКОНІТ/ПОЛІАНІЛІН, ДОПОВАНИЙ РІЗНИМИ КИСЛОТАМИ

В.М. Макогон, С.П. Нестерівська, М.М. Яцишин, О.В. Решетняк

Львівський національний університет імені Івана Франка
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
viktorymakogon@gmail.com

Синтез та дослідження фізико-хімічних властивостей матеріалів на основі електропровідних полімерів (ЕПП) та неорганічних матеріалів, зокрема природних мінералів (ПМ) чи мінеральних глин (МГ) вже тривалий час є актуальною науковою проблемою [1-3]. Такі матеріали, залежно від переважаючого вмісту одного з компонентів, можуть бути як органічно-неорганічними, так і неорганічно-органічними і є пов'язаними природним зв'язком. Зазвичай, такого роду композити містять переважаючу кількість органічного компонента – полімера. Однак, є дуже багато робіт в яких вміст неорганічного компонента може в рази перевершувати вміст органічного компонента, а його називають органічно-неорганічним композитом. Серед ЕПП найбільш досліджуваним є поліанілін (ПАн), а серед ПМ – монтморилоніт [4]. Важливою характеристикою таких композитів є термічна стабільність (стійкість). Термічну стабільність композитів поліанілін/природний мінерал зазвичай досліджують в атмосфері аргону чи азоту за допомогою термічних аналізаторів різних типів. Основним джерелом аналізу є термограми (ТГ) – криві втрати маси зразками при контрольованому підвищенні температури. Додатковим підтвердженням цих результатів є криві диференціального термогравіметричного аналізу (ДТГ).

Цікавим для використання в якості компонента композитних матеріалів із ЕПП і, зокрема, поліаніліном може бути глауконіт (Гл) [5-11], який як і інші мінеральні глини, є поширеним ПМ у світі та Україні. Однак його не використовують для синтезу композитних матеріалів із ЕПП. З цього огляду нами проведено синтези та дослідження термічної стійкості композитів на основі ПАн та глауконіту [5-11].

Зразки композитів глауконіт/поліанілін (Гл/ПАн) синтезували у водних розчинах неорганічних кислот, а саме, хлоридної, сульфатної, фосфатної кислот, а також органічних, як от, оксалатна, цитратна та яблучна кислоти шляхом окиснення аніліну (Ан) амоній пероксодисульфатом (АПС) за наявності дрібнодисперсної (≤20 мкм) суспензії Гл згідно з описаною раніше методикою [5]. Використовували Гл із родовища Адамівське-2, Хмельницької області. Співвідношення компонентів (ваг.) у вихідних реакційних сумішах складало Гл/Ан: 1 : 1 і 8 : 1. Концентрація кислот-допантів становила 0,5 М. Для порівняння синтезували ПАн за цих же умов, тільки без Глауконіту.

Термічну стабільність отриманих зразків ПАн та композитів Гл/ПАн досліджували за допомогою Дериватографа Q-1500 D в атмосфері аргону чи азоту за допомогою термічних аналізаторів різних типів. Основним джерелом аналізу були ТГ та ДТГ криві зразків (див. рис. 1 і табл. 1).

Рентгенофазовий, ІЧ-ФП спектральний аналізи та вимірювання опору показали, що полімеризати є композитами, які складається з частинок Гл з нанесеним на їхню поверхню шаром поліаніліну [5-11]. Товщина шару ПАн залежить від співвідношення Ан та Гл у реакційній суміші і, відповідно, визначається співвідношенням між ПАн та Гл у кінцевому продукті. Зі збільшенням вмісту Гл товщина шару ПАн зменшується, водночас міра впорядкування макромолекул ПАн на поверхні частинок Гл зростає з зменшенням вмісту ПАн у композитах Гл/ПАн.

Хімічне окиснення Ан за наявності високого вмісту Гл в реакційному середовищі відбувається в основному на поверхні частинок Гл, на яких був попередньо адсорбований Ан при витримуванні суспензії Гл в розчині аніліну в кислотах-допантах.

Аналіз ТГ (див. рис. 1) та ДТГ (табл. 1) кривих ПАн та композитів Гл/ПАн показує, що вони в основному містять чотири стадії (ступені) втрати маси. Перша відповідає – втраті адсорбованої води як поліаніліном, глауконітом, так і композитами Гл/ПАн (~333 – ~423 К), друга – виділенню кислотної домішки (допанта) та води з гідратної оболонки допанта та частково деградації олігомерів ПАн (~423–~565 К). Третя стадія відповідає термоокиснювальній деструкції ПАн як в зразках чистого ПАн, так і в зразках композитів Гл/ПАн (~565–~720 К). За цих температур може відбуватись і часткова структурна перебудова макромолекул через розриви на кінцях полімерних ланцюгів. Четверта стадія, пов'язана з деградацією осмолених продуктів термоокиснювальної деструкції ПАн і розпочинається приблизно з 720 К. Деструкція ПАн та Гл/ПАн в атмосфері повітря протікає як термоокиснювальний

процес [5-11]. Термоокиснювальна деструкція чистого ПАн, синтезованого в різних кислотах, протікає з різними швидкостями і завершується практично повною втратою маси зразками (див. рис. 1, *а*, *б*). В органічних кислотах ПАн розкладається дещо за вищих температур.

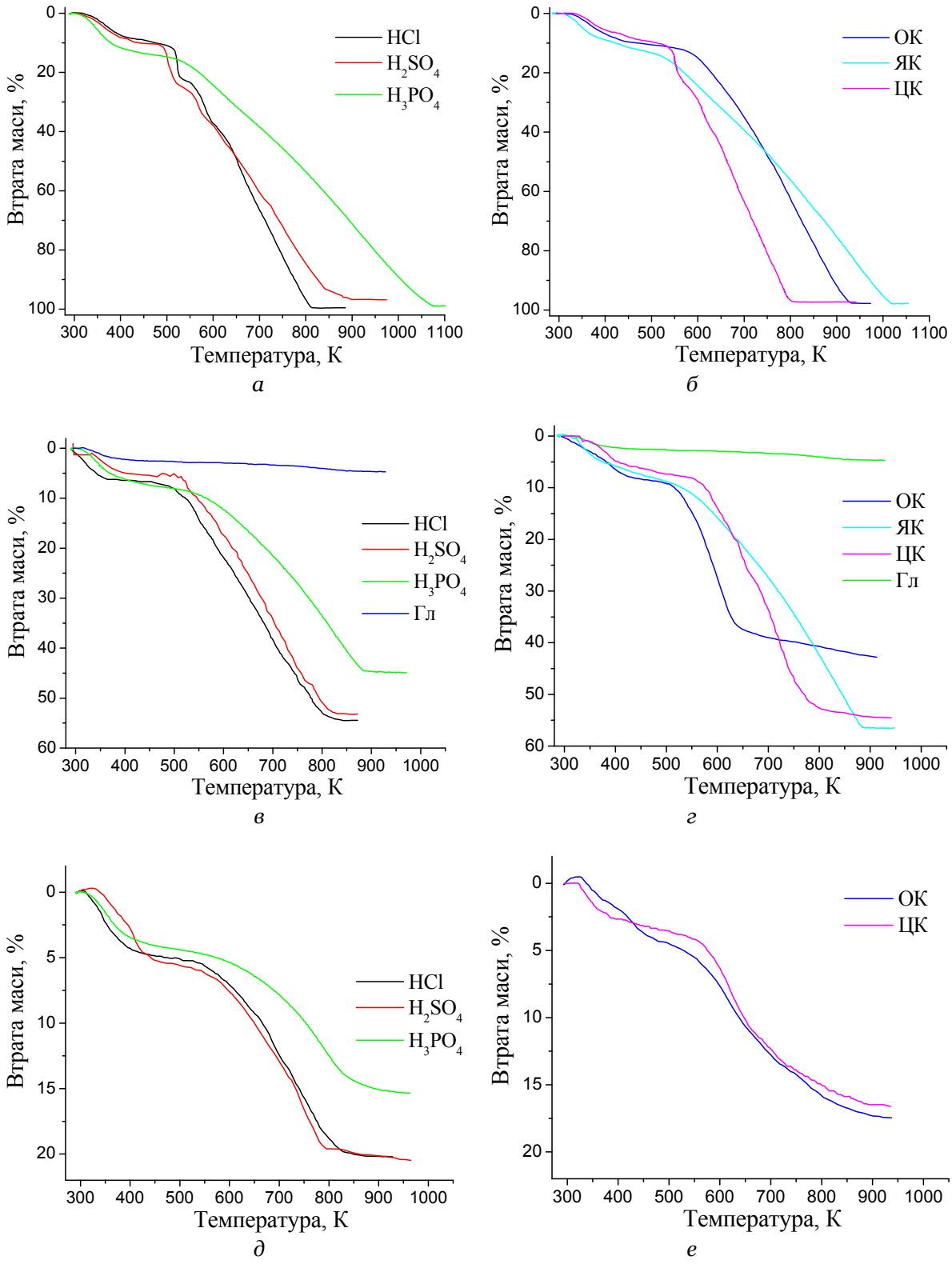


Рис. 1. Термогравіметричні криві зразків ПАн (*а, б*); композита Гл/ПАн(1 : 1) (*в, г*) та Гл/ПАн(8 : 1), синтезованих у розчинах різних кислот: хлоридної, сульфатної, ортофосфатної, оксалатної, яблучної та цитратної.

Таблиця 1

Температури початку термоокиснювальної деструкції зразків ПАн та композитів Гл/ПАн

Кислота-допант	Температура, К		
	ПАн	Гл/ПАн (1:1)	Гл/ПАн (8:1)
HCl	519	505	513
H_2SO_4	460	449	506
H_3PO_4	475	474	500
ОК	518	488	390
ЯК	483	490	-
ЦК	493	502	449

Як видно з табл. 1, температури початку активної втрати маси зразками ПАн, Гл/ПАн (1:1) та Гл/ПАн (8:1) відповідають різним значенням, що засвідчує як про вплив кислот-допантів, так і глауконіту на термічну стабільність поліаніліну. Початок температури деструкції зразків чистого ПАн є найвищим для таких синтезованих в розчинах хлоридною та оксалатної кислот. Однак вже для композитів Гл/ПАн (1:1) більш стабільним є композит синтезований у водних розчинах HCl та ЦК. Збільшення вмісту Гл (8:1) в композитному матеріалі призводить до підвищення температури початку термоокиснювальної деструкції ПАн, синтезованого в неорганічних кислотах, що очевидно зумовлено відсутністю впливу неорганічних кислот на міжфазову взаємодію між макромолекулами ПАн та поверхнею Гл.

Основною причиною підвищення термічної стійкості композитів Гл/ПАн за вищого вмісту Гл може бути зменшення їхньої теплопровідності завдяки низьким теплопровідним властивостям ПМ та вплив міжфазової взаємодії на шар поліаніліну на поверхні глауконіту. Не зважаючи на низьку кількість кислот-допантів в складі ПАн, вплив кислот-допантів на термічну стійкість ПАн також має місце.

Однак, при використанні композитів ПМ/ПАн в допованому стані за температур близьких до 420 чи 450 К слід звертати увагу на природу кислоти-допанта. Органічні кислоти є менш стійкими до впливу температури – вони розкладаються, тоді як мінеральні кислоти є тривкішими до вищих температур [13]. Для композитів із недопованим ПАн ці температурні межі будуть вищими на 50– 100 К [14].

Як видно, термогравіметричний аналіз є важливим методом аналізу для встановлення температурних меж експлуатації КМ і він вказує на те, що синтезовані КМ можуть бути використані у тих випадках, коли температура нижча за 500 К, тобто за початкову температуру розкладання полімерів. Додавання Гл до композитів з ПАн може впливати теплопровідність цих композитів і підтримувати гарну стабільність у широкому температурному діапазоні.

1. Pomogailo A.D. // Inorg. Mater. – 2005. – Vol. 41(1). – P. S47–S74.
2. Герасин В.А., Антипов Е.М., Карбушев В.В. [и др.] // Усп. Хим. – 2013. – Т. 82, Вып. 4. – С. 303–332.
3. Мішуров Д.О., Авраменко В.Л., Бровко О.О. // Полімерний журнал. – 2013. – Т. 35, №3. – С. 217–230.
4. Bober P., Stejskal Y., Špírková M. [et al.] // Synth. Met. – 2010. – Vol. 160. – P. 2596–2604.
5. Яцишин М., Макогон В., Демченко П. [та ін.] // Вісник Львів. ун-ту. Сер. хім. – 2015. – Ч. 2. – С. 360–370.
6. Макогон В., Яцишин М., Демченко П. // Вісник Львів. ун-ту. Сер. хім. – 2016. – Вип. 57, Ч. 2. С. 471–483.
7. Макогон В., Максимів Н., Яцишин М. [та ін.] // Вісник Львів. ун-ту, Сер. хім. – 2017. – Вип. 58, Ч. 2. – С. 412–424.
8. Макогон В., Семенюк Ю., Яцишин М. [та ін.] // Праці НТШ. Хім. науки. – 2016. – Т. XLIV. – С. 57–69.
9. Яцишин М., Литвин Ю., Макогон В. [та ін.] // Праці НТШ. Серія «Хімія і біохімія». 2015. Т. 42. С. 72–85.
10. Yatsyshyn M., Saldan I., Milanese C. [et al.] // J. Polym. Environm. – 2016. – Vol. 24. – P. 196–205.
11. Yatsyshyn M., Makogon V., Reshetnyak O. [et al.] // Chem. Chem. Technol. – 2016. – No 4. – P. 429–435.
12. Baldissera A.F., Souza J.F., Ferreira C.A. // Synth. Met. – 2013. – Vol. 183. – P. 69–72.
13. Li X., Li X., Wang G. // Appl. Surf. Sci. – 2005. – Vol. 249. – P. 266–270.
14. Marins J.A., Soares B.G. // Synth. Met. – 2012. – Vol. 162. – P. 2087-2094.

ВЛИЯНИЕ ГИДРОФИЛЬНОЙ И ГИДРОФОБНОЙ ПОВЕРХНОСТИ АЭРОСИЛА НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕР-ПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ

Т.Л. Малышева, А.Л. Толстов

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины
Харьковское шоссе,48, 02160, Киев, Украина
malysheva_tat@ukr.net

Введение высокодисперсного диоксида кремния в смеси линейных полимеров вследствие адсорбционного взаимодействия на границе раздела полимер-наполнитель способствует дестабилизации и инициированию процесса фазового разделения компонентов в системе или существенно замедляет этот процесс и повышает совместимость компонентов, что приводит к существенному изменению морфологии, механических и других свойств наполненных систем. Создание полимер-полимерных нанокомпозитов, стабилизированных сильными межфазными водородными или донорно-акцепторными связями, в которых нанодисперсная фаза поливинилхлорида (ПВХ) является активным армирующим наполнителем в полиуретановой матрице (ПУ) поставило ряд вопросов, связанных с особенностями наполнения таких наноструктурированных систем высокодисперсными минеральными наполнителями.

Целью данной работы является исследование влияния гидрофильной и гидрофобной поверхности аэросила на межмолекулярные взаимодействия в наноструктурированных ПУ-ПВХ системах и механические свойства композитов.

В качестве объектов исследования использовали полимер-полимерные нанокомпозиты (НАК) с содержанием ПВХ 30 в.ч. и стабилизированные различным типом межфазных взаимодействий: в НАК-1 (рис.1а) на границе раздела фаз реализуются водородные связи (ВС) преимущественно между карбонильными группами эластомера ПУ-1, синтезированного на основе сложного олигоэфира, и αН ПВХ [1], в НАК-2 (рис.1б) – между NH-группами уретанмочевинных сегментов ПУ-2, синтезированного на основе олигооксипропиленгликоля, и хлором ПВХ ($NH^{+}\cdots Cl^{-}$), [2], а нанокомпозит НАК-3 (рис.1в) стабилизирован донорно-акцепторными связями ($C{\equiv}N^{+}\cdots Cl^{-}$) [3].

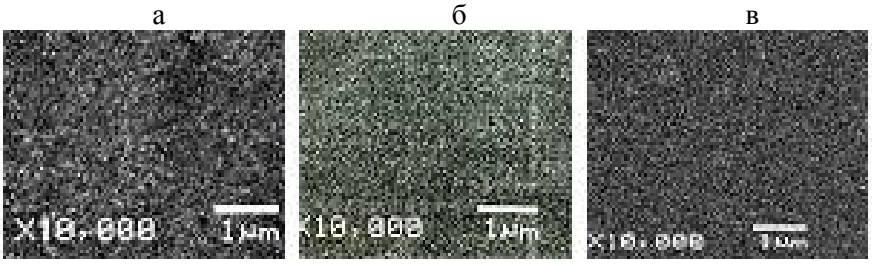


Рисунок 1. Микрофотографии ПУ-ПВХ нанокомпозитов: НАК-1 (а), НАК-2 (б) и НАК-3 (в).

Сравнительную оценку энергии межфазных взаимодействий в НАК проводили по отклонению показателей прочности на разрыв ($\Delta\sigma$) и температуры стеклования (ΔT_c, метод ДСК) от рассчитанных аддитивных значений (рис.2).

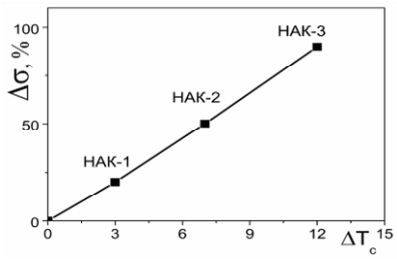


Рисунок 2. Зависимость отклонения показателей прочности и T_c от аддитивных значений в полимер-полимерных нанокомпозитах.

Видно, что наибольшим упрочнением (рост $\Delta\sigma$ на 90 %) характеризуется нанокомпозит, стабилизированный донорно-акцепторными связями. При этом необходимо отметить уменьшение энергии межфазных взаимодействий в ряду НАК-3 > НАК-2 > НАК-1. Для наполнения полимерных смесей использовали аэросил марки А-300, предварительно прокаленный при температуре 800 °С в течение 6 часов (удельная поверхность 300 м²/г, размер частиц 7 нм) и его аналог (марки АМ-300) с поверхностью, гидрофобизированной диметилдихлорсиланом.

Известно [4,5], что полиуретаны имеют высокое сродство к полярной (гидроксилированной) поверхности диоксида кремния и характеризуются значительной

энергией адсорбционного взаимодействия вследствие образования сильных ВС между ОН-группами на поверхности SiO_2 и карбонильными группами эластомера. Наполнение ПУ аэросилом широко используется для регулирования реологических свойств, повышения теплостойкости и прочности композитов. Исследование влияния адсорбционно-активных центров на поверхности аэросила на сетку межмолекулярных связей в ПУ-1 и НАК-1 методом ИК-спектроскопии представлено на рис.3а.

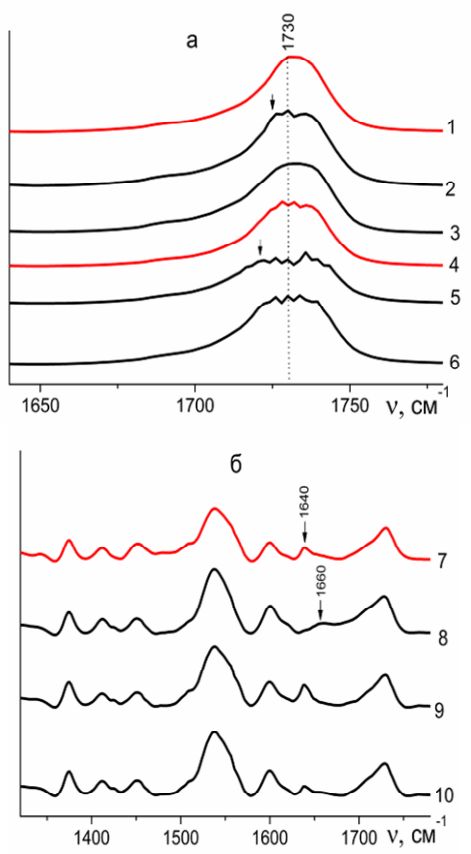


Рисунок 3. Фрагменты ИК-спектров ПУ-1 и НАК-1 (а), а также ПУ-2 и НАК-2 (б): ПУ-1 (*1*), ПУ-1+А-300 (*2*), ПУ-1+АМ-300 (*3*), НАК-1 (*4*), НАК-1+А-300 (*5*), НАК-1+АМ-300 (*6*), ПУ-2 (*7*), НАК-2 (*8*), НАК-2+А-300 (*9*), НАК-2+АМ-300 (*10*).

В спектре нанокомпозита ПУ-1/30ПВХ контур полосы Амид-1, в отличии от эластомера, расширяется и появляются максимумы валентных колебаний карбонильных групп, участвующих в межфазных (1724 $см^{-1}$) и внутримолекулярных взаимодействиях различной степени Н-связывания (1728 $см^{-1}$, 1733 $см^{-1}$ и 1737 $см^{-1}$). При введении в эластомер 3 в.ч. аэросила А-300 с гидроксилированной поверхностью на контуре полосы Амид-1 появляется плечо с максимумом 1726 $см^{-1}$, обусловленное взаимодействием полярных карбонильных групп эластомера с гидроксильными группами на поверхности частиц наполнителя, а повышение доли $C{=}O_f$ групп в области 1730-1740 $см^{-1}$ может свидетельствовать об ослаблении сетки ВС в системе. В нанокомпозите НАК-1, наполненном 3 в.ч. аэросила А-300, также наблюдается существенное расширение контура полосы Амид-1 в низкочастотную область спектра (1720-1726 $см^{-1}$) за счет адсорбционного взаимодействия полярных групп на границе раздела ПУ-наполнитель, а экранирование полярных групп эластомера, препятствующее их взаимодействию как между собою, так и на границе раздела фаз, приводит к увеличению доли $C{=}O_f$ групп в области 1735-1743 $см^{-1}$. Идентичные изменения на ИК-спектре наполненного эластомера и полимер-полимерного нанокомпозита свидетельствуют о распределении наполнителя в ПУ фазе. Следует отметить, что области валентных колебаний карбонильных групп, участвующих во взаимодействиях на границе раздела ПУ-наполнитель и ПУ-ПВХ совпадают. Ослабление сетки ВС приводит к снижению прочности на разрыв наполненного эластомера на 11 %, а наполненного НАК-1 на 19 %. Следовательно, введение в полимер-полимерный нанокомпозит 3 в.ч. активного наполнителя способствует дестабилизации и процессу фазового разделения компонентов в системе.

Гидрофобная поверхность аэросила АМ-300 не столь значительно влияет на перераспределение водородных связей в ПУ-1 и НАК-1, так как контур полосы Амид-1 незначительно расширяется в высокочастотную область спектра и наполненные полимер-полимерные системы характеризуются повышенными показателями прочности в исследуемом диапазоне концентраций (рис.4). Прочность ПУ-1, наполненного 3 в.ч. аэросила АМ-300, снижается на 3 %, а наполненного нанокомпозита НАК-1 – на 7 %.

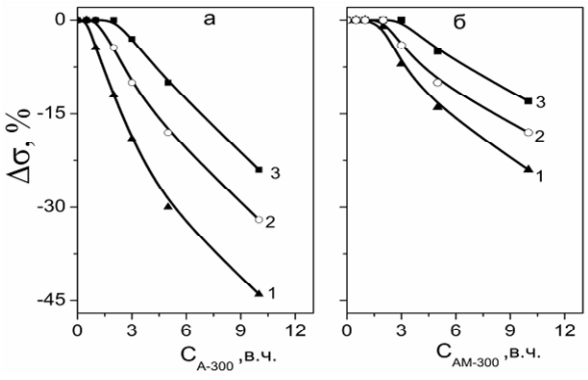


Рисунок 4. Влияние концентрации аэросила А-300 (а) и АМ-300 (б) на прочностные показатели нанокомпозитов НАК-1 (*1*), НАК-2 (*2*) и НАК-3 (*3*).

В спектре ПУ-2 (рис.3б), малая интенсивность полосы 1639 $см^{-1}$ (валентные колебания самоассоциированных C=O мочевинных групп) свидетельствует о неполном фазовом разделении гибких и жестких блоков эластомера. В нанокомпозите НАК-2 при образовании сетки ВС между полярными группами жестких сегментов (ЖС) эластомера и хлорсодержащего полимера происходит разрушение внутримолекулярных ВС в ассоциатах ЖС и появление полосы неассоциированных C=O мочевинных групп при 1660 $см^{-1}$. Оптические плотности полос Амид-II и 1600 $см^{-1}$ повышаются в среднем на 24 и 35 %, соответственно [2]. При введении в нанокомпозит 3 в.ч. аэросила А-300 в спектре появляется полоса 1639 $см^{-1}$ и уменьшаются интенсивности полос Амид-II и 1600 $см^{-1}$. Эти изменения свидетельствуют о разрушении межфазных связей $NH^{+}...Cl^{-}$ и частичной сегрегации ЖС в эластомерной матрице. В спектре НАК-2, наполненного аэросилом АМ-300, также наблюдается наличие полосы при 1639 $см^{-1}$, однако ее интенсивность заметно ниже. Следовательно, гидрофобная поверхность наполнителя в меньшей степени дестабилизирует межфазные ВС в системе и композиты характеризуются более высокими значениями прочности (рис.4). Ранее было установлено [2], что при ослаблении межфазных взаимодействий в полимер-полимерных системах размер частиц дисперсной фазы ПВХ в эластомерной матрице повышается. Установлено, что полярность поверхности частиц аэросила не столь значительно влияет на межфазные донорно-акцепторные связи в НАК-3 и композиты характеризуются наиболее высокими прочностными свойствами (рис.4). Например, при содержании 3 в.ч. аэросила с гидрофильной поверхностью снижение прочности в НАК-3 составляет 2 %, в НАК-2 – 10 %, а в НАК-1 – 19 %.

Таким образом, проведенные исследования показали, что в наноструктурированные ПУ-ПВХ системы без существенного ухудшения их механических свойств можно вводить наполнители с гидрофобной и малоактивной поверхностью в количестве до 3-5 в.ч., а с гидрофильной поверхностью – не более 2 в.ч.

1. Malysheva T.L. Investigating the modification of a polyurethane elastomer with vinyl chloride polymers // Int. Polym. Sci. Technol. – 2014. – № 6. – P. 4-7.
2. Малышева Т.Л., Головань С.В., Климчук Д.А. Межфазные взаимодействия в наноструктурированных полимер-полимерных смесях // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. – 2012. – Т. 10, №4. – С. 687-699.
3. Malysheva T.L. Nanoheterogeneous structure formation in polyurethane elastomer – poly(vinyl chloride) blends // Proc. NAP, 2016, v.5. iss. 2, P.1-4.
4. Jang M.K., Hartwig A., Kim B.K. Shape memory polyurethanes cross-linked by surface modified silica Particles // J. Mater. Chem. – 2009. – Vol. 19. – P.1166-1172.
5. Maciá-Agullo T.G., Fernández-Garcia J.C., Torro-Palau A. Hydrophobic or hydrophilic fumed silica as filler of polyurethane adhesives // J. Adhesion. – 1995. – Vol. 50, № 4. – P. 265-277.

ХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИМЕР-ПОЛИМЕРНОГО НПНОКОМПОЗИТА

Т.Л. Малышева

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины
Харьковское шоссе,48, 02160, Киев, Украина
malysheva_tat@ukr.net

Модифицирование аморфно-кристаллических полиуретановых эластомеров (ПУ) винилхлоридными полимерами (ВХП) позволяет получать наноструктурированные композиционные материалы с улучшенным комплексом эксплуатационных свойств [1-3]. Химическое строение эластомера и термопласта существенно влияет на межфазную адгезию, морфологические особенности формирования смешанной фазы и когезионно-адгезионные свойства бинарных систем. Увеличение концентрации хлора в макроцепи поливинилхлорида с 56 % до 66,7 % приводит к образованию рыхлоупакованной смешанной фазы, а повышение в макроцепи сополимера винилхлорида с винилацетатом (СПЛ) полярных ацетатных групп с 15 до 25 % - к усилению сетки внутримолекулярных водородных связей, ослаблению межфазной адгезии и ухудшению адгезионных свойств композитов. В ПУ, синтезированному на основе олигобутиленгликольадипината (ПБА), ограничение межфазных взаимодействий с хлорированным поливинилхлоридом, приводящим к образованию смешанной фазы, достигается путем повышения концентрации полярных уретанмочевинных сегментов или замена гибкого сегмента ПБА на менее совместимый олигоэтиленбутиленгликольадипинат вследствие чего повышаются когезионно-адгезионные свойства композитов. Наличие полярных группировок в макромолекулах хлор- и кислородосодержащих полимеров существенно расширяет набор функциональных групп в бинарной системе и нанокомпозиты по когезионно-адгезионным свойствам, гидролитической стойкости, долговечности превосходят полиуретановые адгезивы. Модификация полиуретановых эластомеров трехфункциональными изоцианатными соединениями широко применяется для повышения теплостойкости и адгезионной прочности клеевых соединений [4].

Целью данной работы является исследование влияния модификикации наноструктурированной смеси ПУ с СПЛ трехфункциональным изоцианатным аддуктом на теплофизические, механические и адгезионные свойства композитов.

В качестве объектов исследования использовали ПУ, синтезированный на основе олигоэтиленбутиленгликольадипината молекулярной массы 2000 и толуилендиизоцианата (смесь 2,4:2,6 изомеров в соотношении 65:35) с содержанием 3,5 % жестких уретанмочевинных сегментов и сополимер винилхлорида с винилацетатом марки А-15 с содержанием 15 % ацетатных групп, средневязкостной молекулярной массой 25000 и концентрацией хлора по данным элементного анализа – 48 % [3]. Для модификации полимер-полимерного нанокомпозита состава ПУ : СПЛ=70 : 30 в.ч. (ПУ/30СПЛ) использовали 70 % раствор аддукта триметилолпропана с толуилендиизоцианатом в этилацетате и концентрацией изоцианатных групп 30 % (ТТ-70). Концентрацию ТТ-70 рассчитывали от содержания ПУ в композиции. Пленочные материалы композитов толщиною 200-300 мкм получали из 20 % растворов полимеров в этилацетате с последующим удалением растворителя при комнатной температуре до постоянного веса. Сопротивление расслаиванию ($б_р$) к субстрату двухслойной кирзы исследовали по методике [5]. Склеивание образцов проводили без термообработки.

ИК-спектры поверхностных слоев пленочных образцов снимали с применением приставки многократного нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО) с элементом KRS-5 под углом падения луча 45°. Теплофизические свойства композитов исследовали на сканирующем микрокалориметре ДСК-2М в интервале температур от 173 до 473 К со скоростью нагревания 2К/мин. (погрешность измерения теплоемкости ± 2%). Пленочные образцы изучали через 3 месяца после приготовления. Температуру стеклования определяли как температуру, отвечающую половине скачка теплоемкости. Измерение механических характеристик проводили на универсальной машине FU-1000 при скорости перемещения зажима 35 мм/мин по ГОСТ 18299.

В смеси ПУ/30СПЛ на межфазной границе реализуется сетка водородных связей типа $C{=}O^{-}\cdots\alpha H^{+}$ и формируется наногетерогенная структура с размером дисперсной фазы СПЛ в эластомерной матрице порядка 50-70 нм [3].

Исследование теплофизических свойств нанокомпозита ПУ/30СПЛ методом ДСК (рис.1) показало, что на кривой зависимости удельной теплоемкости от температуры

наблюдается эндотермический пик плавления кристаллической фазы (степень кристалличности составляет 4,2 %) и широкий интервал расстекловывания олигоэфирной фазы ПУ (ΔT_c = 242- 273 К). При отверждении полимер-полимерной системы изоцианатным аддуктом ТТ-70 (массовое содержание 2 % от ПУ) кристаллизация гибких сегментов практически полностью подавляется, температурный интервал расстекловывания олигоэфирной фазы уменьшается и температура стеклования (T_c) снижается с 256 до 250 К.

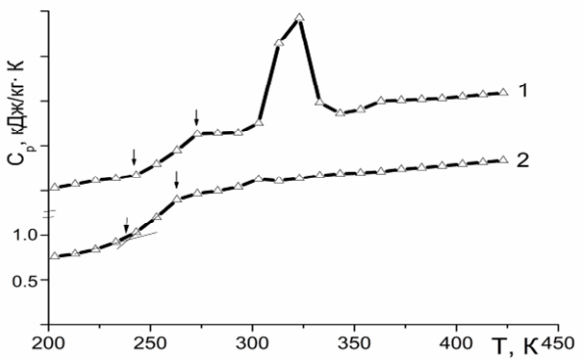


Рисунок 1. Теплофизические свойства композита ПУ/30СПЛ (1) и композита, модифицированного 2 % ТТ-70 (2)

В ПУ T_c=238 К. Следовательно, при образовании химической сшивки происходит частичное разрушение физической сетки внутримолекулярных и межфазных взаимодействий в системе.

Основными факторами, влияющими на адгезионную прочность клеевых композиций, является строение поверхностного слоя композита: наличие полярных группировок в макроцепи полимеров, их подвижность, распределение по цепи, величина взаимодействия на границе раздела фаз, гетерогенность и наличие химической сшивки. Энергетический фактор также оказывает сильное влияние на конформацию полимерной цепи в поверхностном слое, причем на гибкость и плотность упаковки полимерной молекулы влияет не только величина взаимодействия на границе раздела с субстратом, но и природа этого взаимодействия. Известно [6], что поверхностный слой уретановых эластомеров обогащен олигоэфирными блоками и сегментированные ПУ различного химического строения имеют близкие значения поверхностной энергии. В ИК-спектре ПУ (рис.2) наблюдается интенсивная полоса валентных колебаний карбонильных групп с максимумом 1725 $см^{-1}$.

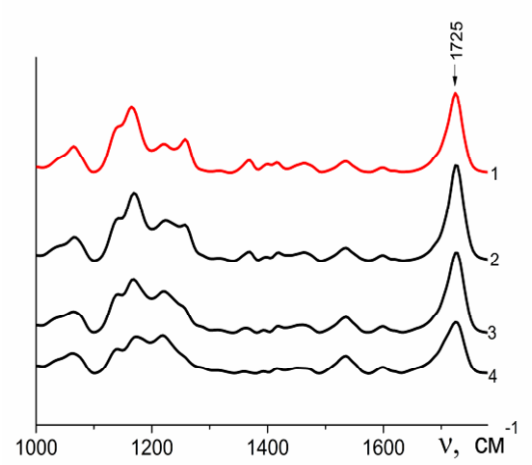


Рисунок 2. Фрагменты ИК-спектров пленок ПУ (1), ПУ/30СПЛ (2), ПУ/30СПЛ + 5% ТТ-70 (3), ПУ/30СПЛ + 15 % ТТ-70 (4).

Как видно из данных таблицы, уретановый эластомер характеризуется хорошими механическими и адгезионными свойствами. Введение в ПУ 2 и 5 % трехфункционального сшивающего агента приводит к повышению прочности на разрыв (σ), модуля упругости при 100 % удлинении (E_{100}), адгезионной прочности при расслаивании и снижению относительного удлинения (ε), остаточной деформации ($1_{ост.}$) полимера. В нанокомпозите ПУ/30СПЛ интенсивность максимума полосы Амид 1 (D_{1725}) незначительно повышается. Наногетерогенная структура, высокая когезионная прочность и повышенное содержание полярных карбонильных групп в поверхностном слое полимер-полимерной системы обеспечивают более высокую адгезионную прочность нанокомпозита по сравнению с исходным ПУ.

Таблица

Механические и адгезионные свойства ПУ и полимер-полимерного нанокомпозита

Образец	Концентрация ТТ-70, %	σ, МПа	E_{100}, МПа	ε, %	$1_{ост}$, %	$б_р$, кН/м
ПУ	-	45	9,0	900	200	6,2
ПУ	2	49	10,0	600	120	6,7
ПУ	5	52	12,0	400	70	7,0
ПУ/30СПЛ	-	47	4,5	1000	60	7,5
ПУ/30СПЛ	2	50	6,0	600	25	7,1
ПУ/30СПЛ	5	55	7,0	460	10	6,5
ПУ/30СПЛ	10	60	10,0	400	0	5,0
ПУ/30СПЛ	15	62	16,0	350	0	4,0

Как видно из рис.2, при введении в нанокомпозит ПУ/30СПЛ 5 и 15 % изоцианатного аддукта оптическая плотность полосы Амид 1 снижается. Следовательно, формирование химической сетки и ослабление сегментальной подвижности

макромолекул в ПУ фазе приводит к уменьшению концентрации полярных карбонильных групп в поверхностном слое и снижению прочности клеевого соединения. Смесь ПУ/30СПЛ, модифицированная 2 % ТТ-70, по механической и адгезионной прочности превосходит полиуретановый эластомер и при росте концентрации более 5 % изоцианатного аддукта прочность клеевого соединения резко снижается.

Таким образом, исследование влияния модифицикации полимер-полимерного нанокомпозита трехфункциональным изоцианатным аддуктом на теплофизические, механические и адгезионные свойства композитов показало, что при формировании химической сетки в системе происходит подавление кристаллизации олигоэфирных сегментов ПУ, повышение механической прочности и ухудшение прочности клеевого соединения. Композит ПУ/30СПЛ с оптимальной концентрацией изоцианатного аддукта 2 % по когезионно-адгезионным свойствам превосходит полиуретановый эластомер.

1. Malysheva T.L. Investigating the modification of a polyurethane elastomer with vinyl chloride polymers // International Polymer Science and Technology. - 2014. - № 6. - P. 4-7.
2. Малышева Т.Л., Головань С.В. Модифицированные полиуретановые адгезивы // Клеи. Герметики. Технологии. - 2008. - №10. - С.32-34.
3. Малышева Т.Л. Когезионно-адгезионные свойства композиций на основе полиуретанового эластомера и хлорвинилового полимера // Питання хімії та хімічної технології. - 2014. - №4.- С. 68 - 73.
4. Морозова Л.П. Обувные клеи. М: Легкая и пищевая промышленность, 1983.-128 с.
5. Александрова Л.Г. Клеи как смеси полимеров// Клеи. Герметики. Технологии.- 2006. -№12.-С.27-32.
6. Hearn M.J., Rather B.D., Briggs D. SIMS and XPS studies of polyurethane surfaces 1. Preliminary studies // Macromolecules. - 1988. - Vol. 21, N 10. - P. 2950-2959.

ЕЛЕКТРИЧНІ І ТЕРМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИТІВ З ПРОВІДНИМИ НАПОВНЮВАЧАМИ

Є.П. Мамуня

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
Харківське шосе, 48, 02160, Київ, Україна
ymamunya@ukr.net

Двофазні полімерні композити, що містять електропровідний мікро- або нанорозмірний дисперсний наповнювач (вуглець або метал), все частіше застосовуються в різних галузях техніки - мікроелектроніці, медичних пристроях, джерелах струму, авіаційній та космічній техніці, також вони використовуються як антистатичні матеріали, сенсорні матеріали тощо. Фаза, що утворюється дисперсним електропровідним або теплопровідним наповнювачем, надає композитним матеріалам бажані електричні та термічні властивості, тоді як полімерна матриця забезпечує високі фізико-механічні характеристики та здатність формувати продукти різної форми та призначення (плівки, блочні вироби, волокна тощо).

Одним з основних вимог до таких матеріалів є достатній рівень електричної та термічної провідності. Електричний транспорт в таких системах характеризується наявністю перколяційної поведінки провідності. Зниження порогу перколяції є одним з основних завдань при створенні полімерних композитів для різних цілей. Шляхами вирішення цієї задачі є використання провідних частинок з анізотропною формою, створення упорядкованого розподілу наповнювача в полімерній матриці (сегреговані системи), створення упорядкованої анізотропної 1D структури частинок наповнювача під дією електричного або магнітного поля. Ці дані демонструють вирішальну роль структури композиту на його електричні властивості.

На відміну від електричного, термічний транспорт не показує наявність порога перколяції. Введення наповнювачів з високою теплопровідністю у полімерну матрицю (метали, нітрид бору тощо) не призводить до високого рівня теплопровідності в полімерному композиті. У презентації аналізуються причини цього явища, дається модель термічного переносу через контакти між частинками, яка показує наявність високого термічного опору. У таких системах переважає термічний потік через полімерну матрицю. Створення упорядкованої структури наповнювача підвищує рівень теплопровідності, проте теплопровідність композиту є ближчою до провідності полімерної матриці, ніж до наповнювача. Формування спеціальної морфології провідної фази може суттєво підвищити рівень термічної провідності композита.

ПОЛІУРЕТАНОВА ДЕСТРУКТУЮЧА КОМПОЗИЦІЯ ДЛЯ ЗАХИСНОГО ПОКРИТТЯ

Л.А. Марковська, О.Р. Ахранович, Н.Й. Пархоменко, О.А. Савельєва, Ю.В. Савельєв

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
Харківське шосе, 48, 02160, Київ, Україна
elena_akh@ukr.net

Зацікавленість в зниженні залежності полімерного виробництва від нафтових ресурсів сприяє розробці нових полімерів з використанням відновлюваних ресурсів як джерела сировини. Особлива увага до утилізації відходів породжує зацікавленість в полімерах, що здатні деградувати в умовах довкілля.

Огляд літератури показує, що зростає кількість публікацій, присвячених отриманню полімерів на основі рослинної сировини, використання яких дозволяє отримати матеріали з визначеним комплексом властивостей, а головне надати здатність розкладатись в різних умовах: ґрунті, компості, морській і річковій воді, стічних водах і т.д. [1-3].

Авторами [4] представлена поліуретанова композиція для захисного покриття на основі лінійного поліуретану та поліізоціанату з високими показниками адгезійної і когезійної міцності, водостійкості та високої життєздатності. Але після завершення терміну її використання вона не руйнується під дією агресивних факторів довкілля, а продовжує існувати у вигляді довго живучих відходів, що спричиняє непоправні збитки живій природі.

Метою роботи було створення поліуретанової композиції для захисного покриття, яка набуває здатності до деградації під дією різних деструктуючих факторів навколишнього середовища після завершення терміну її використання при забезпеченні високих показників міцності, водостійкості, термостійкості та збереженні технологічних властивостей.

Поліуретанову композицію для захисного покриття отримують на основі лінійного поліуретану та поліізоціанату з подовженням ланцюга екзополісахаридами (ЕкПС) (зразки 1-3 містять різні кількості ксантану нативного ($Кс_н$), зразок 4 - бактеріальну целюлозу у вигляді екстракту в диметилсульфоксиді (4,58%) (БЦ), зразок 5 - вихідний (без екзополісахаридів).

Життєздатність поліуретанової композиції (ПУК) для захисного покриття визначали візуально, методом спостереження кожної доби до желеутворення. Для визначення життєздатності використовували зразки захисної поліуретанової композиції із вмістом різних екзополісахаридів, які поміщали в хімічні склянки темного кольору з притертими пробками (для забезпечення герметичності) в 120-130 мл композиції.

Термостійкість зразків плівок ПУК для захисного покриття визначали методом диференційної скануючої калориметрії по кривій втрати ваги. Температурою початку деструкції вважали температуру втрати 5 мас. % ваги.

Фізико-механічні властивості поліуретанової композиції для захисного покриття випробували наступним чином: когезійні властивості – по межі міцності при розтягу σ та відносне видовження є визначали згідно [5]. Відтворення значень показників перевіряли за результатами більше 5 паралельних випробувань.; вологопоглинання і паропроникність визначали згідно [6].

Дослідження деградації ПУК для захисного покриття здійснювали у відповідності з методикою, що дозволяє моделювати процеси, які відбуваються в природних умовах [7]. Досліджувані зразки інкубували в контейнери з ґрунтом (pH = 7.3; відносна вологість 60 %, T = 12–25 °C) на термін від 30 до 360 діб. Визначення мікрофлори ґрунту показало наявність грибів родів *Rhizopus, Aspergillus, Penicillium*. Біологічну активність ґрунту визначали за інтенсивністю розкладання лляного полотна [8]. Швидкість деградації контролювали за втратою маси зразків через визначені проміжки часу.

Дію кислого та лужного середовищ визначали, витримуючи зразки ПУК для захисного покриття в 0,1 н розчинах HCI та КОН, відповідно, протягом 30-ти денного терміну за кімнатної температури.

Як показують результати дослідження введення різних концентрацій ксантану в ПУК для захисного покриття приводить до збільшення фізико-механічних властивостей, які погіршуються за введення 33,3 % ксантану в склад ПУК (табл.1). При цьому вологопоглинання збільшується від 3 до 7 разів, що говорить про здатність до деградації ПУ, в структуру макролацюга яких вбудовано Кс. Наявність бактеріальної целюлози в структурі макроланцюга ПУК для захисного покриття навіть в малій кількості (1,32 %) приводить до незначного збільшення руйнівної напруги, деякого зменшення еластичності і також значного (більше ніж в 2 рази, табл.1) збільшення паропароникності та вологопоглинання. Цей факт може говорити про здатність таких ПУ композицій до деструктивних процесів.

Таблиця 1

Властивості поліуретанової композиції для захисного покриття

Ч.ч.	ПУК	Фізико - механічні властивості				Термо стійкість	Життє-здат-ність у часі
		Когезійна міцність	Відносне видовження	Паропро-никність	Волого-поглинання		
		σ, МПа	ε, %	П і , мг/см²год	%	° С	Місяці
1	ПУК/Кс$_н$-9%	24,7	300	0,58	2,08	180	≥10
2	ПУК/Кс$_н$-22%	21,3	310	0,58	4,67	182	≥ 10
3	ПУК/Кс$_н$-33,3%	14,4	80	0,7	4,2	183	≥ 10
4	ПУК/БЦ-1,32%	21,5	300	1,53	1,4	180	≥ 10
5	ПУК вих.	20,0	333	0,6	0,65	180	≥ 10

Таблиця 2

Визначення деградації ПУ композиції для захисного покриття

Ч.ч.	ПУК	Вміст складових,%		Втрата маси після витримки у ґрунті, %						Втрата маси після гідролізу, %	
		Кс	БЦ	1 міс.	2 міс.	4 міс.	6 міс.	8 міс.	10 міс.	0,1 н HCl	0,1 н KOH
1	ПУК/Кс$_н$	9,0	0	1,86	2,39	2,5	2,9	3,90	3,93	0	1,06
2	ПУК/Кс$_н$	22,2	0	4,4	6,44	6,75	6,46	7,71	8,13	1,55	3,25
3	ПУК/Кс$_н$	33,3	0	10,48	12,2	20,59	23,5	24,5	26,6	5,41	5,07
4	ПУК/БЦ	0	1,32	1,43	2,7	2,84	2,97	3,24	3,70	0,8	0,52
5	ПУК $_{вих.}$	-	-	1,56	2,63	2,60	2,63	2,66	3,03	0	3,64

Результати досліджень показують, що внаслідок інкубації в ґрунт поліуретанові композиції для захисного покриття із вмістом в структурі макроланцюга екзополісахаридів піддаються деструктивним процесам і деградують значно більше вихідної поліуретанової композиції (табл.2).

Процес деградації збільшується із збільшенням вмісту екзополісахаридів в ПУК для захисного покриття. Так втрата маси зразком ПУК з вмістом 33,3% ксантану після 10-ти місячного інкубування в ґрунті становить 26,62%, що у 8,8 разів перевищує цей показник для ПУК$_{вих.}$. Вміст бактеріальної целюлози в ПУК у кількості (1,32 %) незначно впливає на процес деградації поліуретанової композиції і втрата його маси після 10-ти місячного інкубування в ґрунті становить 3,70 %, що 1,2 разів перевищує значення для вихідної ПУК $_{вих.}$.

Отже, результатами дослідження встановлено (табл.2), що ПУК для захисного покриття на основі реакційноздатних природних компонентів, які вбудовуються в структуру макролацюга ПУ композицій, набувають здатність до деградації.

Показано, що створена поліуретанова композиція для захисного покриття із вмістом структурі реакційноздатних екзополісахаридів, яка при збереженні технологічних властивостей набуває здатність до деградації під дією агресивних деструктуючих факторів навколишнього середовища після завершення терміну її використання.

1. Krzan A. Standardization and certification in the area of environmentally degradable plastics / A. Krzan, S. Hemjinda, S. Miertus [et al.] // Polymer Degradation and Stability. – 2006. – Vol. 91, № 12. – P. 2819-2833.
2. Cerrada M. L. Glycipolymers resultant from ethylene-vinyl alcohol copolymers: Degradation and rheological behavior in bulk / M. L. Cerrada, M. Sanchez-Chaves, C. Ruiz [et al.] // European Polymer Journal. – 2008. – Vol. 44, № 7. – P. 2194–2201.
3. Choi S. J. A novel polycondensate containing cyclodextrin and lactose: Synthesis, metal-complexing properties, and degradation / S. J. Choi, K. E. Geckeler // Polymer. – 2007. – Vol. 48, № 6. – P. 1445–1449.
4. Патент № 38576 Україна, МПК⁸ C 08 J 3/20, C 08 L 75/00. Спосіб одержання поліуретанової композиції для захисного покриття // Ю.В.Савельев, Л.А.Марковська, Н.Й.Пархоменко, О.О.Савельєва. Опубл. 12.01.2009.Бюл. № 1.
5. ГОСТ 14236 – 81. Пленки полимерные. Метод испытания на растяжение. – М.:Государственный комитет СССР по стандартам . 1981. – 8 с.
6. ГОСТ 22900-78. Кожа искусственная и пленочные материалы. Методы определения паропроницаемости и влагопоглощения.
7. Ермолович О.А., Макаревич А.В., Гончарова Е.П., Власова Г.М. Методы оценки биоразлагаемости полимерных материалов / Биотехнология. – 2005, № 4. – С. 47-54.
8. Бабьева И.П., Зенова Г.М. Биология почв. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1989. – 320 с.

ПОЛІМЕРНІ НАНОКОМПОЗИТИ З СЕГРЕГОВАНОЮ СТРУКТУРОЮ: ЕЛЕКТРО ТА ТЕПЛОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

О.В. Маруженко[1,2], Є.П. Мамуня[1], S. Pruvost[2], G. Boiteux

[1]Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
Харківське шосе, 48, 02160, Київ, Україна
a.v.maruzhenko@gmail.com
[2]Universitéde Lyon, INSA Lyon, Ingénieriedes Matériaux Polymères
UMR CNRS 5223, 69621 Villeurbanne Cedex, France

Протягом останніх десятиліть провідні полімерні композити є предметами досліджень у академічних та промислових сегментах завдяки широкому спектру можливих застосувань. Перехід «діелектрик-провідник» в провідних полімерних композитах здійснюється за рахунок введення в них достатньої кількості електропровідного наповнювача. Для отримання широкого діапазону електропровідності в якості наповнювачів використовуються металеві або карбонові частинки різної форми і дисперсності. Часто в ролі провідного наповнювача виступають мікро- / наночастинки карбону, такі як сажа, графен, терморозширений графіт і т.д. Однак, при статистичному розподілі наповнювача, для отримання високих значень електропровідності, необхідно ввести велику кількість провідної фази (в діапазоні 15-30 об.%), що негативно впливає на переробку композитів, їх механічні властивості та не завжди економічно вигідно.

Цю проблему можна вирішити, використовуючи сегреговані полімерні композити, в яких наповнювач утворює провідний каркас в полімерній матриці. У такій системі локальна концентрація наповнювача φ_{loc} у стінці каркасу вище, ніж середня концентрація наповнювача, розрахована для всього об'єму зразка φ ($\varphi_{loc} > \varphi$). Завдяки цьому поріг перкорації φ_c, що визначає перехід діелектрик-провідник, значно нижчий, ніж для випадкового розподілу наповнювача. Сегреговані полімерні композити формуються різними методами, одним з них є формування методом гарячого компактування механічної суміші полімеру та наповнювача з розміром частинок $d_{пол} >> d_{наповн}$. Частинки наповнювача розташовуються між зернами полімеру та утворюють провідні кластери при концентраціях, значно нижчих за статистичні.

Для дослідження були сформовані сегреговані полімерні композити на основі надвисокомолекулярного поліетилену (НВМПЕ) методом гарячого компактування, оптичні мікрофотознамки отриманої структури зображені на рис.1. В якості провідної фази використовувались різні типи вуглецевих наповнювачів антрацит (А), графен (Гр) та терморозширений графіт (ТРГ). Для порівняння структурного розподілу були виготовлені композити на основі поліпропілену зі статистичним розподілом антрациту (ПП-А) та поліетилену низького тиску з терморозширеним графітом (ПЕНТ-ТРГ). Електропровідність вимірювалась на постійному струмі та теплопровідність методом гарячого диска.

Вплив розподілу наповнювача на електропровідність показано на рис.2. Концентраційна залежність провідності описується рівнянням перколяції:

$$\sigma = \sigma_0 \cdot (\varphi - \varphi_c)^t$$

де σ_o – параметр провідності, φ – концентрація наповнювача, φ_c – значення порогу перколяції, t – критичний показник. Значення порогу перколяції сегрегованих систем та систем зі статистичним розподілом

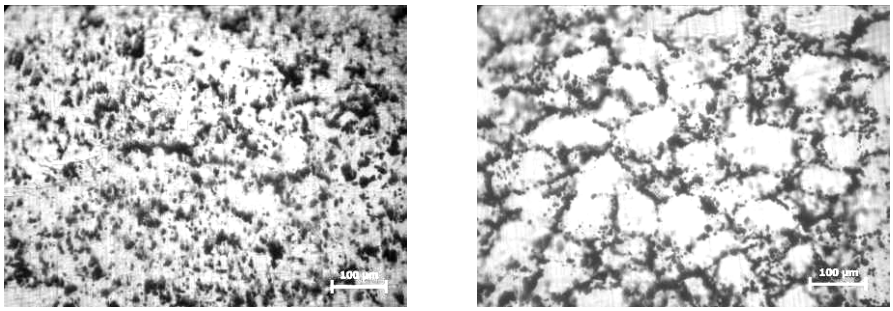


Рис.1. Мікрофотознімки композиту наповненого антрацитом зі статистичним розподілом (зліва) та сегрегованим (справа).

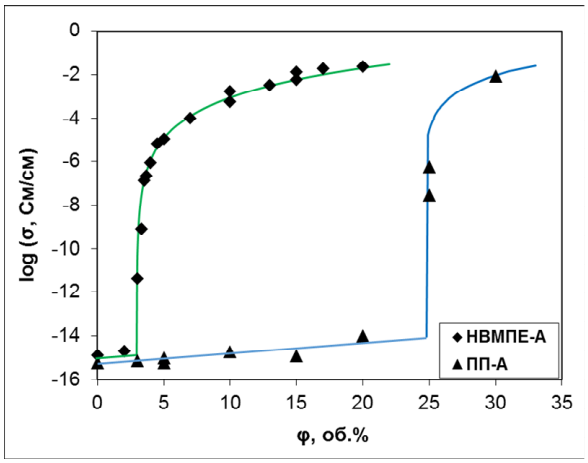


Рис.2. Концентраційна залежність електропровідності композитів, наповнених антрацитом, зі статистичнім розподілом наповнювача (трикутники) та сегрегованим (квадрати).

наповнювача наведені в таблиці 1. Видно, що сегреговані композити, наповнені нанонаповнювачем графеном та волокноподібним терморозширеним графітом, мають найнижчі значення порогу перколяції. Системи з випадковим розподілом наповнювача мають набагато вищу величину порогу перколяції. Останній результат пояснюється існуванням упорядкованої провідної структури в сегрегованих композитах з $\varphi_{loc} > \varphi$, що зменшує значення φ_c у порівнянні з композитами, що мають статистичний розподіл наповнювача.

Було показано, що значення порогу перколяції в сегрегованій системі НВМПЕ-А на порядок нижче, ніж при випадковому розподілі наповнювача. Для сегрегованої системи, наповненої нанонаповнювачем НВМПЕ-Гр, поріг перколяції є набагато нижчим, ніж для системи з мікронаповнювачем НВМПЕ-А. Гібридний наповнювач графен/антрацитний (Гр/А), з об'ємним співвідношенням 1/3, демонструє набагато нижчий поріг перколяції, ніж разраховане за правилом суміші значення.

Теплопровідність систем, наповнених антрацитом і графеном, не демонструє перколяційної поведінки і добре описується рівнянням Ліхтенкека:

$$log\lambda = (1-\varphi) \cdot log\lambda_p + \varphi \cdot log\lambda_f$$

де φ – об'ємна концентрація наповнювача; λ, λ_p, λ_f – теплопровідність композиту, полімерної матриці та наповнювача відповідно. Параметр λ_f розраховує теплопровідність фази наповнювача (включаючи контактний опір між частинками). Композитний ПП-А з випадковим розподілом наповнювача показує істотно нижчу величину λ_f, що вказує на кращу передачу тепла через фазу наповнювача в сегрегаційних системах.

Таблиця 1

Теоретичні значення порогу перколяції та теплопровідності наповнювача

Композит	φ_c, об.%	λ_f, Вт/(м·К)
ПП-А	24.8	7.2
НВМПЕ-А	2.95	31.6
НВМПЕ-Гр	0.21	44.7
НВМПЕ-ТРГ	0.49	33.5
ПЕНТ-ТРГ	4.8	15.1

Експериментальні результати теплопровідності для систем, наповнених антрацитом і графеном, не виявляють перколяційної поведінки та описуються моделлю Ліхтенкека. Відхилення від моделі при високих концентраціях наповнювача пов'язані з утворенням агрегатів і корелюють зі зменшенням густини композитів. Теплопровідність композитів з волокноподібним наповнювачем ТРГ описується краєвими випадком (паралельною моделлю), що пояснюється особливою формою наповнювача.

Теплопровідність композитів може характеризуватися параметром λ_f, який описує теплопровідність дисперсного наповнювача, що включає міжфазну термічну стійкість. Показано, що значення λ_f для сегрегованих систем в декілька разів вище, ніж для композитів з випадковим розподілом наповнювача. Це вказує на кращий теплоперенос крізь фазу наповнювача в сегрегованій структурі, що, очевидно, пов'язано з високою локальною концентрацією наповнювача в стінці каркасу, у порівнянні з низькою середньою концентрацією наповнювача при статистичному розподілі по всій полімерній матриці.

ТЕРМОПЛАСТИЧНІ КОМПОЗИТИ З ПОЛІМЕР-СИЛІКАТНИМИ МОДИФІКАТОРАМИ

А.С. Масюк, К.І. Ващук, В.Є. Левицький

Національний університет «Львівська політехніка»
вул. С. Бандери 12, 79013, Львів, Україна
masyukas@gmail.com

Для розвитку всіх галузей промисловості виникає потреба використання принципово нових матеріалів з комплексом необхідних характеристик. У зв'язку з цим, підвищену увагу привертають полімерні композиційні матеріали (ПКМ) на основі термопластичних матриць та наповнювачів-модифікаторів, зокрема неорганічної природи. Поряд з цим, підвищення експлуатаційних характеристик полімерних композиційних матеріалів досягається за підвищеної технологічної сумісності компонентів.

У даній роботі як наповнювачі-модифікатори були використані металовмісні полімер-силікатні матеріали, одержані внаслідок сумісного осадження функційноактивних полімерів – полівінілового спирту або полівінілпіролідону та натрієвого рідкого скла під дією хлоридів металів різної природи (Cu, Ba, Zn. Ni, Co, Fe). Одержані модифікатори характеризуються розміром частинок 50-200 нм та високими значеннями площі активної поверхні 60 – 75 м^2/г і кількістю активних центрів сорбції за метиленовим синім 77 – 99·10^{-6} моль/г. Завдяки наявності активних поверхневих функційних груп (зокрема гідроксильних і карбаматних) та рівномірному розподілу компонентів на молекулярному рівні, полімер-силікатні модифікатори відзначаються підвищеною технологічною сумісністю до цілого ряду термопластів, зокрема, полівінілхлориду (ПВХ), поліпропілену (ПП), полікапроаміду (ПА-6) тощо.

Для одержання ПКМ попередньо змішували сипучі компоненти у необхідному співвідношенні в змішувачі барабанного типу (опудрення гранульованого термопласту полімер-силікатним модифікатором (ПСМ)). Після одержання механічної суміші проводили її сушіння далі здійснювали гомогенізацію суміші змішуванням у в'язкотекучому стані компонентів на екструдері Cellier.

Виявлено, що розроблені композиційні матеріали на основі ПВХ і дрібнодисперсних Ba-Zn-вмісних ПСМ відзначаються підвищеною термостабільністю, що розширює температурний діапазон їх перероблення та експлуатації. Термічна стабілізація модифікованих ПВХ матеріалів зумовлена суттєвим сповільненням реакції деструкції ПВХ з виділенням HCl. При цьому дрібнодисперсний Ba-Zn-вмісний модифікатор зв'язує хлорид водню, що утворюється під час термічної деструкції ПВХ. Поряд з цим, введення розроблених ПСМ призводить до зростання поверхневої твердості на ≈ 30 МПа і значення числа пружності на ≈ 20% що спричинено формуванням щільніших міжфазних шарів внаслідок взаємодій модифікатор-термопластична матриця. У випадку використання полівінілпіролідон-силікатних модифікаторів спостерігається незначне зниження числа твердості. Слід зауважити, що для всіх ПВХ матеріалів незалежно від вмісту та складу ПСМ суттєво підвищується теплостійкість за Віка на 20-30 °С, яка зростає зі збільшенням вмісту ПСМ і досягає найвищих значень для ПСМ з полівініловим спиртом. У цей же час, проведені термомеханічні дослідження показують зменшення значення деформації у низькотемпературному інтервалі для ПВХ пластикатів з полімер-силікатними модифікаторами, порівняно з немодифікованими.

На підставі рентгенографічних досліджень встановлено, що введення Ni-вмісного полімер-силікатного модифікатора дозволяє направлено впливати на морфологію поліпропіленових і полікапроамідних матеріалів, зокрема, розроблені композити відзначаються збільшеним ступенем кристалічності на 15-22 % для ПА-6 та на 4-7 % для ПП, а також зменшеним усередненим розміром кристалітів на ≈ 10-20 %. Очевидно, в розроблених композитах частинки ПСМ виступають додатковими центрами кристалізації, що призводить до збільшення швидкості кристалізації і ступеня кристалічності. Завдяки направленому впливу на морфологію композитів та підвищеній технологічній сумісності ПСМ і ПП та ПА-6, завдяки наявності в структурі модифікатора функційноактивних полівінілпіролідону і полівінілового спирту, значення границі міцності під час розривання композитів зростає на 10-20%, модуля пружності на 20-30 %, теплостійкості за Віка – на 10-20 К та поверхневої твердості – на 30-35 % і зменшується значення коефіцієнта лінійного теплового розширення у 3-5 разів.

Технологічність одержання і підвищені експлуатаційні властивості розроблених термопластичних композитів передбачають їх ефективне використання для виготовлення виробів конструкційного та теплотехнічного призначення в різноманітних галузях промисловості.

МОДИФІКУВАННЯ ПОВЕРХНІ ГІДРОГЕЛЕВИХ МЕМБРАН ПОЛІАМІДАМИ З РОЗЧИНІВ

Ю.Я. Мельник, Н.М. Баран, К.О. Шаповал, С.А. Суберляк, В.Й. Скорохода

Національний університет "Львівська політехніка"
вул. С. Бандери, 12, 79013, Львів, Україна
yuriy.ya.melnyk@lpnu.ua

Існуючі на даний час композиційні матеріали не задовольняють повною мірою вимоги ринку та споживача. Полімерні гідрогелі, які близькі до біологічних тканин за фізичним станом, зарекомендували себе ефективними для використання у медицині і фармації [1]. При загальній перспективності їх використання характерною є їхня невисока механічна міцність, що звужує можливість використання гідрогелевих виробів у практиці. Утруднене використання гідрогелевих мембран, наприклад для гемодіалізу, гемо- та ультрафільтрації, а також для виготовлення лікувальних пов'язок. Тому підвищення міцності гідрогелевих мембран за збереження їх проникності для водних розчинів низькомолекулярних речовин є актуальним і потребує вирішення.

У роботі використаний метод нанесення у приповерхневий шар гідрогелевої мембрани (на основі кополімерів 2-гідроксіетилметакрилату (ГЕМА) з полівінілпіролідоном (ПВП)) ультрачи моношару на основі полікапроаміду (ПА-6) у суміші з ПВП. Ідея досліджень полягає у використанні різниці розчинності модифікувальної суміші аліфатичний поліамід – ПВП (у форміатній кислоті суміш розчинна, у воді – не розчинна). Плівки на основі такої суміші є високоміцними і проникними для водних розчинів [2]. Це принципово відмінна не складна технологія одержання комбінованих міцних гідрогелевих мембран на відміну від відомої технології одержання гідрогелевого шару за допомогою полімеризації на поверхні термопластичної підкладки або ж армуванні гідрогелю сіткою з термопласту під час полімеризації, що не забезпечує надійного з'єднання і зміцнення композиційного матеріалу.

Визначені межі зміни складу форміатного розчину, часу його контакту з поверхнею гідрогелевої плівки, температури та умов подальшого упарювання форміатної кислоти і встановлений їх вплив на величину поверхневої адсорбції ПА-6/ПВП. Оптимальною концентрацією форміатного розчину є 7 % мас., час його нанесення на гідрогель (тривалість модифікування) – 5 хв., а температура упарювання мурашиної кислоти після адсорбції – 75…80 °С і час упарювання – 30 хв. Досліджено вплив величини поверхневої адсорбції суміші ПА-6/ПВП на фізико-механічні властивості синтезованих композиційних плівок. Встановлено, що із збільшенням часу модифікування гідрогелів, а отже, і зростанням величини адсорбції суміші ПА-6/ПВП на їх поверхні зростає міцність композиційних гідрогелевих плівок. Досліджено проникність синтезованих композиційних гідрогелевих мембран на основі кополімерів ГЕМА–ПВП з модифікувальним шаром ПА-6/ПВП під час осмосу натрію хлориду з водного розчину. Виявлено, що осмотична проникність синтезованих композиційних мембран для натрію хлориду дещо знижується у порівнянні з гідрогелевою матрицею, в більшій мірі у випадку збільшення концентрації ПА-6/ПВП у складі модифікувального форміатного розчину.

Встановлена можливість одержання окремо плівки на основі суміші ПА6/ПВП, яка відзначається високою міцністю і для неї властива осмотична проникність водних розчинів низькомолекулярних речовин (NaCl, KCl, тощо) [2]. Одночасно такі плівки мало проникні для розчинів солей важких металів. Саме такий одностадійний метод формування композиційних мембран відкриває нові перспективи малозатратних технологій.

Розроблені гідрогелеві композиційні матеріали мембранного типу є біотолерантними, вони характеризуються підвищеною механічною міцністю, кисне- та водопроникністю, а також селективною проникністю для водорозчинних низькомолекулярних речовин.

1. Skorokhoda V., Melnyk Y., Semenyuk N., Ortynska N., Suberlyak O. Film hydrogels on the basis of polyvinylpyrrolidone copolymers with regulated sorption-desorption characteristics // Chemistry & Chemical Technology. – 2017. – Vol. 11, № 2. – P. 171–174. DOI: 10.23939/chcht11.02.171
2. Suberlyak O.V., Baran N.M., Yatsul'chak H.V. Physicomechanical properties of the films based on polyamide–polyvinylpyrrolidone mixtures // Materials Science. – 2017. – Vol. 53, № 3. – P. 392–397. DOI: 10.1007/s11003-017-0087-6

МОРФОЛОГІЯ ТА ЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ МЕТАЛОНАПОВНЕНОГО ПОЛІМЕРНОГО КОМПОЗИТУ НА ОСНОВІ СУМІШІ ПОЛІМЕРІВ, СФОРМОВАНОГО ПІД ДІЄЮ МАГНІТНОГО ПОЛЯ

А.І. Місюра[1], Є.П. Мамуня[2]

[1]Київський національний університет імені Тараса Шевченка
пр. Глушкова 4, 03022 Київ, Україна
andrii_misiura@ukr.net
[2]Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
Харківське шосе, 48, 02160, Київ, Україна
ymamunya@ukr.net

Металонаповнені композити є одними з поширених типів конструкційних матеріалів. Вони володіють електропровідними та покращеними теплопровідними характеристиками, механічні властивості та параметри переробки таких матеріалів близькі до чистих полімерів. Зазвичай, щоб надати провідних властивостей композиту, необхідно ввести значну кількість металевої фази для створення провідного кластера, що негативно впливає на механічні властивості та ускладнює процес переробки, у зв'язку з підвищенням в'язкості матеріалу. Одним з цікавих методів, для зменшення концентрації металевого наповнювача при збереженні високого рівня електропровідності, є створення металонаповнених композитів на основі несумісних полімерів та їх модифікація в магнітному полі.

Метою даної роботи є дослідження структури та електричних властивостей композитів на основі суміші полімерів, наповнених дисперсним залізом, їх модифікація в магнітному полі та порівняння характеристик вихідних і модифікованих композитів.

В якості об'єктів дослідження використовували композити на основі таких полімерів: 1) поліпропілен (ПП) з густиною ρ = 0,95 г/см^3, температурою плавлення $T_{пл}$ = 165 ^{0}C та показником текучості розплаву ПТР = 0,5 г/10хв.; 2) кополіамід (КПА) з показниками: ρ = 1,11 г/см^3, $T_{пл}$ = 130 ^{0}C, ПТР = 11,8 г/10хв. КПА синтезований на основі трьох мономерів ПА6, ПА6.6 та ПА6.10 у співвідношенні 70:6:10. Як провідний наповнювач використовували порошок карбонільного заліза Р-10 (Fe) з частинками сферичної форми середнім діаметром 2-3 мкм.

Виготовлення композитів у дві стадії: на першій стадії виготовляли концентрат КПА-Fe з 40 об.% заліза; на другій стадії концентрат розбавляли необхідною кількістю чистого ПП. Концентрат і наповнені суміші отримували в лабораторному екструдері. Екструдат подрібнювали та пресували у сталевій формі при температурі 175 ^{0}C і тиску 50 МПа у формі дисків з діаметром 15 мм та товщиною 2 мм.

Модифікація композитних зразків проводилась в зовнішньому постійному магнітному полі зі значенням магнітної індукції 0,3 Тл, яке створювалося постійними магнітами Nd-Fe-B з діаметром 70мм. Зразки нагрівалися до 190 ^{0}C в печі з немагнітного матеріалу, яка вміщувалася між полюсами магніту на 10 хвилин.

Морфологія системи грає ключову роль у визначенні характеристик полімерних композитів. На основі зображень зрізів композиту ПП/КПА-Fe (рис.1), отриманих за допомогою оптичного мікроскопу, можна сказати, що наповнювач локалізується в КПА. Це відбувається за рахунок двох факторів: 1) технологічного – залізо було спочатку введено в КПА; 2) кінетичного – полімер КПА характеризується меншим значенням в'язкості. Концентраційний ряд полімерних композитів можна розбити на три окремі області: 1) від 0 до 7 об.% Fe – область, де матрицею є ПП, а КПА-Fe це окремі включення, що розподілені по об'єму матриці. 2) від 7 до 16 об.% Fe – область, де співіснують фаза ПП та КПА-Fe. Ці дві фази є взаємопроникними, тобто неможливо точно сказати, яка фаза є матрицею, а яка фаза – включенням. 3) від 16 до 30 об.% Fe – область, де матрицею є КПА-Fe, в той час, як фаза ПП існує у вигляді окремих включень.

Модифікація магнітним полем досліджуваних композитів призводить до зміни їх морфології. Частинки заліза вибудовуються в провідні стренги, що зорієнтовані у напрямку дії магнітного поля. Під час орієнтація, частинки Fe «витягують» фазу КПА, в якій вони зорієнтовані, оскільки цей полімер характеризується високим ступенем адгезії і частинки заліза не виходять з нього. Тобто, модифікуючи композит, на основі суміші полімерів, магнітним полем, ми не тільки впливаємо на розподіл магнітоактивного наповнювача в композиті, а й змінюємо розподіл полімерної фази, в котрій він локалізований.

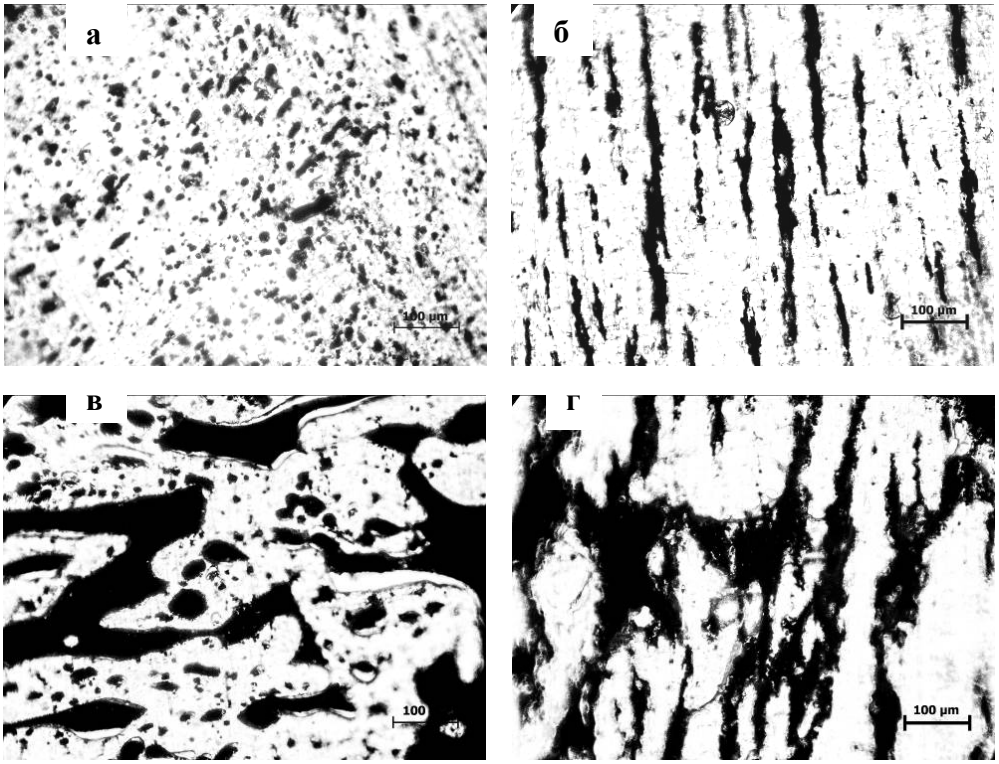


Рис. 1. Оптичні зображення структури композиту ПП/КПА-Fe: (а, в) – вихідні, (б, г) – модифіковані магнітним полем; а, б – 3 об. % Fe; в, г – 10 об. % Fe.

У зразках з концентрацією наповнювача менше 16 об.% Fe спостерігається утворення провідних стренгів, котрі поступово розширюються та зливаються один з одним. При високих концентраціях наповнювача, на оптичних знімках спостерігається орієнтація тільки «відростків» фази КПА-Fe, а включення, котрими виступає фаза ПП, розподілені випадковим чином по об'єму фази КПА-Fe. Таким чином, маємо еволюцію від системи з одновимірним розподілом наповнювача (1D) до тривимірної (3D), що буде відображатись на електричних характеристиках композитів.

Концентраційні залежності електропровідності вихідного та модифікованого композиту ПП/КПА- Fe представлені на рис.2.

З даного рисунку видно, що електропровідність композитів носить перколяційний характер, тому, для її опису в області $\varphi > \varphi_c$, використано рівняння теорії перколяції:

$$\sigma = \sigma_0 (\varphi - \varphi_c)^t, \qquad (1)$$

де σ – провідність композиту, σ_o – параметр, що зв'язаний з провідністю дисперсного наповнювача, φ – концентрація наповнювача в композиті, t – критичний індекс.

Для перколяційної кривої вихідного композиту ПП/КПА-Fe можна спостерігати два різких збільшення значення провідності

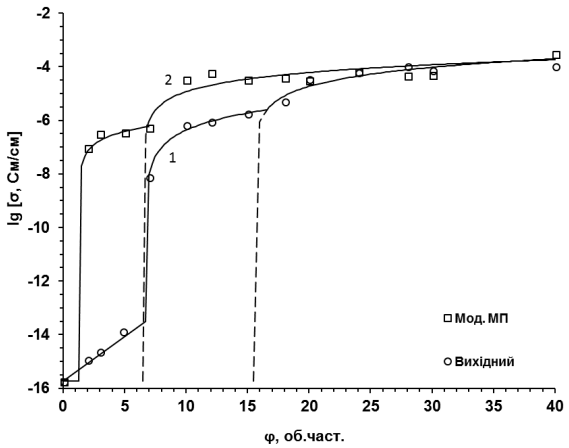


Рис.2. Залежність електропровідності від об'ємного вмісту заліза для композиту ПП/КПА-Fe. Точки – експериментальні значення; лінія 1 та 2 –перколяційна крива для вихідних та модифікованих зразків, відповідно.

композиту при φ_{c1} = 6,7 об.% та φ_{c2} = 15,5 об.% заліза. Така поведінка відповідає морфологічним особливостям полімерних композитів на основі суміші несумісних полімерів та описується в рамках моделі ступеневої перколяції [1].

Параметри перколяційного рівняння, отримані за допомогою фітингу експериментальних значень, занесені до таб.1. Параметри σ_{o1} та σ_{o2}, φ_1 та φ_2, t_1 та t_2 –

Таб.1.

Перколяційні параметри для композиту ПП/КПА- Fe

Композит	σ_{o1}, См/см	σ_{o2}, См/см	φ_{c1}, об.%	φ_{c2}, об.%	t_1	t_2
PP/CPA-Fe	1,00E-04	1,41E-03	0,067	0,155	1,60	1,40
PP/CPA-Fe (MF)	1,07E-05	6,76E-04	0,013	0,066	1,01	1,20

відповідають початку та закінченню області взаємопроникних фаз.

Спочатку, матрицею композиту є фаза ПП, що містить металонаповнені включення КПА-Fe. Концентрація частинок заліза в полімері КПА є такою, що наповнювач утворює стійкий провідний кластер. Тобто, включення КПА-Fe в композиті ПП/КПА-Fe є провідними. Коли в композиті збільшується вміст фази КПА-Fe, при якому концентрація заліза в ПП/КПА-Fe становить 6,7 об.% утворюється неперервний кластер фази КПА-Fe, що забезпечує перший стрибок в електропровідності.

Далі, в концентраційному інтервалі від 7 до 16 об.% Fe, можна спостерігати «поличку» з невеликим зростанням значення провідності композиту, що відповідає співіснуванню двох неперервних фаз ПП та КПА-Fe, при поступовому зростанням об'єму металовмісної фази.

При співвідношенні фаз в композиті, коли концентрація Fe буде вище 16 об.%, фаза КПА-Fe стає матрицею, а фаза ПП являє собою окремі включення в композиті. Це приводить до другого скачка провідності. Подальше зростання провідності композиту пов'язано зі збільшенням концентрації металовмісної фази в об'ємі композиту, а в той час, як розмір включень ПП зменшується.

Після модифікації композиту магнітним полем відбуваються суттєві структурні перетворення. Утворення провідних стренг впливає на значення порогу перколяції досліджуваних композитів. Для зразків, сформованих під дією магнітного поля, значення порогу перколяції зменшується і становить φ_{c1} = 1,3 об.%, а φ_{c2} = 6,6 об.% заліза (таб.1). Як видно з рис.2 протяжність плато, що відповідає співіснуванню двох взаємно проникних фаз, також зменшується.

Значення критичного індексу t є розмірнозалежним парамтером. Теоретичне значення для тривимірного випадку становить t = 2, а для одновимірного t = 1. Морфологічних особливості композиту впливають на значення t, і для композиту на основі суміші полімерів становить 1,6 та 1,4, що є меншим, ніж теоретичне. Модифікація магнітним полем досліджуваних композитів зменшує значення t до 1,01 та 1,2. Тобто, значення критичного індексу t змінюється і стає близьким до одиниці для першої перколяційної області, що є характерним для систем з одновимірною структурою наповнювача, яка утворюється стренгами, зорієнтованими у напрямку дії магнітного поля, і яка відповідає 1D структурі із значенням t = 1,0. При збільшенні концентрації заліза стренги починають зливатися між собою, що призводить до утворення тривимірного перколяційного кластера, котрий відповідає 3D розподілу наповнювача із значенням t = 1,2 для другої перколяцйної області. Таким чином, в широкому концентраційному інтервалі відбується суміш 1D і 3D розподілів наповнювача, що і дає проміжне значення t.

Таким чином, отримані результати по електропровідності металонаповнених композитів на основі суміші полімерів узгоджуються з отриманими даними по структурі композитів.

1. Mamunya Ye, Levchenko V, Boiteux G., Seytre G., Zanoaga M., Tanasa F., Lebedev E. Controlling morphology, electrical, and mechanical properties of polymer blends by heterogeneous distribution of carbon nanotubes. Polymer Composites, 2015, 37 (8): 2467-2477.
2. Boudenne A., Mamunya Ye. P., Levchenko V.V. et. al. Improvement of thermal and electrical properties of Silicone-Ni composites using magnetic field. Eur. Polym. J., 2015, 63: 11-19.

ВПЛИВ МІКРОФАЗОВОГО РОЗДІЛУ ПОЛІУРЕТАНОВИХ ІОНОМЕРІВ НА ЯКІСТЬ ПОФАРБУВАНЬ ТКАНИН

Г.В. Міщенко[1], Т.А. Попович[2], В.А. Ткач[1], І.О. Кулікова[1]

[1]Херсонський національний технічний університет
Бериславське шосе, 24, 73008, Херсон, Україна
ximiecology@kntu.net.ua
[2]Херсонський державний університет
40 років Жовтня (Університетська), 27, 73000, Херсон, Україна

Досягнення полімерної хімії в області створення нових високомолекулярних сполук (ВМС) мають важливе значення для текстильної галузі, зокрема, для хімічної технології волокнистих матеріалів і випуску якісних текстильних матеріалів з вимоговими властивостями. За допомогою полімерних речовин текстильним матеріалам надають широкий спектр споживчих властивостей, в тому числі і таких, що не є властивими для волокноутворюючих полімерів, з яких виробляють текстильні матеріали. Зокрема, ВМС відіграють важливу роль у художньому оформленні тканин – фарбуванні і друкуванні, яке здійснюється за пігментною технологією. В ролі пігментів при цьому використовують як мінеральні, так і органічні речовини, а також металеві порошки, в тому числі порошки Алюмінію та бронзи, за допомогою яких формують «модні ефекти» на тканинах під «срібло» та «золото».

Пігменти фіксують на тканинах полімерними плівками, що формуються спеціальними зв'язуючими – плівкоутворюючими ВМС, які використовуються у формі водних дисперсій і наносяться на тканини разом з пігментами.

Властивості плівок, сформованих на поверхні тканин, визначають якість опорядженої тканини, зокрема, стійкість закріплення пігменту на тканині і міцності пофарбування, еластичність надрукованої тканини, а, насамперед, інтенсивність кольору, що залежить від ступеня прозорості полімерної плівки. У зв'язку з цим до полімерних зв'язуючих пігментних складів висувають багато вимог, яким до теперішнього часу найбільше задовольняють акрилові сополімери.

Але в останній час ринок ВМС, що можуть бути використані у хімічній технології волокнистих матеріалів для їх опорядження, в тому числі для друкування пігментами поповився за рахунок поліуретанових (ПУ) іономерів, що здатні формувати не тільки міцні, але й еластичні плівки.

Метою роботи було дослідження впливу іонних груп в макромолекулах поліуретанів на інтенсивність пофарбувань пігментами.

Задачі дослідження визначалися тим, що ПУ взагалі здатні до мікрофазового розділу [1], а введені іонні групи в макромолекули полімеру впливають на цю властивість полімеру [2].

Мікрофазова структура плівки впливає на ступінь прозорості плівки, а, відповідно з цим, і на інтенсивність пігментного забарвлення тканини.

Оскільки інтенсивність забарвлення входить до основних показників якості пофарбованої тканини, при виборі типу полімеру, придатного до використання в якості зв'язуючого, визначали перш за все саме цей показник.

В роботі використано три водні дисперсії поліуретанів, а саме, аніонактивні сульфовмісного [3] і карбоксилвмісного [4] полімерів, катіонактивний [5] і неіонний, стабілізований поверхнево-активними речовинами (ПАР).

Інтенсивність пігментного забарвлення, закріпленого на тканині поліуретанами, визначали за функцією Гуревича-Кубелки-Мунка K/S:

$$K/S = \frac{(1-R^2)}{2R},$$

де R – коефіцієнт відображення, %.

Виміри R здійснювали на спектрофотометрі «Spekol-II» (Німеччина).

Для формування пігментованої плівки на тканині, останню фарбували складом, що містив пігмент і поліуретанову водну дисперсію, а після фарбування піддавали сушінню та тепловій обробці при температурі 150°С, 3 хвилини. В табл. 1 наведено дані з вимірювань функцій K/S.

Таблиця 1

Вплив типу поліуретану на інтенсивність забарвлення пігментом червоним 2 СТП

№ з/п	Тип дисперсії	Групи, які забезпечують самодиспергування дисперсії у воді	Інтенсивність забарвлення, K/S
1.	Аніонактивна сульфовмісна	$-SO_3^-$	5,69
2.	Аніонактивна карбоксилвмісна	$-COO^-$	5,94
3.	Катіонактивна	$-\overset{\vert}{\underset{\vert}{N^+}}-$	6,20
4.	Неіонна	ПАВ	5,30

Із табл. 1 видно, що за інтенсивністю забарвлення по мірі зниження показника поліуретанові дисперсії розташовуються в наступний ряд: катіонактивна → аніонактивна з карбоксилвмісним полімером → аніонактивна з сульфовмісним полімером → дисперсія, стабілізована ПАР. Найбільш близькі за інтенсивністю пофарбування до акрилових дисперсій, що є найбільш поширеними, формують поліуретанові дисперсії катіонактивні. З числа аніонних дисперсій – дисперсії на основі карбоксилвмісних поліуретанів забезпечують більш близькі до еталону пофарбування.

Із зниженням температури теплової обробки тканини після фарбування інтенсивність забарвлення знижується у всіх випадках, тобто прозорість плівок і інтенсивність забарвлення в значній мірі залежать від температури формування плівки.

Вивчення впливу типів ПУ на інтенсивність забарвлення, а також температури сушіння тканини і її термічної обробки після сушіння дозволили зробити рекомендації щодо умов теплової обробки тканини для формування найбільш інтенсивного забарвлення та вибрати поліуретанові дисперсії, за допомогою яких забезпечується найбільш якісне фарбування.

Висновки

1. Показано, що внаслідок здатності блоків ланцюга макромолекул поліуретанів до мікрофазового розділення режим сушіння надрукованої тканини впливає на інтенсивність забарвлення. Зниження температури сушіння обумовлює посилення мікрофазового розділу в структурі плівки й обумовлює зниження інтенсивності забарвлення.

2. Відзначено, що внаслідок того, що сульфогрупи обумовлюють посилення ступеня мікрофазового розділення гнучких і жорстких блоків полімеру, застосування сульфовмісних поліуретанів характеризується більшою втратою інтенсивності при зниженні температури сушіння в порівнянні з застосуванням карбоксилвмісного поліуретану. Результатом зазначеної особливості сульфовмісного поліуретанового іономера є менш інтенсивне забарвлення в порівнянні з еталоном.

1. Липатов Ю. С. Коллоидная химия полимеров: [монографія] / Ю.С. Липатов. – К.: Наукова думка. – 1984. – 344 с.
2. Чумак Л. О. Сульфовмісні поліефіруретани та водні дисперсії на їх основі : автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. хім. наук : спец. 02.00.06 “Хімія високомолекулярних сполук” / Л. О. Чумак. – К., 1995. – 20 с.
3. Греков А. П. Полиуретановые латексы / А. П. Греков, А. Г. Яковенко // Физикохимия и модификация полимеров : [сб. науч. трудов]. – К. : Наукова думка, 1987. – С. 100–115.
4. А. с. 1286604 СССР, МКИ³ Д06Р С08L 1/08. Способ получения полиуретановой дисперсии / В. М. Непышневский, Ф. Х. Самигуллин (СССР).
5. А. с. 788693 СССР, МКИ³ Д06Р С08L 1/08. Способ получения полиуретановой дисперсии / В. М. Непышневсикй, Ф. Х. Самигуллин, Р. Р. Сафин (СССР).

ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ КОНЦЕНТРАЦІЙНИХ ЧИННИКІВ НА ПРОЦЕС ХІМІЧНОЇ МЕТАЛІЗАЦІЇ ПОРОШКОПОДІБНОГО ПОЛІВІНІЛХЛОРИДУ

В.С. Моравський[1], А.М. Кучеренко[1], М.П. Паньків[1], L. Dulebova[2], I. Gajdos[2]

[1]Національний університет „Львівська політехніка”
вул. С. Бандери, 12, 79013, Львів, Україна
vmoravsky@gmail.com
[2]Technical University of Kosice
Letniaya str. 9, 04200 Kosice, Slovak Republic

В сучасних умовах швидкоплинності ринку і попиту споживачів виникає необхідність у створенні нових високоякісних виробів, виробництво яких займає мінімальні часові і економічні затрати, в порівнянні з традиційними методами обробки. Полімери знайшли широке використання в якості конструкційних і інженерних матеріалів головним чином завдяки властивостям, які роблять їх технологічнішими в порівнянні з металами. Вони володіють високою стійкістю до корозії, низькою питомою масою, естетичним зовнішнім виглядом і т.д. Однак полімерні матеріали також мають і ряд недоліків, які не є притаманними для металів. В порівнянні з металами полімери мають меншу механічну міцність, відносно низьку термічну стабільність і т.д. Таким чином, логічним є об'єднати полімери і метали в матеріали, які володітимуть перевагами вихідних речовин з мінімальною кількістю їх недоліків. Металонаповнені полімерні композити, як матеріали, що поєднують найкращі властивості полімеру і металу, характеризуються рядом нових властивостей, які є відсутніми у вихідних матеріалів. Такі композиційні матеріали складаються з двох або більше компонентів, які діаметрально відрізняються за своїми властивостями.

Використання розробленого методу введення металевого наповнювача в полімерну матрицю на стадії одержання кінцевого виробу в результаті металізації поверхні вихідної полімерної сировини [1, 2] є цікавим з погляду можливості одержання високотехнологічних матеріалів. Обов’язковим етапом розроблення ефективної технології металізації полімерної сировини є дослідження спрямовані на встановлення впливу концентраційних чинників на процес хімічної металізації. Така інформація є необхідною для одержання виробів з металонаповнених полімерних композитів, які характеризуються високими і прогнозованими технологічними та експлуатаційними властивостями.

Метою даної роботи було встановити вплив концентрації компонентів розчинів хімічної металізації на ефективність осадження міді на активованій полімерній поверхні. Для досліджень використовували активований дрібнодисперсним цинком порошкоподібний суспензійний полівінілхлорид [3]. Осадження міді проводили в нестабілізованих розчинах хімічного відновлення, які складаються з сульфату міді, трилону–Б і формаліну в якості комплексоутворювача і відновника.

Встановлено, що основною умовою для одержання металізованої полімерної сировини є забезпечення формування мідного покриття на активованій полімерній поверхні, а не в об’ємі розчину. Одержання якісної металізованої полімерної сировини можливе лише в істинних розчинах хімічної металізації. Збільшення концентрації компонентів розчинів хімічної металізації позначається на втраті стабільності розчинів і утворенні малоефективних колоїдних розчинів. Умовою існування істинних розчинів є вища мольна концентрація трилону Б у порівнянні з мольною концентрацією $CuSO_4$. В цих умовах відбувається повне зв’язування іонів міді в комплекс з трилоном Б. Кількість металу на металізованій полімерній поверхні можна контролювати зміною концентрації реагентів в розчинах хімічної металізації.

1. Features of the Production of Metal-filled Composites by Metallization of Polymeric Raw Materials / V.Moravskyi, I. Dziaman, S. Suberliak, O. Grytsenko, M. Kuznetsova // 2017 IEEE 7th International Conference on Nanomaterials: Applications and Properties (NAP-2017) Vol.3. - Zatoka, Ukraine, September 10–15. – 2017. - P. 03NNSA18.
2. Research into kinetic patterns of chemical metallization of powder-like polyvinylchloride / V. Moravskyi, I. Dziaman, S. Suberliak, M. Kuznetsova, T. Tsimbalista, L. Dulebova // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies . - 2017. - № 4/12 (88). – P. 50-57.
3. Дослідження ефективності активації порошкоподібного полівінілхлориду / В.С. Моравський, І.З. Дзяман, Н.М. Баран, А.М. Кучеренко, Л. Дулебова // Вісник НУ “Львівська політехніка”: Хімія, технологія речовин та їх застосування”. – 2017. – № 868. – С. 413-418.

ИНДУЦИРОВАННОЕ РЕАКЦИЕЙ ФАЗОВОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ В ФОРМИРУЮЩИХСЯ *in situ* СМЕСЯХ ЛИНЕЙНЫХ ПУ С ПММА. БИНОДАЛЬ И СПИНОДАЛЬ.

В.В. Мужев, В.Д. Мышак, О.В. Бабич, А.Е. Нестеров

Інститут химии высокомолекулярних соединений НАН Украины
Харьковское шоссе, 48, 02160, Киев, Украина
muzhev11@ua.fm

Существуют разные способы получения полимерных композиций. Это смешение полимеров в растворах и расплавах, получение полу- и полных взаимопроникающих полимерных сеток (ВПС), а также смешение линейных полимеров путем реакции одного полимера в присутствии сформированного другого линейного полимера. Свойства таких систем определяются их морфологией, которая формируется в процессе их получения. Так как подавляющее большинство полимеров несовместимы, формирование структуры таких композиций определяется механизмом фазового разделения, определяемого в какой области фазовой диаграммы – метастабильной или в области неустойчивых состояний происходит фазовое разделение. Поэтому одной из центральных задач в этой области является получение фазовых диаграмм и исследование механизмов фазового разделения. В настоящее время имеется огромное количество фазовых диаграмм для растворов и смесей готовых полимеров, многие из которых обобщенны в соответствующих справочных пособиях. В случае ВПС или формирования *in situ* линейных полимеров, то они получены в основном для полу-ВПС последовательного отверждения, смесей линейных полимеров, где один из компонентов формируется в результате реакции в присутствии второго уже готового линейного полимера. Особенностью таких систем является тот факт, что формирование их структуры, а, следовательно, и физико-механических характеристик, определяется соотношением двух одновременно протекающих процессов: скоростью химических реакций и скоростью фазового разделения, а также его механизмом[1].

В результате этих исследований установлено, что фазовое разделение в таких системах в ходе одновременно протекающих реакций и фазового разделения может осуществляться по нескольким механизмам: нуклеации и роста, механизму спинодального распада или по смешанному - сначала по механизму нуклеации и роста, а по мере протекания реакций по механизму спинодального распада. Фазовое состояние таких систем, где в процессе реакции изменяется концентрация лишь одного полимера представляется в виде треугольных диаграмм, как и для смесей двух полимеров в общем растворителе. В случае же получения одновременных ВПС или при формировании *in situ* смесей линейных полимеров в результате одновременно протекающих обеих реакций синтеза, в ходе процесса изменяются соотношения всех компонентов. Поэтому представить фазовое состояние таких систем в виде треугольных диаграмм невозможно, а лишь в пространственных координатах XYZ [2], причем с получением бинодалей и спинодалей в целях прогнозирования механизма фазового разделения при дальнейшем протекании реакций.

В настоящей работе нами получена такая диаграмма – бинодаль и спинодаль -для формирующихся *in situ* смесей двух линейных полимеров -полиуретана (ПУ), полиметилметакрилата (ПММА) в процессе одновременно протекающих реакций полимеризации и полиприсоединении. Полиуретан получали из макродиизоцианата (МДИ) на основе олиготетраметиленгликоля (M_n =1000 г/моль), гексаметилендиизоцианата и диэтиленгликоля в качестве удлинителя цепи. Мольное соотношение олигогликоль:диизоцианат составляло 1:2, концентрация инициатора полимеризации ММА-2,2/-азо-*бис*-изобутиронитрила-0,005 моль/л. Реакцию проводили при 60 ^oC [2]. Для построения фазовой диаграммы использовали результаты измерения интенсивности светорассеяния от времен реакции. По изломам на таких зависимостях определяли времена начала фазового разделения и времена, когда система входит в область неустойчивых состояний. Первый излом относится к началу фазового разделения, т.е. вхождения системы в область метастабильного состояния, где фазовое разделение происходит по механизму нуклеации и роста (точки бинодали), а второй - началу вхождения системы в область неустойчивых состояний, где фазовое разделение происходит по механизму спинодального распада (точки спинодали)[1]. Располагая данными зависимостей времен начала фазового разделения (бинодалей) и времен вхождения в область неустойчивых состояний (спинодалей) от соотношения

компонентов в исходных смесях МДИ и ММА, а также кривыми кинетических исследований, из которых определялись степени конверсии в точках бинодали и спинодали, мы представили их в виде кривых в координатах XYZ и ее проекций на плоскости ZX, ZY и XY, рис 1.

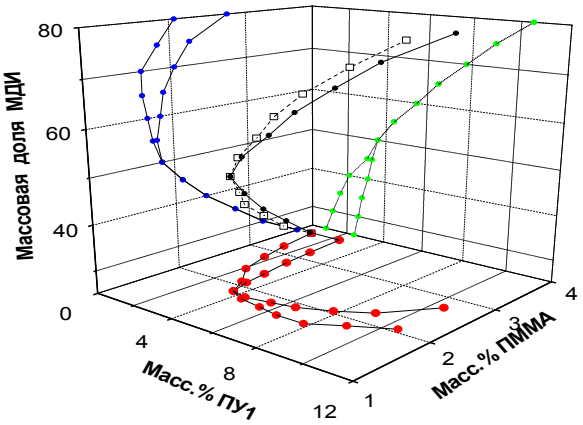


Рис. 1. Фазовая диаграмма смеси ПММА-ПУ и ее проекции на плоскости ZX и ZY.

Такое представление данных позволяет полностью охарактеризовать фазовое состояние системы, в частности, из проекций на плоскости ZX, ZY и XY, определить степени конверсии компонентов в начале фазового разделения, поведение системы в начале фазового разделения и предсказать дальнейшее поведение в процессе реакции в зависимости от состава смеси исходных компонентов. Из зависимостей времен начала фазового разделения, вхождения системы в область неустойчивых состояний, а также степеней конверсии от исходного состава смесей МДИ с ММА наблюдаются минимумы при концентрации МДИ ≈ 50 мас. %. («критический» состав). В данном случае диаграмма состояния в координатах XY несимметрична, а точка бинодали и спинодали совпадают при степенях конверсии МДИ и ММА равных ≈3,6 и 1,85 масс. % соответственно. Это означает, что при достижении этих степеней конверсии система сразу входит в область неустойчивых состояний, и дальнейшее фазовое разделение в ходе реакции будет осуществляться по механизму спинодального распада. При других составах смесей исходных компонентов фазовое разделение будет проходить в две стадии: сначала система входит в метастабильную область фазовой диаграммы, где фазовое разделение происходит по механизму нуклеации и роста, а при дальнейшем протекании реакции система, пересекая спинодаль, войдет в область неустойчивых состояний, где фазовое разделение будет проходить по механизму спинодального распада [3].

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о том, что фазовое состояние формирующихся *in situ* смесей линейных полимеров в результате одновременно протекающих реакций обоих компонентов можно успешно представлять в виде пространственных диаграмм в координатах XYZ. Такое построение позволяет в более полной мере охарактеризовать фазовое состояние системы в начале фазового разделения и спрогнозировать механизм фазового разделения в ходе дальнейших реакций при выбранном соотношении компонентов исходной смеси, а следовательно и формирование структуры конечных продуктов.

1. Lipatov Y.S., Nesterov A.E. Thermodynamics of polymer blends / Technomic Publishing Co., Lancaster. Basel. Switzerland 1997. 450 p.
2. Мужев В.В., Мышак В.Д., Бабич О.В., Нестеров А.Е. Фазовое состояние формирующихся *in situ* смесей линейных полимеров и полу-ВПС в начале фазового разделения и гелеобразования / DOI: 10.26456/vtchem18 / Вестник ТвГУ. Серия: Химия. 2018. № 1. С. 138-146.
3. Kui T., Lee J.-H./Phys.Rev.Lett. 1996. Vol.76, N20. P. 3746-3749.

ФОРМУВАННЯ НАНОЧАСТОК СРІБЛА У ГІДРОГЕЛІ ПВС-ПЕГ ПІД ДІЄЮ ОПРОМІНЕННЯ ЕЛЕКТРОНАМИ

В.Б. Неймаш, Г.Д. Купянський, І.В. Ольховик, В.І. Стьопкін,
П.М. Литвинчук, В.Ю. Поварчук, І.С. Рогуцький

Інститут фізики НАН України
просп. Науки, 46, Київ, 03028, Україна
neimash@gmail.com

Існує проблема надання бактерицидних властивостей медичним пов'язкам із радіаційно-зшитих полімерних гідрогелів. Вона зумовлена тим, що іонізуюча радіація, яка використовується для зшивки [1], деструктивно впливає на більшість фармакологічних засобів, розміщених в гідрогелі.

Ефективним антисептичним засобом стійким до радіації є наночастинки срібла, діаметром біля 50 нм за умови їх концентрації 20 мг/л та вище [2]. Нещодавно було показано, що можливе формування таких наночастинок безпосередньо в об'ємі поліакрилового гідгрогелю в результаті радіаційно-хімічної реакції відновлення іонного срібла з використанням гамма-опромінення [3].

Метою даної роботи є дослідити можливості формування наночастинок срібла в обємі біосумісного гідрогелю на основі системи полівиниловий спирт – поліетиленгліколь (ПВС-ПЕГ) під час його зшивки електронним опроміненням.

Досліджено процес формування наночастинок срібла у гідрогелі ПВС-ПЕГ, детально описаному в [1], у процесі опромінення електронами з енергією 4 МеВ у діапазоні доз 25-60 кГр. Вихідні розчини полімерів в якості джерела іонів срібла містили нітрат $AgNO_3$ в діапазоні концентрацій 10-30 мг/л. Досліджено спектри поглинання світла гідрогелями в діапазоні довжин хвилі 200-600 нм, а також дані електронної мікроскопії поверхні зневоджених гідрогелів.

На рис. 1 наведено спектри поглинання світла зразків гідрогелю з різним вмістом $AgNO_3$ у вихідному розчині, які були опромінені однаковою дозою 50 кГр. Характерний широкий максимум, що спостерігається на рис. 1 за значень λ поблизу 400 нм – це смуга плазмонного поглинання наночастинок срібла [4]. Видно, що амплітуда смуги корелює з концентрацією нітрату срібла у вихідному розчині. При цьому положення максимуму цієї смуги з підвищенням концентрації $AgNO_3$ зміщується в бік більших довжин хвилі світла λ. Ці дані наведено у табл. 1.

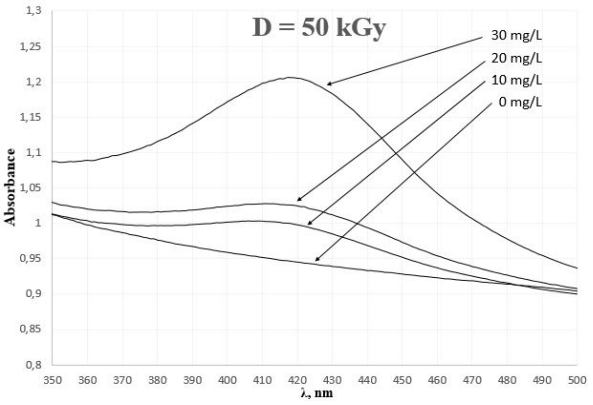


Рис. 1. Зміна амплітуди піку оптичної щільності гідрогелю в залежності від концентрації нітрату срібла. Доза опромінення - 50 кГр.

Табл. 1

Концентрація $AgNO_3$, мг/л	λ, нм	Розмір наночасток, нм
10	406	45
20	411	55
30	417	70

Амплітуда піків на рис. 1 пропорційна концентрації наночастинок срібла. Відповідно, зі зростанням концентрації нітрату срібла у розчині зростає і концентрація наночастинок срібла у гідрогелі після опромінення. Положення смуги плазмонного поглинання використано для оцінки переважного розміру наночастинок відповідно даним роботи [4]. Отримані результати наведені у табл. 1. Видно, що зі збільшенням концентрації нітрату срібла у вихідному розчині збільшується і переважний розмір наночастинок срібла у гідрогелі.

На рис.2 показано, як змінюється оптичний спектр гідрогелю з вихідним вмістом $AgNO_3$ 20 мг/л зі збільшенням дози електронного опромінення. Чітко видно зростання амплітуди та зсув положення піку полоси плазмонного поглинання. У табл. 2 наведені значення довжини хвилі λ на піку полоси та відповідні оцінки домінантного розміру наночастинок.

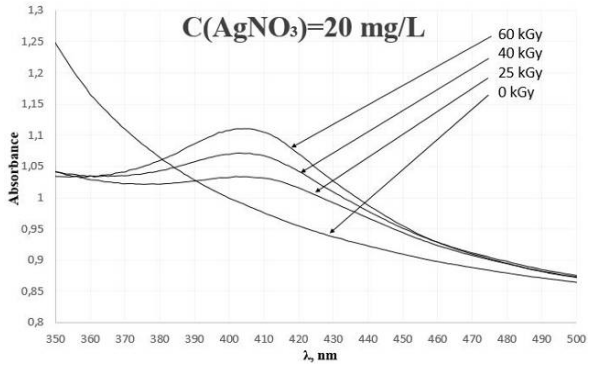


Рис. 2. Зміна спектру оптичної щільності гідрогелю в залежності від дози опромінення в діапазоні 0 – 60 кГр.

Табл. 2

Доза опромінення, кГр	λ, нм	Розмір наночасток, нм
25	402	43
40	403	44
60	405	45

Електронно-мікроскопічні (SEM) дослідження радіаційно-зшитих гідрогелів ускладнено неможливістю досягнення потрібного вакууму у мікроскопі через інтенсивне випаровування води, з якої на 85% складається гідрогель [1]. Однак принципову інформацію про наявність і розміри металевих частинок у гідрогелі за допомогою SEM можна отримати і на зневоджених тривалою сушкою його зразках. При цьому об'єм зразків зменшується майже на порядок, концентрація Ag-частинок зростає і частина з них коагулюють у скупчення. Однак це не завадило виявити присутність в такому «сушеному» гідрогелі металевих частинок розміром 40-70 нм та їх дифузних скупчень масштабу сотень нанометрів. Зокрема на рис.3 представлено SEM-зображення поверхні опроміненого зразку гідрогелю в режимі розсіяних електронів. Розмір найменших плям становить 40-45 нм, а великі масштабу 100-300 нм виглядають як скупчення менших. Відповідність цих плям скупченням металевого срібла підтверджується тим, що вони спостерігаються і в режимі «compo» – тобто в режимі «обернено відбитих електронів», сигнал якого слабо зв'язаний з топографією поверхні, а пропорційний середньому атомному номеру об'єкту відбиття.

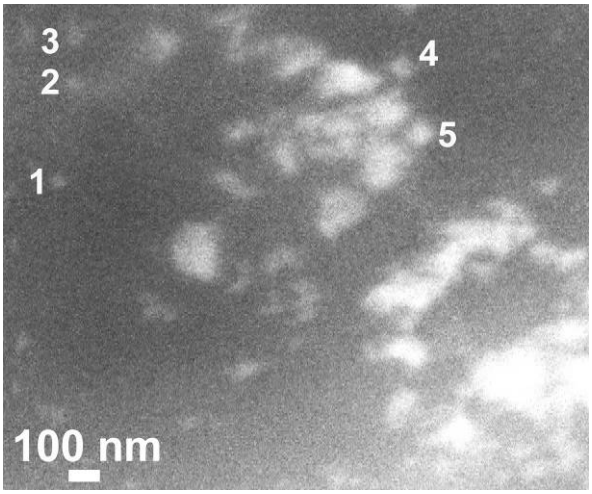


Рис. 3. Поверхня зразка з вихідним вмістом $AgNO_3$ 30 мг\л, опроміненого дозою 50 кГр. Цифрами позначено наночастинки срібла характерного розміру: 1,2,3 – 40-45 нм, 4 – 55 нм, 5 – 70 нм.

На рис. 4 показані SEM-зображення скупчень часток та амплітуда сигналу за лінією А-В. На результуючій кривій можна виділити принаймні дві ділянки, що відповідають двом різним наночастинкам. Домінантний розмір і концентрація частинок та їх скупчень корелюють з вмістом AgNO3 та дозою опромінення, аналогічно даним оптичного поглинання.

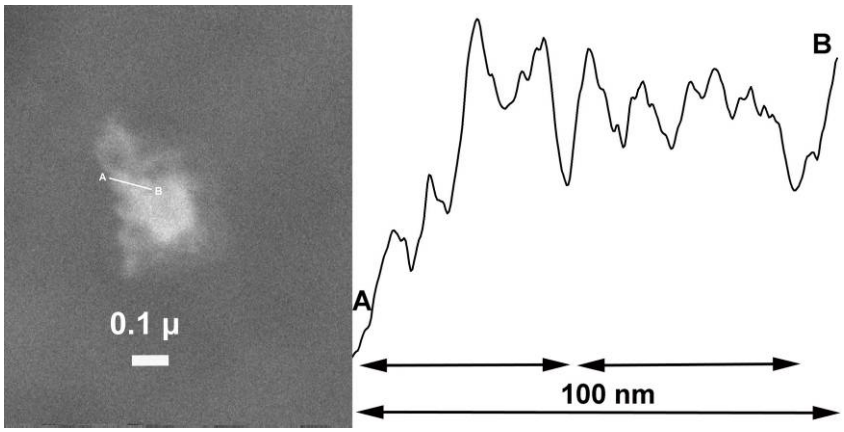


Рис. 4. Мікроскопічне зображення скупчення часток та амплітуда сигналу за лінією А-В.

Отримані результати інтерпретуються наступним чином.

При розчиненні нітрату срібла у воді і приготуванні гідрогелю утворюються позитивно заряджені іони срібла ($AgNO_3 \rightarrow Ag^+ + NO_2^-$). Під електронним опромінюванням відбувається іонізація та радіоліз води з утворенням великої концентрації вільних електронів. Певна їх частина взаємодіють з іонами срібла та відновлюють їх, тобто переводять їх із зарядженого іонного у нейтральний металевий стан. Відновлені атоми срібла завдяки відсутності електростатичного відштовхування преципітують один з одним, утворюючи наночастинки. Одночасно відбувається процес радіаційної зшивки полімерів, в результаті якого виникає 3-d сітка із полімерних макромолекул. Розмір комірки такої сітки має масштаб порядку сотень нанометрів. Тому така наноструктуризація гідрогелю може становити певну перешкоду дрейфу наночастинок срібла і їх коагуляції у крупніші скупчення та перетворенню в звичайне колоїдне срібло. Можливо саме це є причиною відносно малої зміни домінантного розміру наночасток при збільшенні в рази концентрації $AgNO_3$ та дози опромінення. Важливо зазначити, що в розглянутих діапазонах концентрацій срібла та доз електронного опромінювання базовий радіаційно-зшитий гідрогель зберігає фізико-хімічні властивості, необхідні для медичного застосування [1].

Таким чином, показана можливість формування наночастинок срібла в гідрогелі на основі системи ПВС-ПЕГ в процесі його радіаційної зшивки високоенергетичними електронами.

Двома незалежними методами визначено вплив концентрації іонного срібла та дози радіації на домінантний розмір наночастинок.

1. Неймаш В. Б. та ін. Фізичні властивості радіаційнозшитих гідрогелів полівініловий спирт–поліетиленгліколь в контексті застосування в медичних пов'язках //Український фізичний журнал. – 2017. – №. 62,№ 5. – С. 400-409.
2. Кістерска Л. Д. та ін. Інноваційна технологія виробництва біосумісних нанодезінфектантів нового покоління //Вісник Національної академії наук України. – 2015. – №. 1. – С. 39-48.
3. Boonkaew B. et al. Development and Characterization of a Novel, Antimicrobial, Sterile Hydrogel
4. Dressing for Burn Wounds: Singl-Step Producton with Gamma Irradiation Creates Silver Nanoparticls l
5. and Radical Polymerization //Journal of pharmaceutical sciences. – 2014. – Т. 103. – №. 10. – С. 3244-3253.
6. Дмитрук М. Л., Малинич С. З. Поверхневі плазмонні резонанси та їх прояв у оптичних властивостях наноструктур благородних металів //Укр. фіз. журн. Огляди. – 2014. – Т. 9. – №. 1. – С. 3-37.

СТРУКТУРИРОВАНИЕ ОЛИГОМЕРНЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ КАУЧУКОВ ФЕРРОЦЕНСОДЕРЖАЩИМИ КОМПОНЕНТАМИ

Е.Ю. Нестерова

Днепровский национальный университет им. О. Гончара
пр.Гагарина, 72, г.Днепр, 49010, Украина
kafedra.vms@gmail.com

Одним из направлений повышения энергетических характеристик смесевого твердого ракетного топлива (СТРТ) является создание энергонасыщенных полимерных систем, которые содержат высокоэнергетические азидные, тетразольные, нитроаминные, гидразонные группы, имеющие высокую (в ряде случаев положительную) теплоту образования. В то же время уменьшение содержания углерода и водорода в полимерной матрице приводит к увеличению плотности композиции, улучшению кислородного баланса и увеличению выхода газообразных продуктов [1,2], что позволяет создавать на основе таких систем высокоплотные СТРТ с высоким импульсом тяги [3]. С этой целью создаются новые полимерные системы, содержащие N-N и C-N-связи. Сравнительно недавно [4] в качестве структурообразователей полимерной композиции были разработаны диглицидиламинные эпоксидные смолы на основе бис-гидразонов, введение которых позволяет повысить энергетические характеристики СТРТ и скорость горения топливного заряда.

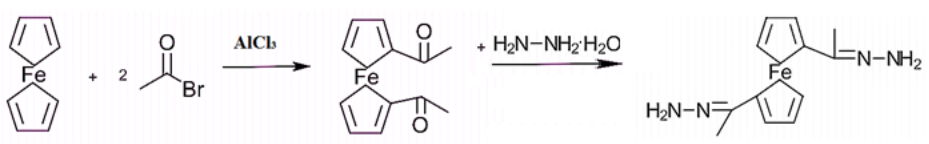
Известен процесс отверждения полимеров, содержащих эпоксидные группы при повышенных температурах под действием бис-гидразонов [5] за счет раскрытия эпоксидной группы каучука гидразонным фрагментом отвердителя. Поскольку активность гидразонов при раскрытии концевых эпоксидных групп в эпоксиуретановых каучуках намного меньше, чем аминов, структурирование гидразонами протекает только при повышенных температурах. Это позволяет получить однородную композицию при смешивании полимерного горюче-связывающего с дигидразонным отвердителем при температуре +50 - + 60°С. Таким образом, использование бис-гидразонов позволяет сделать процесс структурирования каучуков с концевыми эпоксидными группами более селективным и повысить энергетические характеристики полимерной матрицы за счет образования N-N связей.

Использование СТРТ для стартового ускорителя многоступенчатой ракеты предусматривает достаточно высокие значения скорости горения данного топлива, достижение которых часто достигается за счет добавления регуляторов скорости горения (РШГ), таких как производные ферроцена. В качестве штатных регуляторов скорости горения СТРТ наиболее широко используются алкил производные ферроцена, такие как 1,1 '-диетилфероцен, н-бутилфероцен, катоцен. Однако, их тенденция к миграции и чувствительность к окислению ограничивают возможность их использования.

Для обеспечения стабильных физико-химических характеристик топлива в процессе хранения и эксплуатации, содержание жидких фероценових соединений в составе СТРТ, как правило, не превышает 1%, тем самым ограничивается возможность повышения скорости горения топливных композиций. Попытки предотвратить диффузию производных ферроцена на поверхность топлива за счет увеличения количества фероценових фрагментов в молекуле, увеличения размеров молекул, содержащих ферроцен, использование сополимеров, содержащих фероценовый фрагмент не привело к положительным результатам. В последнем случае возникает проблема синтетической сложности получения ферроценсодержащих сополимеров и достаточно высокой цены, что приводит к удорожанию катализатора.

Нами предложено использовать для отверждения эпоксиуретановых каучуков (типа ПДИ-3А) дигидразон 1,1'- диацетилфероцена, что позволит провести как структурирование каучуков с образованием полимерной сетки, так и закрепления фероценильного фрагмента в полимерной матрице для предотвращения миграционных процессов.

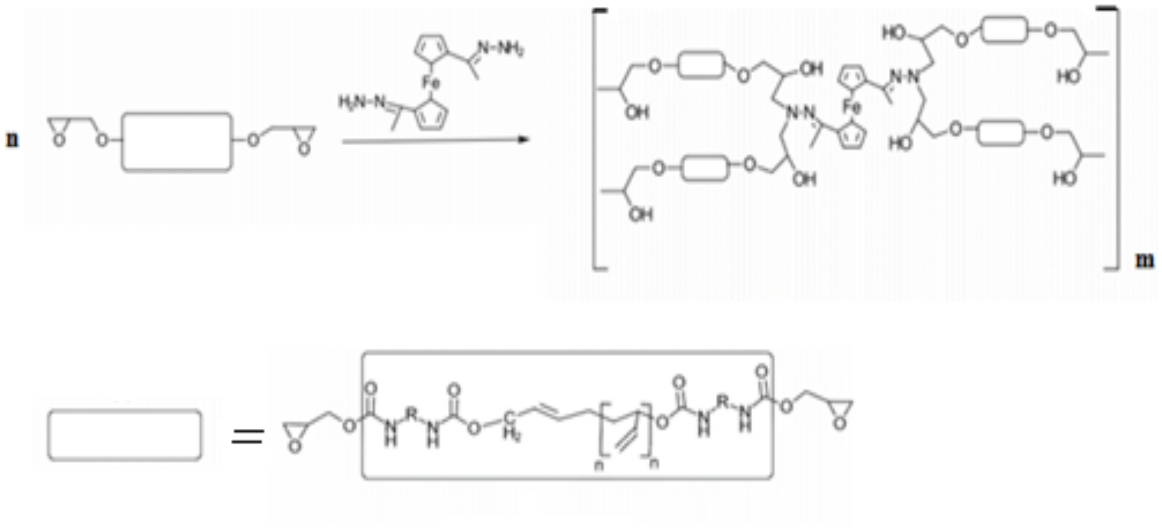
Синтез дигидразона 1,1'- диацетилфероцена (ДГДАФ) проводили реакцией гидразинолиза 1,1'-диацетилфероцена (ДАФ), синтезированного ацетилированием ферроцена по реакции Фриделя -Крафтса с двойным избытком ацетилбромида в присутствии катализатора $AlCl_3$ [6], по схеме:



Ферроцен ДАФ ДГДАФ

Структура полученного ДГДАФ подтверждена на основании данных ЯМР^{1}Н – и хроматомасс- спектрометрии.

В качестве модельного горюче-связывающего нами был использован олигомерный полибутадиеновый каучук з концевыми эпоксидными групами (содержание эпоксидных групп 1,8%), полученный на основе полибутадиена НТРВ, изофорондиизоцианата и глицидола. ДГДАФ растворяли в минимальном количестве диоктилсебацината, смешивали с олигомерным каучуком и выдерживали при температуре +80 - +85^{o}С длительное время. Отверждение протекает по схеме:



Получен резиноподобный эластичный материал темно-красного цвета (см.рис.1), который не растворим к воде и водных растворах щелочи, незначительно набухает в этаноле и ДМФА, сильно набухает в бензоле, толуоле, хлороформе и уксусной кислоте.



Рис.1 Внешний вид отвержденного ДГДАФ эпоксиуретанового каучука.

Необходимо отметить, что модельная реакция отверждения смеси эпоксидной смолы ЭД-20 и ДГДАФ происходит при длительном нагреве с образованием твердого стеклообразного материала

1. Паушкин Я.М. Жидкие и твердые химические ракетные топлива – М.: Наука, 1978. — 192 с.
2. Talawar M. B. Environmentally compatible next generation green energetic materials (GEMs) / M.B. Talawar at all // Journal of Hazardous Materials. – 2009. – V. 161. – P. 589–607.
3. Лотменцев Ю.М. Синтетические эластомеры – компоненты энергетических материалов/ Ю.М. Лотменцев, Д.В.Плешаков//учебное пособие РХТУ им. Д.И.Менделеева, 2007.- С.5-8.
4. Jain S.R. Solid Propellant Binders/ S.R. Jain // J.Scientific & Industrial Research, 2002.-V.61.-pp. 899-911.
5. Pat. CN 103483554 A (China), C08 G59/4014. Degradable hydrazone epoxy resin curing agent and application thereof. Заявлено 24.09.2013. Опубл.01.01.2014.
6. Перевалова Э.Г. Железоорганические соединения. Ферроцен / Э.Г. Перевалова, М.Д, Решетова, К.И. Грандберг. – М.: Наука, 1983. – С. 41 -54.

СОСТАВ-СТРУКТУРА-СВОЙСТВА ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИХ ПОЛИМЕРОВ И УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Н.А. Огурцов, Ю.В. Носков, А.А. Пуд

Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины
Харковское шоссе, 50, 02160, Киев, Украина
ogurtsov@bpci.kiev.ua

Гибридные полифункциональные материалы на основе углеродных нанотрубок (УНТ) и электропроводящих полимеров (ЭПП) имеют значительный потенциал практического применения. Это связано с уникальными механическими, тепло- и электрофизическими свойствами, присущими УНТ. В свою очередь, ЭПП, такие как полианилин (ПАНИ), полипиррол (ППи) и поли-3-метилтиофен (П3МТ), наряду с такими важными их особенностями как доступность и простота синтеза, обладают стабильностью, высокой технологичностью, электроактивностью, высокой электропроводностью, переменными оптическими, каталитическими, сенсорными и другим свойствами, которые можно регулировать в широком диапазоне. Поэтому, объединение УНТ с ЭПП может привести к созданию новых полифукциональных наноструктурированных материалов, эффективных, в частности, в таких областях, как выработка и хранение электроэнергии, антистатическая, электромагнитная и антикоррозионная защита, оптика, электроника, сенсорика и т.д. Результаты последних публикаций свидетельствуют, что в недалекой перспективе от таких материалов можно ожидать очень высоких удельных характеристик, которые, с одной стороны, сочетают свойства компонент гибридного материала, а с другой, могут быть улучшенными за счет синергетических эффектов. Вместе с тем, несмотря на достигнутые успехи в методологических подходах получения нанокомпозитов на основе УНТ и ЭПП, их широкое практическое применение требует дополнительных исследований особенностей синтеза, взаимосвязи структуры нанокомпозита и его характеристик, размерных эффектов, специфических взаимодействий на границе раздела фаз и их влияния на структруру и свойства отдельных фаз и материала в целом.

В данной работе нанокомпозиты УНТ/ЭПП были синтезированы методом окислительной полимеризацией анилина (АН), пиррола (Пи) и 3-метилтиофена (3МТ) в присутствии УНТ. В результате проведенных исследований нами были развиты представления о механизме и кинетике полимеризации АН. В частности, представлен материальный баланс реакции полимеризации АН в рамках двухступенчатого механизма. Разработан оригинальный метод оценки кинетических параметров отдельных стадий реакции полимеризации АН, а именно; индукционного периода, стадий образования пернигранилина (гомогенного и гетерогенного этапов) и его восстановления анилином до полиэмеральдиновой соли. Показано, что присутствие в реакционной среде нанодисперсной фазы ускоряет указанные стадии в разной степени, что влияет на фундаментальные молекулярные характеристики ПАНИ, в частности на молекулярную массу.

Изучены соотношения состав-структура-свойства полученных нанокомпозитов. Установлено, что полимеризация АН, Пи и 3МТ в присутствии УНТ ведет к образованию нанокомпозитов со структурой ядро-оболочка. Анализ ПЭМ изображений свидетельствует, что при высоких соотношениях [УНТ]/[мономер] формирование фазы ЭПП в виде равномерного тонкого слоя происходит исключительно на поверхности УНТ. Этот вывод для композитов УНТ с ПАНИ, допированным додецилбензолсульфоновой кислотой (ПАНИ-ДБС), был также подтвержден методом малоуглового рассеяния рентгеновских лучей (МУРРЛ). Для композитов с большим содержанием ПАНИ-ДБС кривые МУРРЛ подобны кривой для объемного ПАНИ-ДБС, на которой наблюдается Брэгговская дифракция на ламелярных структурах. Кривые МУРРЛ нанокомпозитов УНТ/ПАНИ-ДБС с содержанием ПАНИ ≤ 25 мас.% становятся подобными кривой для исходных УНТ с двумя линейными участками в двойных логарифмических координатах, соответствующими двум фрактальным структурам, а именно: массовому (фрактальная размерность d_m = 2,5) и поверхностному фракталам (с размерностью d_s = 2,8). Проведенные исследования свидетельствуют, что свойства поверхностных фаз ЭПП в составе композитов с УНТ существенно отличаются от свойств их объемных фаз. Анализ спектров широкоуглового рассеяния рентгеновских лучей нанокомпозитов показал кристаллизацию фаз ПАНИ, ППи и П3МТ в орторомбической, моноклинной и гексагональной сингонии соответственно.

Нами было обнаружено увеличение степени кристалличности фаз ЭПП по мере уменьшения их содержания в составе нанокомпозитов. Найдено, что формирование ЭПП в приповерхностном слое УНТ существенно влияет на их внутримолекулярные характеристики. Так, например, для композитов ПАНИ уменьшается содержание феназиновых колец, свидетельствующее о более линейной и менее дефектной структуре ПАНИ. Для композитов ППи степень π-сопряжения пиррольных колец в макромолекулах возрастает по мере уменьшения содержания в них ППи. Найдено, что начало процессов дедопирования, термодеструкции и пика максимальной потери массы на кривой ДТГ постепенно смещаются в высокотемпературную область при уменьшении содержания ЭПП в композите с УНТ. Спектроскопические исследования показывают перенос заряда между ПАНИ и УНТ с образованием локализованных поляронов в цепи ПАНИ. УНТ при этом играют роль акцептора электронов и допирующего квази-макромолекулярного аниона. Показано, что степень окисления ПАНИ в нанокомпозитах меньше соответствующей величины объемного ПАНИ и снижается симбатно с уменьшением содержания полимера. Анализ ИК-спектров композитов ППи показывает падение интенсивности поляронной полосы и симбатный рост биполяронной полосы при постепенном уменьшении содержания ППи в нанокомпозите. Это может свидетельствовать о соответствующем росте степени окисления ППи фазы. Одним из проявлений над- и внутримолекулярного упорядочивания фаз ЭПП, а также межфазовых взаимодействий, является экстремальный характер зависимости электропроводности нанокомпозитов от концентрации ЭПП. Нами показано, что электропроводности УНТ/ПАНИ-ДБС и УНТ/ППи при содержании ПАНИ ~20 масс. % и ППи 20-35 масс. % превышают электропроводность исходных УНТ на 30% и 1,5-4 раза соответственно.

Доказано, что разработанные нанокомпозиты имеют полифункциональные возможности. В частности, показано, что они могут быть использованы в качестве чувствительных элементов кондуктометрических сенсоров на аммиак и амины биогенного происхождения. Они вместе с тем при добавлении в промышленные полимеры, такие как поливинилиденфторид, могут составлять основу материалов перспективных для электромагнитной и антистатической защиты. В гигагерцевом диапазоне частот эффективность электромагнитного экранирования тернарных нанокомпозитов достигает значений 44 дБ.

ДОСЛІДЖЕННЯ ПОЛІМЕРНИХ МАТРИЦЬ НА ОСНОВІ ЗШИТОГО ПОЛІАКРИЛАМІДУ ТА β-ЦИКЛОДЕКСТРИНВМІСНОГО ПСЕВДОРОТАКСАНУ МЕТОДОМ РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОГО АНАЛІЗУ

Л.А. Орел, В.І. Штомпель, С.І. Сінельніков, Л.В. Кобріна, С.В. Рябов

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
Харківське шосе, 48, 02160, Київ, Україна
ludmila.orel1991@gmail.com

В останні роки сформувався та інтенсивно розвивається новий науковий напрям – супрамолекулярна хімія. Проведені дослідження у цьому напрямі дали змогу отримати сполуки з новою незвичною структурою та цікавими властивостями – поліротаксани, катенани, дендримери та ін.

Ротаксани – це комплекси, що складаються з циклічних молекул (Ц), нанизаних на лінійні молекули (Л). Їхньою характерною рисою є відсутність ковалентного зв'язування між компонентами Ц і Л. Для запобігання дисоціації комплексу на складові частини використовують блокатори (Б) – об'ємні молекули, ковалентно приєднані до кінців лінійних молекул. Аналогічні структури, в яких молекули Б відсутні, називаються псевдоротаксанами (рис. 1).

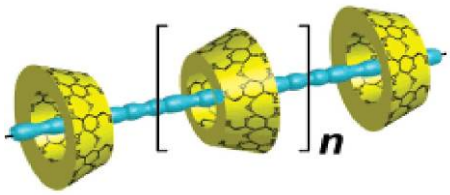


Рис 1. Схематичне зображення β-ЦД-псевдоротаксану.

β-ЦД-псевдоротаксани є перспективними системами для використання їх як «смарт»-матеріалів для виробництва пристроїв накопичення і зберігання інформації, для регульованих молекулярних перемикачів, іон-селективних сенсорів і мембран, а також як носіїв лікарських препаратів.

У роботі було отримано псевдоротаксани (ПР) на основі β-циклодекстрину та поліоксипропілен-диметакрилату за мольного співвідношення 3:1. Одержані ПР надалі використовували для синтезу полімерних матриць на основі акриламіду (АА) і метилен-біс-акриламіду (МБАА) із різним вмістом ПР – 5, 10 та 20 мас.%.

Структуру полімерних матриць з різним вмістом ПР було досліджено методом рентгеноструктурного аналізу. Встановлено, що введення в об'єм аморфної полімерної матриці частково-кристалічного ПР специфічно впливає на її структуру, так при 5 мас.% ПР вплив його незначний, а вже при 10 мас.% ПР на рентгенівській дифрактограмі на фоні аморфного гало полімерної матриці проявляється додатковий дифракційний максимум дифузного типу. При введенні в об'єм полімерної матриці 20 мас.% ПР інтенсивні дифракційні максимуми дискретного типу на дифрактограмі ПР змінюють форму та кутове положення (рис. 2).

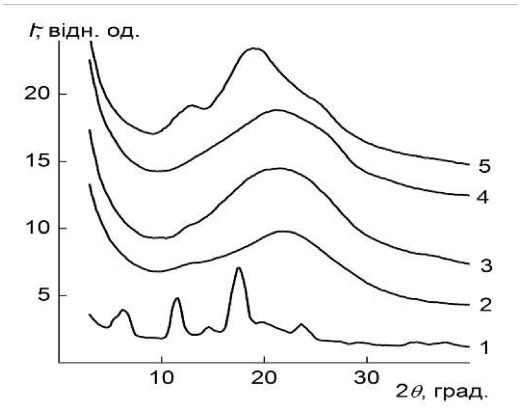


Рис. 2. Ширококутові рентгенівські дифрактограми зразків: 1 – ПР; 2 – АА:МБАА; полімерні матриці із вмістом ПР: 3 – 5 мас.%; 4 – 10 мас.%; 5 – 20 мас.%.

Отримані експериментальні дані свідчать про те, що при додаванні до полімерної матриці 20 мас.% ПР між первинними гідроксильними групами ПР та амідними групами полімерної матриці утворюється значна кількість міжмолекулярних водневих зв'язків.

ОСОБЛИВОСТІ ПОВЕДІНКИ АМФІФІЛЬНИХ БЛОК-КОПОЛІМЕРІВ НА ОСНОВІ ПОЛІЕТИЛЕНОКСИДУ ТА ПОЛІ(ε-КАПРОЛАКТОНУ) У БЛОЧНОМУ СТАНІ ТА У РОЗЧИНІ

С.В. Парцевська[1], Т.Б. Желтоножська[1], Д.О. Климчук[2], Ю.П. Гомза[3]

[1]Київський національний університет імені Тараса Шевченка, хімічний факультет
кафедра хімії високомолекулярних сполук,
вул. Володимирська, 64, 01033, Київ, Україна
partsevskaya@ukr.net
[2]Інститут ботаніки НАН України
вул. Терещенківська, 2, 01601, Київ, Україна
[3]Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
Харківське шосе, 48, 02160, Київ, Україна

В останні роки значна увага полімерної науки у світі привернута до розробок в області створення нанорозмірних терапевтичних систем для безпечного і цільового транспорту, зберігання та контрольованого виділення погано розчинних та/або токсичних лікарських препаратів в живих організмах. Одним з найперспективніших шляхів створення таких наноносіїв лікарських субстанцій є самозбірка амфіфільних блок-кополімерів з біосумісними та біодеградабельними полімерними компонентами, такими як поліетери та поліестери, зокрема поліетиленоксид та полі(ε-капролактон). В залежності від якості розчинника та відносної довжини несумісних гідрофільних та гідрофобних полімерних блоків, кополімери такої природи здатні формувати міцелярні структури, які можуть солюбілізувати та вивільняти погано розчинні та високотоксичні сполуки. Ефективність систем доставки лікарських препаратів на основі таких нанорозмірних структур залежить від фізико-хімічних властивостей блок-кополімерів та параметрів і особливостей їх міцелярних систем у розчині, серед яких слід відзначити критичну концентрацію міцелоутворення (ККМ), морфологію та розміри міцел, а також їх термодинамічну стабільність. Не менш важливою є характеристика структури блок-кополімерів у блочному стані для оцінки ступеня взаємного проникнення сегментів полімерних компонентів та наявності неоднорідності у блочній структурі, оскільки термофізичні параметри блоків, що утворюють міцелярне "ядро", визначають його стан (високо еластичний, склоподібний або кристалічний), що, в свою чергу, має істотний вплив на процеси інкапсуляції та вивільнення лікарських препаратів.

Не зважаючи на широкий науковий інтерес до таких амфіфільних блок-кополімерів з біосумісними компонентами, багато аспектів їх блочної структури та особливостей процесів міцелоутворення в розчинах залишаються недостатньо висвітленими. Дана робота присвячена дослідженню двох серій диблок-кополімерів МОПЕО-*b*-ПКЛ (ДБК) з гідрофільними блоками метоксиполіетиленоксиду (МОПЕО) з молекулярними масами M_v=2,5 та 4,5 кДа для кожної серії відповідно та гідрофобними блоками полі(ε-капролактону) (ПКЛ) зі змінною молекулярною масою, синтезованих за допомогою аніонної блок-кополімеризації з розкриттям циклу, а також детальному вивченню їх структури в блоці та поведінки в розчині. Хімічну будову ДБК та їх макромолекулярні параметри було визначено методом ^{1}H ЯМР спектроскопії. Дослідження блочної структури блок-кополімерів, що проводились методами ДСК та WAXS, представляли особливий інтерес, оскільки обидва блоки МОПЕО і ПКЛ у складі кополімерів є термодинамічно несумісними та здатними до кристалізації, і, крім того, мають близькі температури переходів склування (T_c) і плавлення ($T_{пл}$). Для обох серій ДБК було визначено основні параметри переходів склування та плавлення – температури T_c і $T_{пл}$, температурні області переходів склування і плавлення (ΔT_c і $\Delta T_{пл.}$), стрибок теплоємності при переході склування (ΔC_p) та ентальпію плавлення ($\Delta H_{пл}$), а також розраховано ступені кристалічності ($X_{кр}$) для обох блоків МОПЕО і ПКЛ в залежності від їх довжини. Було встановлено наявність мікрофазового розділення в структурі ДБК за рахунок існування окремих аморфних областей та мікрокристалічних доменів, які були сформовані окремо двома термодинамічно несумісними блоками МОПЕО і ПКЛ. При цьому при малих довжинах обох блоків ступінь їх кристалічності був низьким та спостерігався ефект вимушеної сумісності і сильного взаємного впливу на процеси кристалізації.

Процеси міцелоутворення ДБК у водно-діоксанових та водних розчинах вивчали методами пружного та динамічного світлорозсіювання (ПС та ДС). Було визначено як термодинамічні параметри

міцелоутворення (ККМ і вільна енергія міцелоутворення Гіббса -ΔG°), так і розміри сформованих міцел. За допомогою трансмісійної електронної мікроскопії (ТЕМ) було встановлено морфологію міцелярних структур МОПЕО-*b*-ПКЛ у змішаному розчиннику та у водному розчині. Макромолекули ДБК у змішаному водно-діоксановому розчиннику (H_2O/діоксан=70/30 об %) формували малі первинні сферичні міцели класичного типу з гідрофобним "ядром", утвореним блоком ПКЛ, та гідрофільною стабілізуючою "короною" з блоку МОПЕО, а також невеликі фрактальні агрегати ланцюжкової або близької до сферичної форми, що формувались за рахунок взаємодії "корон" малих міцел (рис. 1, **а**).

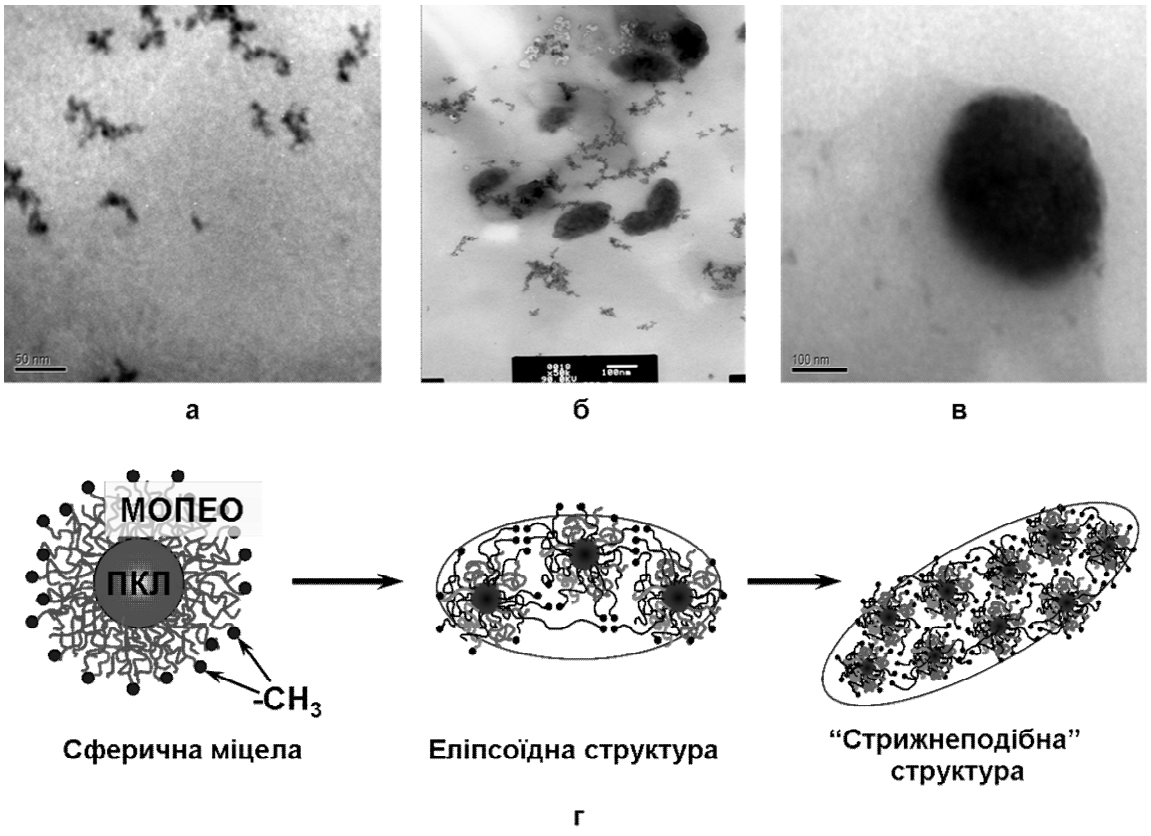


Рис. 1. Електронні мікрофотографії ТЕМ міцелярних структур ДБК при С > ККМ, утворених в розчиннику вода/діоксан=70/30 об % (**а**), та міцелярних агрегатів у водному розчині у різних варіантах збільшення зображення (**б**, **в**). Т=20 °С. Схема процесу агрегації малих міцел ДБК у великі фрактальні структури за рахунок взаємодії "корон" міцел (**г**).

У водно-діоксанових розчинах обох серій ДБК значення ККМ зменшувались, а -ΔG°, відповідно, зростали зі збільшенням довжини гідрофобного блоку ПКЛ, що свідчило про підвищення стабільності міцелярних структур; збільшення довжини гідрофільного блоку МОПЕО також призводило до підвищення стійкості міцел. Середній діаметр міцелярних структур у водних розчинах ДБК збільшувався зі зростанням довжини ПКЛ, в той час як збільшення довжини МОПЕО, а отже і "корони" міцел, призводило до підвищення їх гідродинамічного діаметру. У водних міцелярних розчинах ДБК спостерігались окрім агрегатів ланцюжкової форми також великі фрактальні структури сферичної, еліпсоїдної та витягнутої морфології (рис. 1, **б**, **в**), які не мали спільного "ядра". Вони були сформовані малими первинними міцелами та їх "ланцюжками" в результаті посилення процесів агрегації, що відбувались за рахунок взаємодії кінцевих метильних груп блоку МОПЕО, які знаходились в "короні" міцел. Даний процес схематично представлено на рис. 1, **г**.

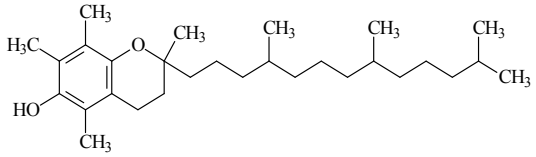
Отримані результати дають змогу узагальнити особливості структури та процесів міцелоутворення блок-кополімерів МОПЕО-*b*-ПКЛ в залежності від довжини обох блоків.

pH-RESPONSIVE NANOCARRIERS BASED ON POLY(ETHYLEN OXIDE)/POLY(ACRYLIC ACID) MICELLES AND THEIR APPLICATION FOR DELIVERY OF α-TOCOPHERYL ACETATE

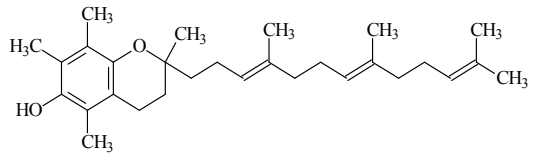
N. Permyakova[1], T. Zheltonozhskaya[1], M. Ignatovskaya[2], V. Maksin[2], O. Iakubchak[2], D. Klymchuk[3]

[1]Taras Shevchenko National University of Kiev, Faculty of Chemistry,
Department of Macromolecular Chemistry
60 Vladimirskaya St, 01033 Kiev, Ukraine
[2]National University of Life and Environmental Sciences of Ukraine,
Institute of Natural Sciences and Liberal Arts,
Department of Analytical and Bioinorganic Chemistry and Water Quality
17 Heroyiv Oborony, 03041 Kiev, Ukraine
[3]Institute of Botany, National Academy of Sciences of Ukraine
2 Tereschenkovskaya St., 01601 Kiev, Ukraine

The group of fat-soluble biologically active tocopherols and tocotrienols, known as Vitamin E, plays an important role in living organisms. Vitamin E is the main membrane antioxidant that stabilizes lipid membrane bilayers, thus providing optimal conditions for the functioning of membrane receptors, membrane transport systems and membrane enzyme structures [1]. Among the various natural and synthetic tocopherols and tocotrienols (α-, β-, γ- and δ-varieties) α-tocopherol (α-TOC, structure 1) has the highest biological activity [1]. The corresponding α-tocotrienol (structure 2) has a similar chemical structure, excluding side chain, which contains three double bonds. α-Tocopherol (the IUPAC name 2,5,7,8-tetramethyl-2-(4,8,12-trimethyltrydecyl)-3,4-dihydro-2*H*-chromen-6-yl) acts as an antioxidant, preventing the spread of free radical reactions; therefore, Vitamin E intake is widely used to reduce the risk of many chronic diseases. However, like other lipophilic substances, α-TOC is poorly soluble in water that limits its application, especially in intravenous formulations. In addition, it is biologically unstable with respect to environmental factors such as light, temperature and oxygen.



1



2

It was previously shown that the diblock and triblock copolymers (DBCs and TBCs) with hydrophilic asymmetric chemically complementary blocks such as (methoxy)poly(ethylene oxide)/ poly(acrylic acid) (MOPEO-*b*-PAAc and PAAc-*b*-PEO-*b*-PAAc) formed special micellar structures in dilute aqueous solutions at low pH [2]. Self-assembly of such block copolymers developed due to: i) the formation of intramolecular polycomplexes (IntraPCs) in separate copolymer macromolecules by a hydrogen bond system between uncharged –COOH groups of PAAc blocks and oxygen atoms of MOPEO blocks, and ii) segregation of hydrophobic bound segments of some IntraPCs. In contrast to the known classical micelles of amphiphilic diblock and triblock copolymers, in which the hydrophobic "core" and hydrophilic "corona" included segments of only insoluble or soluble blocks, the DBC and TBC micelles contained a hydrophobic complex "core" with H-bonded segments of both the blocks and hydrophilic "corona" formed by free (unbonded) segments of longer blocks.

In the current work, we considered the most important stimuli-responsive properties of the given block copolymers and micelles from the point of view of their practical application in biomedicine. Further, we tested them for encapsulating and delivering *in vivo* poorly soluble homologue of α-tocopheryl acetate (α-TOCA) as a synthetic analogue of Vitamin E. High efficiency of α-TOCA encapsulation with such copolymer micelles was revealed. Based on *in vivo* tests performed on families of white mice, the possibility of a dramatic decrease in the therapeutic dose of α-TOCA without loss of its biological activity was shown.

In our studies we used two samples of asymmetric DBCs with a constant MOPEO block length and a growing polyacid block length, as well as asymmetric TBCs with an increasing length of both blocks. Molecular characteristics of DBCs and TBCs are represented in Table 1.

Self-assembly of DBC and TBC macromolecules developed at pH<5 by: i) protonation of the $-COO^-$ groups of PAAc blocks, ii) their participation in hydrogen bonding to (MO)PEO blocks, and iii) hydrophobic interactions between the nonpolar bound segments of both blocks. The micellar structures arising at pH<5 due to hydrogen bonds between

Table 1

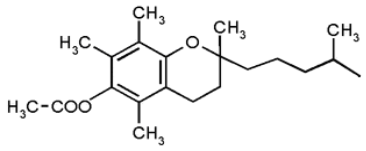
Molecular parameters of the block copolymers found by ^{1}H NMR spectroscopy

Sample	$M_{n(MO)PEO}$, kDa	M_{nPANa}, kDa	M_{nPAAc}, kDa	$M_{nDBC/TBC}$ [a], kDa	n [b]
DBC1	5.3	12.1	9.3	14.6	1.1
DBC2	5.3	23.1	17.6	22.9	2.0
TBC1	6.0	7.6	5.8	17.6	0.6
TBC2	35.0	36.9	28.3	91.6	0.5

[a] $M_{nDBC}=M_{nMOPEO}+M_{nPAAc}$; $M_{nTBC}=M_{nPEO}+2\cdot M_{nPAAc}$.
[b] The ratio between units of PAAc (or PANa) and (MO)PEO blocks.

the blocks and the subsequent segregation of the hydrophobic bound segments in the aqueous medium, were stable in the temperature range 20-60° C and with dilution of the solution. This is important from the point of view of the practical application of these micelles as delivery vehicles in living organisms. It was shown that the formation/destruction of micelles occurred with a change in pH as a gradual equilibrium process. Acidic properties of the –COOH groups of PAAc blocks in the DBC and TBC micelles were characterized by pK_o values that were higher than the same parameter for individual PAAc chains. The formed DBC and TBC micelles had mainly spherical shape and a "core/corona" structure. The morphology and size of such micellar nanocarriers can be easily regulated by changing the absolute and relative lengths of both blocks.

We used also a homologue of DL-α-tocopheryl acetate (α-TOCA with IUPAC name 2,5,7,8-tetramethyl-2-(4-methylpentyl)-3,4-dihydro-2*H*-chromen-6-yl, structure 3), prepared according to the designed method in the study [3], as a synthetic analogue of Vitamin E. Chemical structure of synthesized α-TOCA was confirmed using FTIR spectroscopy.



3

Homogeneous mixing of α-TOCA with the DBC and TBC micelles was achieved by adding a small volume (5 v%) of the ethanol solution of the preparation to a large volume (95 v%) of an aqueous copolymer solution (φ=0.1 $mol_{\alpha\text{-TOCA}}$/base-mol_{PANa}, the contact time was ~24 h). Two types of encapsulation procedures have been tested, such as *ex situ* and *in situ*. Characterization of α-TOCA encapsulation with micelles of DBCs and TBCs was carried out by UV-Vis spectroscopy using phase separation in the systems at pH<3. It is seen that the micelles of all block copolymers showed very large values of the encapsulation degree of α-TOCA, which are close to 100 % at a selected α-TOCA concentration and φ ratio (Table 2).

Table 2

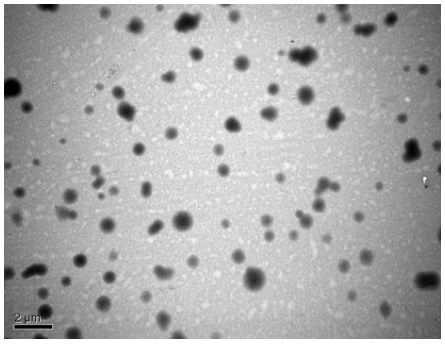
The efficiency of α-TOCA encapsulation with copolymer micelles

System [a]	$C_{\alpha\text{-TOCA}}$, kg/m^3	Encapsulation method	$X_{\alpha\text{-TOCA}}$ [b], wt%
α-TOCA/DBC1	0.25	*in situ*	98.9
		ex situ	99.0
α-TOCA/DBC2	0.29	*in situ*	99.5
		ex situ	99.5
α-TOCA/TBC1	0.25	*in situ*	98.6
		ex situ	98.0
α-TOCA/TBC2	0.23	*in situ*	99.3
		ex situ	99.1

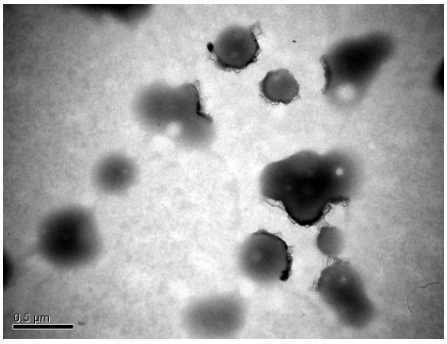
[a] $C_{DBC/TBC}$ = 1.0 kg/m^3.
[b] The degree of α-TOCA encapsulation.

Thus, it was found that all of the copolymers micelles presented, regardless of the significant difference in their morphology, can efficiently encapsulate a poorly soluble α-TOCA by an equilibrium mechanism.

The inclusion of α-TOCA in these micellar nanocarriers was accompanied by the hydrophobization of their surface, which led to a certain increase in the aggregation of micelles in aqueous solutions. The morphology and size of the selected copolymer micelles and their compositions with α-TOCA were compared by transmission electron microscopy (TEM).



a



b

TEM images of (**a**) TBC2 micelles in aqueous solutions at pH=2.5-2.7 and (**b**) its composition with α-TOCA formed by the *in situ* method: α-TOCA/TBC2. C_{TBC}=0.5 kg/m^3; φ=0.1 $mol_{\alpha\text{-TOCA}}$/base-mol_{PAAc}

The *in vivo* tests showed complete assimilation of the encapsulated α-TOCA by animals and opened the real possibility of a significant reduction (25-folds) of the α-TOCA dose while maintaining its biological activity. The use of micellar form of α-TOCA did not cause significant disturbances in the metabolic processes of mice as compared to the action of the pure preparation. In addition, these micellar nanocarriers provided good α-TOCA release in mice organisms, and then were removed from them. One can be assumed that such micellar nanocontainers will demonstrate high efficiency in the processes of encapsulation and delivery of other similar poorly soluble preparations such as Vitamins A, D and K.

1. Yang Y., McClements D.J. Vitamin E bioaccessibility: Influence of carrier oil type on digestion and release of emulsified a- tocopherol acetate. (2013) Food Chemistry 141: 473-481.
2. Permyakova N., Zheltonozhskaya T., Revko O., Grischenko L. Self-assembly and metalation of pH-sensitive double hydrophilic block copolymers with interacting polymer components. (2012) Macromol. Symp 317-318: 63-74.
3. Makovetskiy V., Maksin V., Kurapova T., Vlasenko S. The investigation of antiradical and antioxidant activity of oxychroman and trimethylphenol MV-Derivatives. (2010) Life and Environmental Sciences 1-2: 28-33, https://journals.nubip.edu.ua

ВПЛИВ ДИСПЕРСНОСТІ КАРБІДУ КРЕМНІЮ НА СТРУКТУРУ ТА ВЛАСТИВОСТІ ЗНОСОСТІЙКИХ ВИСОКОНАПОВНЕНИХ ЕПОКСИДНИХ КОМПОЗИТІВ

О.Ю. Полоз, С.Г. Липицький, С.М. Кущенко

ТОВ «Нові технології»
Запорізьке шосе, 28 л, 49107, Дніпро, Україна
ua.apolo@gmail.com

Високонаповнені епоксидні композити застосовуються при виробництві та ремонті деталей і виробів, що експлуатуються в умовах абразивного зношування: гідроциклони, грунтові насоси та ін. До складу таких композитів вводять до 900 мас.ч. наповнювачів з високою твердістю за шкалою Мооса: карбіди та нітриди кремнію, бору, елкектрокорунд, алюмосилікати та ін.

При розробці нових зносостійких композиційних матеріалів з регулюємими властивостями необхідно оптимально об'єднати властивості епоксидної матриці та наповнювачів, оскільки природа, концентрація, дисперсність наповнювачів впливає на їх взаємодію з епоксидною матрицею, характеристики полімеру на межі поділу фаз, формування відповідної дисперсної структури композиційних матеріалів.

З'ясовано вплив розміру частинок карбіду кремнію, що має високу твердість за шкалою Мооса і рекомендується для виготовлення зносостійких епоксидних композитів, на їх взаємодію з епоксидною матрицею, дисперсну структуру наповнювача та основні експлуатаційні властивості наповнених систем. Міжфазну взаємодію епоксидної матриці з карбідом кремнію різного ступеня дисперсності визначали методом рентгеноструктурного аналізу та характеризували структурним параметром з урахуванням значень тангенсу кута механічних втрат наповнених композитів на основі епоксидної смоли ЕД-20, отвердненої поліетиленполіаміном. Дисперсну структуру наповнювача в залежності від його концентрації та розміру частинок в композитах характеризували з використанням таких парматрів, як фактор щільності пакування наповнювачів, середньостатистична відстань між частинками наповнювачів, «вільний та питомий вільний об'єм наповнювачів». Показано зміну цих параметрів при різних співвідношеннях між об'ємним вмістом дисперсних наповнювачів в системі та фактором щільності їх пакування, можливість збільшення упорядкованості наповнювача при застосуванні суміші фракцій карбіду кремнію. Встановлено вплив «вільного об'єму наповнювачів» на зміну дисперсності систем і рекомендовано при виготовленні високонаповнених епоксидних композицій спочатку вводити дрібнодисперсний наповнювач, для якого зміна цього параметру практично не впливає на середньостатистичну відстань між частинками наповнювача, а потім крупнодисперсні наповнювачі, для яких ця залежність значна.

Показано, що в отверднених композитах відбувається взаємодія епоксидної матриці з частинками дрібно- (5-7 мкм), середньо- (400-500 мкм) та полідисперсного складу карбіду кремнію і відсутня взаємодія з крупнодисперсними (2000 - 2200 мкм) частинками цього наповнювача. Відмінності взаємодії епоксидної матриці з частинками карбіду кремнію різних розмірів та формування дисперсної структури наповнювача з різним ступенем щільності при цьому обумовлюють іншу густину полімерного прошарку на межі поділу фаз в наповнених композитах – найбільшу для дрібнодисперсного наповнювача та найменшу, наближаєму до густини ненаповненого, у випадку крупнодисперсного карбіду кремнію. При застосуванні карбіду кремнію полідисперсного складу із збільшенням його концентрації (20 - 300 мас. ч. на 100 мас. ч. ЕД-20) зменшується середня відстань між фрагментами міжвузлових молекулярних ланцюгів епоксидної матриці в її об'ємі внаслідок взаємодії цих фрагментів з поверхнею частинок наповнювача та формування його ущільненої дисперсної структури, що забезпечує покращення основних експлуатаційних властивостей високонаповнених епоксидних композитів (табл.).

Укрупнення частинок карбіду кремнію призводить до розщільнення структури і, як результат, до зниження температури склування та фізико-механічних властивостей композитів (табл.). В той же час для зносостійкості композитів спостерігається протилежна залежність, пов'язана з позитивним впливом твердих укрупнених зносостійких частинок наповнювача. Використання карбіду кремнію полідисперсного складу сприяє підвищенню зносостійкості композитів при збереженні на достатньо високому рівні їх фізико-механічних властивостей.

Таблиця

Вплив карбіду кремнію (300 мас.ч. на 100 мас.ч. смоли ЕД-20) на зносостійкість при газоабразивному зношуванні та фізико-механічні властивості епоксидних композитів на основі смоли ЕД-20

Найменування показників		Карбід кремнію		
		дрібнодисперсний F-1000	крупнодисперсний F-14	полідисперсного складу
Інтенсивність зношування при кутах атаки абразиву, см³/кг	15°	8,5	1,1	1,8
	30°	15,0	4,7	4,3
	45°	21,3	5,0	7,5
	60°	25,7	6,6	9,2
	90°	30,1	6,8	9,9
Ударна в'язкість за Шарпі, кДж/м²		8,5	1,9	4,2
Міцність при розтягу, МПа		23,9	11,1	24,8
Міцність при згині, МПа		76,1	30,0	70,0
Міцність при стисненні, МПа		165,7	63,2	164,3
Температура склування, °С		118	109	130

Различная степень взаимодействия карбида кремния с эпоксидной матрицей (смола ЭД-20) в зависимости от его дисперсности была выяснена. Применение карбида кремния полидисперсного состава приводит к уменьшению среднего расстояния между фрагментами межузловых молекулярных цепей в эпоксидной матрице из-за взаимодействия этих фрагментов с поверхностью частиц наполнителя и формирования его уплотненной дисперсной структуры, что обеспечивает улучшение основных эксплуатационных свойств композитов.

ВПЛИВ ХІМІЧНОЇ БУДОВИ ЕПОКСИДОВМІСНИХ РОЗБАВНИКІВ НА ПЕРЕБІГ ПОЧАТКОВИХ СТАДІЙ ФОРМУВАННЯ ТА ВЛАСТИВОСТІ ЕПОКСИДНИХ КОМПОЗИЦІЙ ХОЛОДНОГО ТВЕРДНЕННЯ

О.Ю. Полоз[1], Ю.Р. Ебіч[2]

[1]ТОВ «Нові технології»
Запорізьке шосе, 28 л, 49107, Дніпро, Україна
ua.apolo@gmail.com
[2]ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»
пр. Гагаріна, 8, 49005, Дніпро, Україна

Однією з основних причин недостатнього строку експлуатації деталей машин і механізмів є їх зношення, а витрати на ремонт та заміну деталей призводять до зменшення ефективності виробництва. Окрім традиційних зносостійких сталей та чавунів для деталей машин, що працюють в таких умовах експлуатації, використовуються різноманітні полімерні матеріали, зокрема на основі епоксидних смол. Однак невисокі ударо- та тріщиностійкість епоксиполімерів в значній мірі обмежують їх застосування в умовах дії ударних та вібраційних навантажень, температурних перепадів. Усунення цих недоліків за допомогою традиційних методів з використанням пластифікаторів та твердників з гнучкими молекулярними ланцюгами не завжди ефективно, оскільки при цьому суттєво знижуються теплостійкість і модуль пружності. Одним із найбільш перспективних шляхів вирішення цієї проблеми є використання в якості модифікаторів-розбавників епоксидовмісних сполук, а також застосування дисперсних наповнювачів різної хімічної природи. Модифікатори-розбавники - етери аліфатичних спиртів (5-15 % мас. від маси смоли) приймають участь в процесі формування полімерної сітки, сприяють покращенню в'язкості, еластичності теплостійкості, гідрофобності та інших важливих властивостей базової епоксидної смоли. Як модифікатори-розбавники використовували продукти провідних європейських виробників: марок RD, CL (IPOX CHEMICALS GmbH, Німеччина), марок CHS-Epoxy (SPOLCHEMIE, Чехія), EPOSIR 8103 (POLYESTER, Італія), ДЕГ-1 (НДІХІМПОЛІМЕР, Росія). Суттєве значення при цьому має визначення впливу хімічної будови епоксидовмісних сполук на початкові стадії формування епоксидних композицій, що впливають на їх технологічні властивості та фізико-механічні характеристики композитів.

В якості критеріїв оцінки впливу хімічної будови епоксидовмісних сполук на перебіг початкових стадій формування та властивості епоксидних композицій на основі промислової смоли ЕД-20, отвердненої поліетиленполіаміном, були застосовані важливі їх термодинамічні характеристики: поверхнева енергія, параметр розчинності, енергії когезії сполук та адгезії до використовуємих в зносостійких композиціях дисперсних наповнювачів (карбіди кремнію та бору, електрокорунд). Поверхневу енергію та параметр розчинності сполук розраховували із застосуванням методу атомних інкрементів і використовували для попередньої оцінки сумісності епоксидної матриці з епоксидовмісними модифікаторами-розбавниками, змочування та розтікання по поверхні дисперсних наповнювачів.

Встановлено, що алкілмоногліцидилові етери з кількістю атомів вуглецю до 12 сумісні з епоксидною смолою ЕД-20, подальше збільшення атомів вуглецю вуглеводневого радикалу призводить до погіршення сумісності цих сполук з епоксидною смолою ЕД-20 (обмежено сумісні системи). Аналогічна поведінка спостерігається і для алкілдигліцидилових етерів, однак їх сумісність з епоксидною смолою ЕД-20 спостерігається при меншій кількості атомів вуглецю в вуглеводневому радикалі (модифікатори – розбавники марок EPODIL 750, RD18, RD14, RD11). Більш функціональні три- та тетрагліцидилові етери (CHS-Epoxy RR690; RD 20; EPOSIR 8103, CL 12; CL 12W, CL 16) обмежено сумісні, і для покращення їх сумісності з епоксидною матрицею модифікатори-розбавники доцільно при проведенні технологічного процесу змішувати із смолою при підвищеній температурі (60-80°С), коли спостерігається повне розчинення модифікатора-розбавника в смолі.

З'ясовано вплив поверхневої енергії епоксидовмісних модифікаторів-розбавників в залежності від їх хімічної будови на перебіг процесів змочування та розтікання по поверхням, які моделюють наповнювачі з високою твердістю за шкалою Мооса, і показано, що найкращі параметри цих процесів забезпечують тригліцидиловий етер триметилолпропану (CHS - Epoxy RR 690) та моногліцидилові етери з довгим вуглеводневим ланцюгом – CHS-Epoxy RR 430 (C_8-C_{10}), CHS-Epoxy RR 330 (C_{12}-C_{14}). При введенні епоксидовмісних модифікаторів-розбавників

в епоксидну смолу ЕД-20 кут змочування бінарними композиціями модельних високотвердих поверхонь змінюється за адитивною залежністю за винятком введення розбавників з довгим малополярним вуглеводневим ланцюгом (CHS-Epoxy RR 330, CHS-Epoxy RR 430). Покращення розтікання епоксидовмісних модифікаторів-розбавників відбувається за класичною схемою – за рахунок зменшення їх енергії когезії та збільшення енергії адгезії до відповідної модельної поверхні. Встановлені прямолінійні залежності між коефіцієнтами розтікання епоксидовмісних модифікаторів-розбавників по дослідженим модельним високотвердим поверхням та поверхневим натягом цих сполук дозволяють прогнозувати значення поверхневого натягу епоксидовмісних сполук (~37,8 мН/м для карбіду кремнію) для забезпечення повного їх розтікання по цим поверхням.

Карбід кремнію має слабку адсорбційну активність при утворенні гелю з епоксидною матрицею, що зменшується зі збільшенням розміру його частинок. З'ясовано залежність кількості гелю епоксидна матриця - карбід кремнію від концентрації наповнювача і показано, що в присутності активного епоксидовмісного модифікатора-розбавника дигліцидилового етеру діетиленгліколю (ДЕГ-1) при зв'язуванні наповнювача переважно бере участь епоксидна смола ЕД-20. Цей модифікатор-розбавник в високонаповнених карбідом кремнію епоксидних композиціях на основі смоли ЕД-20 сприяє зменшенню утворення гелю епоксидна матриця - наповнювач з одночасним зменшенням вмісту наповнювача в гелі, що забезпечує поліпшення розтікання композицій.

Показано позитивний вплив карбіду кремнію полідисперсного складу на перебіг основних стадій формування епоксидних композицій та експлуатаційні властивості високонаповнених епоксидних композитів.

РЕЗИСТИВНІ СЕНСОРИ НА ОСНОВІ ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИТІВ З ВУГЛЕЦЕВИМИ НАНОТРУБКАМИ ДЛЯ ДЕТЕКТУВАННЯ ПАРІВ АЦЕТОНУ

О.А. Порохня[1], Є.В. Лобко[1], Ю.В. Яковлев[2]

[1]Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
Харківське шосе, 48, 02160, Київ, Україна
lobko_zhenia@i.ua
[2]Charles University in Prague
V Holešovičkách, 2, 180 00, Prague 8, Czech Republic

Розробка ефективних сенсорів на пари органічних розчинників на сьогоднішній день залишається актуальним завдяки їх широкому використанню в медицині, промисловості, при моніторингу навколишнього середовища тощо. Разом з тим, важливим завданням є усунення таких суттєвих недоліків сенсорних матеріалів, як висока вартість, низька ефективність, складність виготовлення, нестабільність, низька чутливість, які значно обмежують їх застосування.

Використання резистивних сенсорів на основі полімерних композиційних матеріалів стає все більш поширеним. Не остання роль серед них належить композитам з електропровідними наповнювачами (часточками металів та їх сполук, вуглецевими наповнювачами). Створення полімерних сенсорів з вуглецевими нанотрубками є перспективним матеріалом для детектування парів органічних розчинників, оскільки дає можливість значно здешевити матеріал за рахунок зменшення кількості дорогого наповнювача до декількох відсотків, спростити та скоротити процес виготовлення, при цьому зберігши на високому рівні основні характеристики сенсорів, такі як висока ефективність, селективність, короткий час відгуку.

Сенсорні матеріали, запропоновані в даній роботі, були отримані на основі композитів таких полімерів як поліметилметакрилат (ПММА), полівінілхлорид (ПВХ) та поліетиленгліколь (ПЕГ) з багатошаровими вуглецевими нанотрубками (ВНТ) в кількості 1,5 та 3 %. Найінтенсивніший відгук та стабільну роботу в часі продемонстрували композити з 1,5 % наповнювача. Для сорбції використовували ацетон з концентраціями парів 7, 14, 35, 70 та 175 мг/м^3.

Було показано, що сенсори на основі усіх запропонованих композитів є чутливим до парів ацетону в усьому діапазоні концентрацій. Найбільші абсолютні значення опору (18 кОм) спостерігалися для сенсору з покриттям на основі ПВХ/1,5%ВНТ. Проте, зміна відносного опору (ΔR) при сорбції-десорбції парів для композитів на основі ПММА та ПВХ була одного порядку (до 0.3). Відносний опір при адсорбції парів ацетону починає зростати миттєво з виходом на полицю протягом 2-3 хв (для композитів з ПВХ), 4-6 хв (для композитів з ПЕГ) та 6-9 хв (для композитів в ПММА), стільки ж триває і процес десорбції.

Запропоновані сенсори є чутливими до парів ацетону та характеризуються швидким відгуком.

СИНТЕЗ И СООТНОШЕНИЕ СТРУКТУРА-СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИХ ПОЛИМЕРОВ С МОРФОЛОГИЕЙ ЯДРО-ОБОЛОЧКА

А.А. Пуд, Н.А. Огурцов

Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины
Харьковское шоссе, 50, 02160, Киев, Украина
alexander.pud@gmail.com

Результаты многочисленных исследований и практических применений электропроводящих сопряженных полимеров (ЭПП) свидетельствуют о существенном смещении интересов в этой области в течение последних лет к созданию на их основе новых полифункциональных композиционных материалов для использования в высокотехнологичных и социально значимых приложениях [1-3]. В частности, такие материалы уже работают в фотовольтаических, електрохромних и сенсорных устройствах, биомедицинских системах, суперконденсаторах, как компоненты покрытий для электромагнитного экранирования, антистатической и антикоррозионной защиты и т.п. Существенным фактором, неизбежно влияющим на свойства этих композитов, являются специфические взаимодействия между их составляющими, которые, в свою очередь, могут изменять их структуру и электрофизические характеристики. Соответственно, можно считать, что, независимо от способа изготовления (химического, физического, электрохимического, растворения или плавления смеси), свойства композитов ЭПП, по крайней мере частично, будут иметь синергетический характер. Наиболее заметным это влияние может быть в случае (нано)композитов с морфологией ядро-оболочка, в которых ядро имеет полимерную или неорганическую природу, а оболочка представляет собой полимерный (в частности с ЭПП) слой толщиной до нескольких десятков нанометров, осажденный на поверхность ядра в процессе полимеризации соответствующего мономера [5-7]. Управление такими взаимодействиями открывает значительные возможности в создании и обеспечении функционирования новых композиционных материалов типа ядро-оболочка с заданными свойствами [8]. Вместе с тем, очевидно, что эффективность контролируемого формирования таких материалов зависит не только от выбора природы темплатного ядра и оболочки, не только от понимания взаимодействий на границах раздела в (нано)композите, но и от наших знаний об изменениях в полимере, составляющем оболочку, по сравнению с индивидуальным полимером, от того, каким закономерностям и воздействиям подчиняются такие изменения, как мы можем их контролировать и, соответственно, имплементировать в заданные эксплуатационные свойства материала, и тому подобное. Такие аспекты создания композиционных материалов изучены еще недостаточно, что существенно тормозит их применение.

Данный доклад представляет собой попытку частично заполнить эти пробелы в наших знаниях на базе результатов исследований закономерностей синтеза, морфологии, структуры, молекулярных, электрических и других свойств ЭПП (на примере полианилина, политриметилтиофена, полипиррола), входящих в состав оболочек их нанокомпозитов с халькогенидами и оксидами металлов, углеродными нанотрубками, диэлектрическими полимерами. Это позволило нам с помощью комплекса независимых физических методов установить, что ЭПП в оболочках, по сравнению с чистым полимером, сильно отличаются степенью кристалличности, размерами кристаллитов, молекулярной массой, степенью окисления и сопряжения, электропроводностью, термостабильностью и т.д. Очевидно, что эти характеристики зависят от природы ЭПП, условий синтеза и соотношения ЭПП: темплатные (матричные) частицы, размера и природы последних и т.д. Это позволяет найти факторы управления качественным и количественным составом и свойствами нанокомпозитов и, соответственно, сформировать материалы с более высокими эксплуатационными свойствами (сенсорными, электрическими, оптическими и т.д.), чем в случае ЭПП, синтезированных в отсутствие темплатных наночастиц.

1. Wright M., Uddin A. Sol. Energy Mater. Sol. Cells 2012, 107, 87.
2. Kaur G., Adhikari R., Cass P. et al. RSC Adv., 2015, 5, 37553.
3. Hatchett D.W., Josowicz M. Chem. Rev. 2008, 108, 746.
4. Pang H., Xu L., Yan D.-X., Li Z.-M., Prog. Polym. Sci. 2014, 39, 1908.
5. Pud A.A., Noskov Yu.V., Ogurtsov N.A. et al. Synth. Met. 2009, 159, 2253.
6. Ogurtsov N.A., Bliznyuk V.N., Mamykin A.V. et.al. Phys. Chem. Chem. Phys., 2018, 20, 6450.
7. Yuan C., Wu T., Mao J. et al. J. Am. Chem. Soc. 2018, 140, 7629.
8. Xia X., Chao D., Qi X. et al. Nano Lett., 2013, 13, 4562.

INFLUENCE OF SURFACTANTS ON THERMAL PROPERTIES OF POLYHIPES BASED ON POLYSTYRENE/POLYCYANURATE IPNS

O.G. Purikova[1], O.P. Grigoryeva[1], A.M. Fainleib[1], D. Grande[2]

[1]Institute of Macromolecular Chemistry of the NAS of Ukraine
48 Kharkivske shose, 02160 Kyiv, Ukraine
olhapurikova@gmail.com
[2]Institut de Chimie et des Matériaux Paris-Est,
CNRS-Université Paris-Est Créteil Val-de-Marne, Thiais, France

Polymerized High Internal Phase Emulsions (polyHIPEs) represent a relatively new class of polymer foams. They are very attractive materials for a wide range of applications due to their unique porous framework possessing many advantages compared to other traditional foams, such as gas-blown ones. Porous materials with high surface areas are of significant scientific interest due to the potential for a large degree of surface interactions throughout the bulk of the structures. PolyHIPEs have also great potential as precursors for tailorable carbon foams, not only because of their tunable porosity and monolithic nature, but also as they are formed from liquid precursors and can, therefore, be moulded into virtually any shape [1].

A major task in the synthesis of polyHIPEs is the preparation of stable high internal phase emulsions (HIPEs). In this regard, the suitable surfactant is of paramount significance [2]. By polymerization of the continuous but minority phase of a HIPE, followed by the subsequent removal of the internal templating-phase, free-standing macroporous polymers, denoted as polyHIPEs, are produced [3]. These monolithic materials are characterized by a high level of porosity (up to 99 %), an interconnected pore structure and high specific surface areas. Even though many applications of polyHIPEs have been explored, *e.g*. scavengers, catalyst supports, solid-phase synthesis supports, biological tissue scaffolds, and ion-exchange resins, only limited progress in the exploitation of these materials has hitherto been made due to the poor mechanical performance of the materials. Therefore, recent investigations are directed toward the elimination of the materials drawbacks, including brittleness and chalkiness. An effective route to the reinforcement of polymer structures can be the generation of Interpenetrating Polymer Networks (IPNs) through the combination of two polymer networks in one material. Thus, this work is the continuation of a series of other works aimed at creating the polyHIPEs with a structure of cross-linked polystyrene (PS)/polycyanurate (PCN) IPNs [4]. Moreover, the influence of the surfactant presence in the foam frame on the thermal properties of polymer was investigated.

First, stable water-in-oil HIPEs were obtained with the oil phase consisting of styrene (S), its crosslinking comomomer triethylene glycol dimethacrylate (TGM), dicyanate ester of bisphenol E (DCBE), AIBN as the initiator for the free-radical copolymerization of S and TGM, and cobalt acetyl acetonate as the catalyst for the polycyclotrimerization of DCBE. For this purpose S, TGM and DCBE as well as a mixture of surfactants were stirred (rate ~1300 min-1) in a beaker for 7 min with a mechanical stirrer up to homogeneous mixture. The content of the surfactants was as follows: 25 wt.% of Hypermer 2296 (per S/TGM), and 50 wt.% Hypermer B246E (per DCBE). While stirring was continued, the aqueous solution containing electrolyte ($CaCl_2$) was added drop wise. All HIPEs consisted of an aqueous phase (75.7 wt.%), the monomers (S+TGM+DCBE=18.9 wt.%), total content of emulsifiers was (5.4 wt.%). The ratio of S/TGM was 42/58 wt.%. Then, the HIPE obtained was placed in sealed tubes and heated at 75°C for 24 h for copolymerization of S and TGM . Then the residual water was removed from the P(S/TGM) polyHIPE containing DCBE monomer by heating the samples in oven at 100°C. Finally, the polycyclotrimerization of DCBE inside the P(S/TGM) polyHIPEs was carried out by dynamic heating procedure in a temperature range 30 - 250°C with a heating rate of 0.5°C/min to produce P(S/TGM)/PCN polyHIPEs. Subsequently the resulting polyHIPEs were washed in a Soxhlet apparatus with an ethanol for 16 h. The samples were dried thoroughly in a vacuum oven at 60°C to remove any residual solvent. It led to the formation of extracted polyHIPEs series (ext-polyHIPEs). All synthesized samples had the foam structure due to the emulsion template method with *in situ* sequential IPNs backbone.

Morphology of the samples synthesized was studied using Scanning Electron Microscopy (SEM; LEO 1530 Gemini, Zeiss, Oberkochen, Germany). Mercury Intrusion Porosimeter (AutoPore IV 9500 V1.09, Micromeritics, Norcross, GA, USA) was used to measure density of the samples and their porosity value. The thermal behavior of the samples was determined using a Differential Scanning Calorimeter (DSC, Perkin-Elmer PYRIS Diamond DSC, USA). Two heating scans were recorded in a temperature

range from 25 to 270°C at a heating rate of 10°C/min, the T_g value was taken from the second heating scan. Thermogravimetric analysis (TGA; Setaram SETSYS evolution 1750, Caluire, France) was used to check thermal stability of the samples, a heating rate was 10°C/min, heating range was 25 - 800°C, and the inert atmosphere was used.

A series of HIPEs was created using an aqueous internal phase and a continuous monomeric phase with varying cyanate concentration from 5 to 25 wt.%. In this work, TGM was successfully free-radically *in situ* copolymerized with styrene in a water-in-oil HIPE in the presence of dicyanate ester of bisphenol E (DCBE) followed by polycyclotrimerization of the latter for producing polymeric foams of polyHIPE type having IPNs structure (Figure 1).

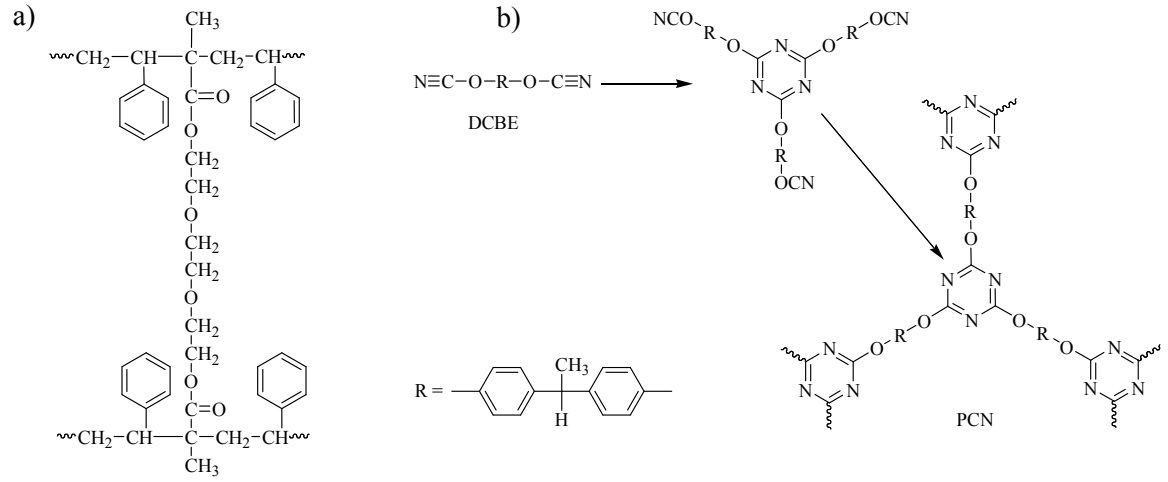


Figure 1. Chemical structure of network components of polyHIPE of IPN type studied: a) P(S/TGM) network; b) PCN network.

SEM investigations have shown that the individual polyHIPE based on P(S/TGM) (Figure 2a) and all the polyHIPEs based on P(S/TGM)/PCN with PCN content of 3-25 wt.% (Figures 2b, only polyHIPE with 25 wt.% is shown) exhibit a typical polyHIPE structure [3, 5], as expected, having open-pore morphologies with mainly spherical voids (pores) from the evacuated water droplets. PolyHIPEs are characterized by an average pore diameter in the range of 2 – 60 μm and pore throat diameter in the range of 1 – 8 μm. Note that all the polyHIPE samples mentioned had a very low foam density, that is typical for polyHIPEs. However, introducing even 3 wt.% of PCN into the P(S/TGM) sample leads to the growth of the foam density from 0.153 to 0.167 g/cm^3. Furthermore, the higher content of the PCN, the higher density of the polyHIPEs (maximal - 0.233 g/cm^3 at 25 wt.% of PCN) and the lower porosity value (decreasing from 79% to 71%) due to the formation of IPNs structure inside the polyHIPEs carcass. It should be emphasized that after extraction of surfactant, ext-polyHIPEs samples saved their interconnected porous structure and porosity.

TGA investigations have shown that for all the polyHIPEs studied the one step decomposition stage is characterized in a

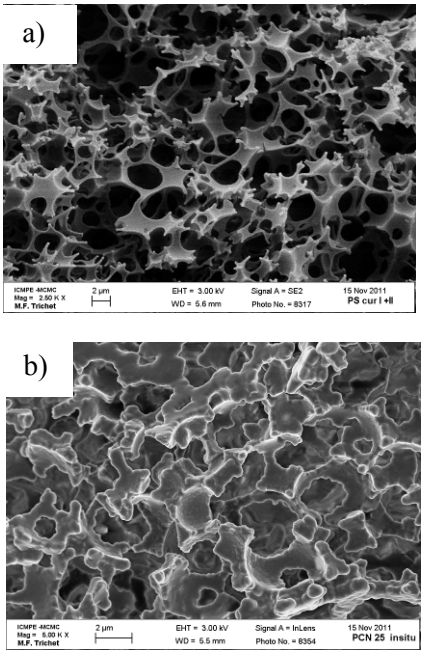


Figure 2. SEM images of P(S/TGM) polyHIPE (a) and P(S/TGM)/PCN polyHIPE with 25 wt.% of PCN (b).

temperature range where the destruction of neat P(S/TGM) (Table 1) is happened and no any other decomposition stage which is characterized for PCN component ($T_{d5\%}$ equals

360°C) is observed. Obviously, it can be explained by formation of hybrid polymer network due to chemical reaction between the components [6]. We suppose that, during high temperature synthesis of the PCN component in the polyHIPEs, cyanate groups of DCBE react with reactive groups of the growing P(S/TGM) and DCBE at the contents used does not form a separate PCN network, but just PCN fragments grafted to P(S/TGM) network. In order to exclude the influence of surfactants on the parameters of thermal stability, all polyHIPEs were washed out with alcohol. The TGA curves of ext-polyHIPEs samples displayed similar temperature profiles as for non-extracted polyHIPEs, but they shifted to higher temperatures. It should be noted that the chemical structure of surfactants was determined in our previous work [2]. FTIR and NMR investigations showed that Hypermer 2296 is a copolymer of sorbitan and poly(*iso*butenylanhydride of tall oil fatty acids) and Hypermer B246E is a triblock copolymer of A-B-A type, where block A is poly (12-hydroxystearic acid), and polyethylene oxide is a block B. Thus, aliphatic structure of both surfactants can decrease thermal stability of resultant polyHIPEs. It can be seen, that even for P(S/TGM) polyHIPE the $T_{d5\%}$ value increased by 28°C after surfactant removal (Table 1). Furthermore, the biggest increasing of $T_{d5\%}$ value was observed for polyHIPE containing 25 wt.% of PCN because of the maximal content of Hypermer B246E that was calculated according to the PCN (50% of surfactant).

Results of DSC investigations of polyHIPEs before extraction showed that they are single-phase systems [2]. All the P(S/TGM)/PCN ext-polyHIPEs showed only one glass transition. This fact confirmed an assumption concerning formation of co-networks or linked (grafted) IPNs via interaction between vinyl and cyanate groups at appropriate conditions [7]. Comparison of DCS data of polyHIPEs before and after extraction showed the similar effect of surfactants on thermal behavior of polyHIPEs, as the TGA data (Table 1). Thereby, this significant increase of T_g values for ext-polyHIPEs compared to the non-extracted samples can be explained by plasticizing effect of aliphatic surfactant molecules on the rigid IPNs structure. And again, the highest increase in T_g value was observed for polyHIPE containing 25 wt.% of PCN. Note, the increase of T_g values for P(S/TGM)/PCN ext-polyHIPEs in comparison with P(S/TGM) ext-polyHIPEs relates to the presence of rigid PC network.

Table 1.

Physical characteristics of the synthesised polyHIPEs samples before and after extraction

P(S-TGM)/PC polyHIPES sample, wt.%	before extraction			after extraction		
	$T_{D5\%}$, °C	T_G, °C	ΔT_G, °C	$T_{D5\%}$, °C	T_G, °C	ΔT_G, °C
100/0	291	114	18	319	125	23
97/3	299	132	16	323	149	21
84/16	299	137	17	323	150	23
80/20	294	138	16	319	150	31
75/25	260	109	26	316	150	27

The present work demonstrates the influence of surfactant on morphology and thermal properties of novel polyHIPEs based on P(S/TGM)/PCN IPNs. All the polyHIPEs are characterized by interconnected porous structure with high porosity and low foam density, which retained after removal of surfactants. The surfactants demonstrate plasticizing effect on the IPNs properties, namely, significant increasing of T_g and $T_{d5\%}$ values of ext-polyHIPEs compared to non-extracted polyHIPEs has been fixed.

The authors gratefully acknowledge the French Embassy in Ukraine for the partial financial support of this work (grant for O. Purikova, № 736787B).

1. R.T. Woodward, A. Jobbe-Duval, S. Marchesini, D.B. Anthony, C. Petit, A. Bismarck // Polymer. – 2017. – **115**. – P.146-153.
2. Пурикова О.Г., Григорьева О.П., Файнлейб А.М. // Украинский химический журнал. – 2015. –**81**, № 5-6. – С. 115 – 125.
3. Cameron N.R. // Polymer. – 2005. – **46**, N 5. – P. 1439 – 1449.
4. D. Grande, O. Purikova, O. Grigoryeva, A. Fainleib, A. Bismarck // Polymeric Materials: Science and Engineering. – 2013. – **32**. – P. 32 – 33.
5. Silverstein M. S. // Progress in Polymer Science. – **39**, N 1. – 2014. – P. 199 – 234.
6. А. М. Файнлейб, О. Г. Пурикова // Вопросы химии и химической технологии. – 2012. – № 5. – С. 76–80.
7. Файнлейб А.М., Пурикова О.Г., Галле К., Гранде Д. // Украинский химический журнал. – 2015. – **81**, № 3-4. – С. 55 – 58.

ДОСЛІДЖЕННЯ ДІОКСИДУ ТИТАНУ, МОДИФІКОВАНОГО β-ЦИКЛОДЕКСТРИНОВМІСНИМИ ПОЛІМЕРАМИ, МЕТОДОМ ТРАНСМІСІЙНОЇ ЕЛЕКТРОННОЇ МІКРОСКОПІЇ

С.В. Рябов, О.А. Радченко, С.І. Сінельніков

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
Харківське шосе, 48, 02160, Київ, Україна
radchenkolena777@gmail.com

На даний час актуальною проблемою є постійне зростання кількості органічних забруднювачів у повітрі та стічних водах. Наразі очисні системи здебільшого використовують гетерогенні фотокаталізатори на основі діоксиду титану (TiO_2).

Відомо, що ефективним методом підвищення інтенсивності фотодеградації органічних забруднювачів є нанесення TiO_2 на відповідний носій, що дає змогу збільшити питому поверхню каталізатора. Перспективним напрямом підвищення фотоактивності каталізатора є використання систем, що містять TiO_2 та циклодекстрини (ЦД), що дає змогу пришвидшити фотодеструкцію органічних сполук за рахунок збільшення їх адсорбції на поверхні TiO_2.

В даній роботі, були синтезовані зразки модифікованого TiO_2 ЦД-вмісними полімерами та проведені дослідження надмолекулярної структури отриманих полімерів за допомогою трансмісійної електронної мікроскопії (ТЕМ).

ТЕМ досліджених зразків показує, що на поверхні нативного TiO_2 знаходиться велика кількість «пухирців» рис. (a). У модифікованих зразків TiO_2, на рис. (b) і (c) такі «пухирці» відсутні, оскільки поверхня фотокаталізатора покрита полімерним шаром. Слід зазначити, що середній розмір часток як нативного так і модифікованого TiO_2 знаходиться в межах 50-100 нм.

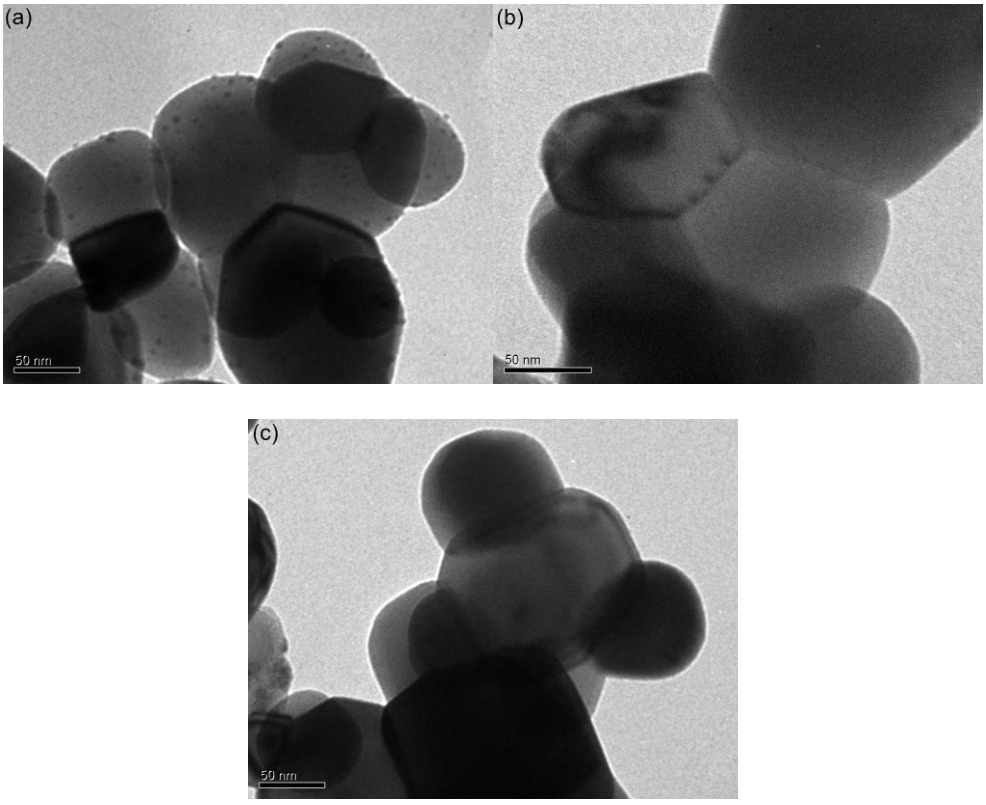


Рис. ТЕМ наночастинок TiO_2: нативний TiO_2 (a), М-1 – апретований TiO_2 (b), М-2 – М-1′ покритий полімерним шаром (c).

Отже, отримані результати ТЕМ показали, що модифікація поверхні TiO_2 β-ЦД-вмісними полімерами призводить до зміни його надмолекулярної структури.

РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ФУРАНО-ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИТОВ С МОДИФИЦИРОВАННЫМ ПОЛИАЦЕТАЛЯМИ НАПОЛНИТЕЛЕМ

А.Н. Рассоха, А.Н. Черкашина

Национальный технический университет "Харьковский политехнический институт"
Украина, г. Харьков, ул. Кирпичева, 2

При создании дисперснонаполненных фурано-эпоксидных полимерных композиционных материалов строительного назначения важную роль играют агрегативная и седиментационная устойчивость системы, которые в значительной степени обеспечивают структурные, технологические и эксплуатационные характеристики композитов.

Фурано-эпоксидные реакционноспособные олигомеры (РСО) – ФАЭД – представляют собой продукт термического совмещения фурфуролацетонового мономера ФАМ и эпоксидиановых олигомеров (ЭД-16, ЭД-20, ЭД-22) и сочетают положительные качества фурановой и эпоксидной составляющих.

В качестве дисперсного наполнителя в данной работе использовали кварцевый песок (КП) различного гранулометрического состава. Модификаторами поверхности наполнителя служили высокомолекулярные соединения из группы полиацеталей (поливинилбутираль – ПВБ, поливинилбутиральфурфураль – ПВБФ, поливинилформаль – ПВФ, поливинилэтиналь - ПВЭ).

Структурообразующие агенты – полиэтиленполиамин, цианэтилированные и аминофенольные соединения.

Модификация поверхности дисперсного КП осуществлялась механохимическим способом по двум технологиям (системы «КП – модификатор» и «НП – модификатор – растворитель»).

Проведена оценка основных термодинамических параметров, характеризующих взаимодействие ФАЭД и полиацеталей: параметра совместимости β, параметра термодинамического взаимодействия χ, изменение изобарно-изотермического потенциала ΔG и энтальпии ΔH процессов взаимодиффузии при соотношении 1 : 1 при 20 °С (таблица).

Таблица

Показатель	ПВБ	ПВБФ	ПВФ	ПВЭ	ПВФЭ
1. β, МДж/м³	23,89	21,01	21,68	23,58	23,17
2. χ	0,982/0,815	0,863/0,716	0,891/0,736	0,969/0,804	0,952/0,790
3. ΔH, кДж/м³	5,97	5,25	5,42	5,89	5,79
4. ΔG, Дж/моль	-246/-420	-318/-492	-301/-480	-254/-431	-264/-438

Примечание: значение параметра в числителе – при 20 °С, в знаменателе – при 80 °С.

Наибольший положительный эффект при модификации поверхности частиц кварцевого песка достигается в случае использования поливинилбутиральфурфураля. Однако с точки зрения технологической целесообразности и экономической эффективности рекомендуется использовать в качестве полимерной основы для модифицирующего слоя на поверхности КП поливинилбутираль.

Оценочными параметрами динамического состояния исследованных систем на основе ФАЭД-50(20) и дисперсного наполнителя служили: время микропроцессов, характеризующее совокупность явлений, которые относятся к отдельным частицам наполнителя и закономерностям их взаимодействия с ФАЭД-50(20); критерий агрегируемости частиц дисперсной фазы в ФАЭД-50(20) и ее седиментационная устойчивость.

Оценивали время межчастичных взаимодействий за счет поверхностных сил τ_1, теплового движения частиц наполнителя за счет внутренней энергии колебаний молекул ФАЭД-50(20) τ_2, инерционных движений частиц наполнителя за счет внешних сил τ_3, седиментации под действием силы тяжести τ_4 (среднее значение при различных значениях диаметра частиц d). Динамическая вязкость фурано-эпоксидного реакционноспособного олигомера – 0,8835 Па с, его плотность – 1200 кг/м³ .

Сумма времен релаксаций τ_i каждого из факторов (с учетом долевого вклада) определяет общую величину времени микропроцессов τ. Варьируя условиями, в которых складывается динамическое состояние системы ФАЭД-50(20) + КП, можно целенаправленно регулировать технологические свойства структурирующихся фурано-эпоксидных систем. Для исследованных вариантов фурано-эпоксидных композитов, имеющих диаметр частиц более 50 мкм, вклад инерционных τ_3, и седиментационных τ_4 эффектов более существенен, чем

межчастичное взаимодействие τ_1 и тепловое движение τ_2.

Агрегативная устойчивость и реологические свойства системы «ФАЭД – КП» связаны между собой – равновесие в процессах «агрегирование – диспергирование» частиц КП определяется соотношением между их энергией теплового движения и энергией коагуляционного контакта $E_к$, оцениваемой с учетом величины предельного напряжения сдвига суспензий τ_o, расстояния между частицами h (между частицами, находящимися в коагуляционном контакте 0,5 – 1,0 нм) и размером частиц КП r из соотношения:

$$E_k = 4 \cdot \tau_o \cdot h \cdot r^2$$

Установлено, что значение энергии коагуляционного контакта для исследованных систем существенно превышает энергию теплового движения и в значительной мере обуславливает склонность концентрированных фурано-эпоксидных суспензий (высоконаполненных композиций) к структурированию (формированию структур с различной степенью фрактальности) В работе представлены экспериментальные и расчетно-теоретические данные, характеризующие влияние модификации КП полиацеталями на агрегативную устойчивость фурано-эпоксидных систем. Модификация поверхности КП полиацеталями приводит к увеличению степени структурирования систем «ФАЭД - КП». По степени влияния модификаторы убывают в ряду ПВБФ – ПВФ - ПВЭ – ПВБ.

Характерным общим свойством свободнодисперсных систем является склонность к оседанию частиц дисперсной фазы (седиментация).

Исследуемые материалы относятся к концентрированным системам (φ > 25 об. долей), поэтому при оценке скорости седиментации U_2 необходимо учитывать фактор повышения сопротивления системы частиц движению жидкого олигомера по сравнению с сопротивлением единичной частицы.

В агрегативно-устойчивых системах седиментация частиц кварцевого песка происходит достаточно медленно с образованием плотного компактного слоя. Это обусловлено тем, что сформированные поверхностные слои препятствуют агрегированию частиц. При этом частицы кварцевого песка вследствие проскальзывания друг относительно друга переходят в положение с минимальной потенциальной энергией.

В агрегативно-неустойчивой системе процесс седиментации частиц кварцевого песка происходит более интенсивно вследствие образования агрегатов. Образующийся осадок имеет рыхлую структуру, занимает больший объем вследствие того, что вероятность сохранения частицами кварцевого песка того случайного расположения, в котором они оказались при первом контакте очень высока. При этом силы сцепления между ними соизмеримы с силой тяжести или выше ее.

Существенное влияние на скорость седиментации, структуру осадка оказывает средний размер частиц кварцевого песка. Крупные частицы с диаметром более 50 мкм в агрегативно-неустойчивых системах вследствие заметной силы тяжести образуют компактный, плотный осадок. Мелкие частицы (диаметр менее 50 мкм) в агрегативно-устойчивых системах образуют объемный, рыхлый осадок вследствие анизотропии образующихся первичных агрегатов или флоккул цепочечной или спиральной структуры.

Для того, чтобы твердые частицы кварцевого песка системы «фурано-эпоксидный РСО – КП» не осаждались под действием силы тяжести и находились во взвешенном состоянии, импульс силы, вызывающий тепловое (броуновское) движение частиц КП, должен быть равен импульсу гравитации. Проведена оценка верхней границы характеристического размера частиц кварцевого песка в фурано-эпоксидных РСО в интервале температур 20 – 80 °С.

Используя верхнюю границу размера частиц кварцевого песка и скорость седиментации дисперсного наполнителя в исследованных реакционноспособных олигомерах можно достаточно точно определить оптимальные режимы формования фурано-эпоксидных композитов с заранее заданными свойствами.

В работе представлены составы фурано-эпоксидных композитов с модифицированными полиацеталями КП для промышленного и гражданского строительства.

СТВОРЕННЯ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ЗДАТНИХ ДО ДЕСТРУКЦІЇ ПОЛІУРЕТАНІВ

Л.П. Робота, В.І. Литвяков, Г.М. Чумікова, Ю.В. Савельєв

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
Харківське шосе, 48, 02160, Київ, Україна
l49robota@gmail.com

Великою проблемою сьогодення є проблема утилізації полімерних матеріалів після закінчення терміну їх експлуатації. Розв'язанню цієї проблеми приділяється велика увага, адже це не лише великі площі сміттєзвалищ, а й токсичне та мікробіологічне забруднення повітря і водного басейну.

Одним з напрямів вирішення проблеми утилізації відпрацьованих полімерних виробів є створення полімерних матеріалів, здатних до конверсії під діями зовнішніх факторів довкілля. Відомо, що УФ опромінення здатне викликати фотодеструкцію, що поглиблюється в присутності кисню, з утворенням вільних радикалів, які викликають подальші перетворення в полімерах.. Фотодеструкції піддаються всі органічні та полімерні сполуки, але енергія їх хімічних зв'язків коливається в широких границях. Тому для ініціювання процесів деградації необхідно використовувати сполуки, що легко руйнуються під дією світла – фотосенсибілізатори, до складу яких входять групи, що здатні поглинати світло - хромофорні групи, до яких відносяться C=C, C=N, C=C—C=C, C=O і т. д. Відомо, що для створення чутливих до дії УФ опромінення полімерів використовують несиметричні кетони, що мають у складі молекул карбонільні групи, які при опроміненні переходять в збуджений стан з послідуючим розривом хімічного зв'язку та утворенням вільних радикалів [1] Так як карбонільні груп є складниками уретанових фрагментів, вони здатні ініціювати їх фотоліз [2]. Актуальними є дослідження, які забезпечують регульовані процеси фотодеструкції, що досягається співвідношенням в складі полімеру фотоактиваторів (залізо або марганцеві комплекси) та фотостабілізаторів (неіонні антиоксиданти - нікель або кобальтові комплекси перехідних металів з груп дитіокарбаматів, дитіофосфатів, ксантогенатів, цикличного фосфата, оксимів, бензотіазолів). Відоме використання як фотокаталізатора дібутилдітіокарбамату нікеля [3].

Тіокарбамати та дитіокарбамати піддаються фотохімічному розкладанню з утворенням формамідів, диалкіламінів, меркаптанів та дисульфідів. Ймовірно, при поглинанні світла відбувається розрив тіокарбонільного COS-зв'язку з утворенням двох радикалів, які ініціюють подальші процеси [4].

З метою дослідження впливу дитіокарбаматів заліза та нікелю на процеси деструкції поліуретанів, синтезовано за стандартною методикою матрицю на основі ПФ-1000, 4,4'-ДФМДІ та 1,4- бутандіолу в ДМФА.

Нікелеву сіль N,N-диметилдитіокарбамінової кислоти одержано реакцією обміну при взаємодії N,N-диметилдитіокарбамату натрію з хлоридом нікеля. Використано продукт з т. пл. 120- 122°С. N, N-диметилдитіокарбамат заліза (III) – продукт Sigma Aldrich (темп. пл. 180°С) використано без додаткової очистки.

Диметилформамідні розчини диметилдитіокарбаматів (ДТК) були введені по краплям в розчини поліуретанової матриці при 50-55°С та перемішуванні впродовж 2-2,5год. Одержано дві серії модифікованих ПУ: дитіокарбаматнікельвмісних, що містять 0,1%, 0,25% та 0,5% модифікатора та дитіокарбаматзалізовмісний, що містить 0,25% модифікатора (в розрахунку на сухі полімери). Далі з одержаних розчинів було сформовано плівкові матеріали на скляних підкладинках при температурі 20-25°С з послідуючим висушуванням в вакуумі до постійної маси при температурі 60-65°С.

Вплив модифікуючих домішок на ПУ матрицю, оточуючого середовища, хімічних агресивних факторів на модифіковані ПУ матеріали оцінено шляхом ІЧ-спектроскопічних та фізико-механічних досліджень. Крім того, оцінено вплив модифікуючих домішок на ПУ матрицю і оточуючого середовища на водопоглинання (протягом 24 год.) та щільність одержаних матеріалів.

Вплив оточуючого середовища (клімокамера - К) на одержані плівкові матеріали впродовж 30 діб моделювали за допомогою клімокамери "ILKA Feutron 3101" (ГДР) з лампою УФ-випромінювання потужністю 375 Вт, вологістю на рівні (50+5)%, температурою 35 °С та точкою роси 11 °С.

Проведено порівняльне дослідження впливу хімічних агресивних факторів: лужного і кислотного середовищ (0,1N HCl та 0,1 N KOH) впродовж 30 та 60 діб.

Результати дослідження впливу модифікуючих домішок та умов клімокамери на міцнісні характеристики та еластичність ПУ представлені в табл.1.

Зростання міцнісних характеристик матеріалів може свідчити як про внутрішньо- так і міжланцюгове координування макроланцюгів ПУ використаними хелатними модифікаторами внаслідок їх взаємодії з полярними фрагментами ПУ ланцюга.

Таблиця 1

Вплив вмісту дітіокарбамату нікеля та умов клімокамери на фізико-механічні властивості поліуретану

Зразок	σ, МПа	ε, %
ПУ-матриця	45,1	482
ПУ- ДТК-$Ni_{0,1}$	44,32	504,39
ПУ- ДТК-$Ni_{0,1}$/К	27,41	444,19
ПУ-ДТК-$Ni_{0,25}$	50,87	569,68
ПУ-ДТК-$Ni_{0,25}$/К	17,25	433,49
ПУ- ДТК-$Ni_{0,5}$	54,34	591,76
ПУ- ДТК-$Ni_{0,5}$/К	23,99	435,20
К - клімокамера		

Введення до складу ПУ 0,1% ДТК-Ni суттєво не впливає на фізико-механічні властистивості модифікованого ПУ, але призводить до деструкції в умовах клімокамери, що супроводжується суттєвою втратою (39,3%) міцності модифікованого ПУ при незначних змінах його еластичності, що може свідчити про порушення в структурі жорсткого фрагмента макроланцюга. Суттєве зростання міцнісних характеристик на 13% спостерігається при 0,25% вмісті (мас.) дітіокарбамату нікеля в складі поліуретанової матриці. Вказаний вміст сприяє максимальній втраті міцності (66,1%) при дії УФ- та ІЧ-опромінення і вологи клімокамери. Підвищення вмісту ДТК-Ni до 0,5% покращує міцність модифікованого ПУ на 20% та несуттєво покращує його еластичність порівняно з матрицею, тоді як вплив умов клімокамери на ПУ- ДТК-$Ni_{0,5}$ підвищує рівень деструкції , яка складає 56 %.

Досліджено порівняльну залежність фізико-механічних властивостей, водопоглинання та щільності модифікованих поліуретанів при вмісті 0,25% модифікатора в їх складі від дії умов клімокамери та агресивних хімічних (кислого та лужного) середовищ (табл. 2).

Результати досліджень свідчать про сприяння модифікуючих домішок процесам деградації поліуретанів: якщо матриця після клімокамери втрачає 31,5% міцності, то нікель-біс-тіокарбаматвмісний ПУ- 65,1%, а залізо-трис-тіокарбаматвмісний - 48,2%. Модифікування ПУ-матриці супроводжується зменшенням щільності дитіокарбаматвмісних ПУ. Фактори клімокамери сприяють зменшенню щільності ПУ-матриці внаслідок її реструктуризації, що супроводжується підвищенням водопоглинання та зменшенням щільність модифікованих ПУ.

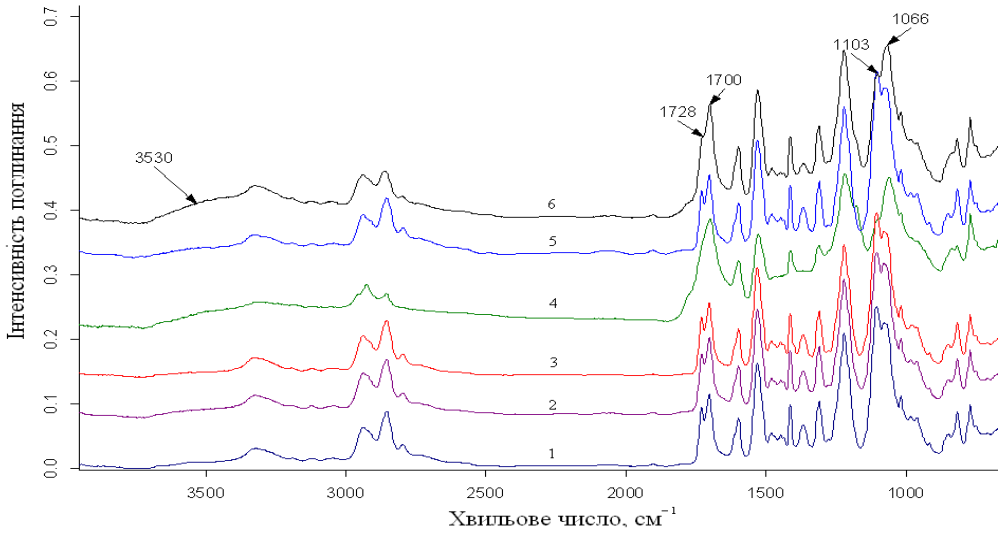
Фактори клімокамери сприяють поглибленню процесів деградації в агресивних середовищах. Введення тіокарбамату нікеля збільшує водопоглинаання, яке є опосередкованим показником здатності до біодеградації, тоді як тіокарбамат заліза, внаслідок структурування полімеру його зменшує.

Проведено порівняльні ІЧ-спектроскопічні дослідження впливу модифікаторів на структуру ПУ та умов клімокамери при вмісті 0,25% модифікаторів в їх складі.(рис.)

Таблиця 2

Залежність фізико-механічних властивостей та водопоглинання модифікованих поліуретанів при вмісті 0.25% модифікатора від дії умов клімокамери та хімічних агресивних факторів

Зразок	σ(МПа)/$\varepsilon_{відн}$(/%)					Водопог-линання 24 год,%	Щільність, г/см³
	-	0,1N KOH, діб		0,1N HCl, діб			
		30	60	30	60		
ПУ-матриця	45,1/482	38,7/669	29,2/625	42,4/656	40,6/648	1,90	1,112
ПУ-матриця/К	35,4/394	23,5/485	16,3/522	22,1/377	16,16/220	2,23	1,107
ПУ-ДТК-Ni	50,9/570	45,5/668	40,2/640	40,6/560	36,8/576	2,01	1,100
ПУ-ДТК-Ni/К	17,3/433	11,8/468	8,64/480	14,02/460	11,57/423	3,12	1,118
ПУ-ДТК-	63,5/500	42,5/475	37,2/475	44,5/475	42,5/460	1,13	1,080
ПУ-ДТК-Fe/К	32,9/575	25,4/475	21,8/550	25,7/525	21,8/550	1,76	1,117



1- ПУ-матриця; 2 – ПУ-матриця/К.; 3–ПУ-ДТК-Ni; 4–ПУ-ДТК- Ni/К; 5-ПУ-ДТК-Fe; 6-ПУ Fe/К.

Рисунок - ІЧ-спектроскопічні дослідження впливу модифікаторів та умов клімокамери на структуру поліуретанів при 0,25% вмісті модифікаторів в їх складі.

В ІЧ- спектрі присутні всі характеристичні смуги з відповідними частотами.

Порівнюючи ІЧ-спектри ПУ-Матриця і ПУ-Матриця/К виявлено незначні зміни на рівні вільних NH груп:максимум смуги вільних NH груп зміщується в область менших частот 3480см$^{-1}$ та зростання кількості асоційованих уретанових карбонілів.

При порівнянні ІЧ-спектрів ПУ-матриця та ПУ-ДТК-Ni виявлено, що змін в основних смугах не спостерігається, але вільних NH груп стало менше про що свідчить зменшення інтенсивності широкої смуги з максимумом 3510 см$^{-1}$.

Порівняння ІЧ-спектрів ПУ-матриця/К та ПУ- ДТК-Ni/К: відбувається реструктурування системи, що супроводжується уширенням смуги 3315см$^{-1}$ в область більших (3522см$^{-1}$) та менших (3120см$^{-1}$) частот; смуга С=О в ПУ-матриця/К має два максимумами при 1730 і 1705см$^{-1}$, а в ПУ-ДТК- Ni 0,25/К - одну широку смугу з максимумом 1699см$^{-1}$ і плечем в область більших частот ~1730см$^{-1}$. Відбувся перерозподіл інтенсивності смуг в області гнучкосегментної матриці -1000-1100см$^{-1}$.

При модифікуванні ПУ-матриці ДТК-Fe відбувається збільшення вільних NH-груп без змін в основних групах, а в результаті впливу умов клімокамери відбувається реструктуризація зі збільшенням асоційованих карбонілів (уширенням смуги в області 1700 см$^{-1}$) порівняно з неасоційованими (плече при 1728 см$^{-1}$). Аналогічно ПУ-ДТК-Ni/К відбувається перерозподіл інтенсивності смуг в області гнучкосегментної матриці та появою їх при 1066 і 1103 см$^{-1}$.

Таким чином, модифікування поліуретанів дитіокарбаматами нікелю та заліза сприяє поглибленню процесів їх деструкції під впливом агресивних факторів внаслідок структурних змін макромолекул.

1. Scott G.and Gilead D.. Degradable polymers: Principles and applications // Polymer International. – 1996. – Vol. 40. – - Issue 2. – p. 151.
2. Рашидова С.Ш., Кудышкин В.О. Введение в химию высокомолекулярных соеденений, Ташкент: Навруз, 2014. — 194с.
3. P. I. Chang, C. D. Ray, A. W. Gross. Patent US 5258422 Biodegradable blend of polymer, phosphorous compound, and oxidant/ Опубл.2.11.1993
4. Тиокарбаматные пестициды: общее введение. Гигиенические критерии состояния окружающей среды. Женева: ВОЗ, 1991. Т. 76. 45 с.

ДОСЛІДЖЕННЯ ДИНАМІКИ ВИВІЛЬНЕННЯ ЦИКЛОСЕРИНУ З ПОЛІМЕРНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ ГІДРОФІЛЬНИХ ПОЛІУРЕТАНСЕЧОВИН

Т.В. Руденчик, Р.А. Рожнова, Л.Ю. Нечаєва

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
Харківське шосе, 48, 02160, Київ, Україна
rudenchyk@gmail.com

Однією з проблем сучасної фармакології в області створення препаратів пролонгованої дії є контроль біодосяжності лікарських речовин (ЛР) для забезпечення рівномірної подачі допустимої кількості ЛР в організм. Особливу складність представляє кількісне визначення вивільнення лікарського препарату з багатокомпонентної полімерної матриці, яка може містити низькомолекулярні домішки, які мігрують в водне середовище ускладнюючи тим самим аналіз.

Відомо [1], що на вивільнення ЛР з полімерних композитів впливає хімічна природа полімеру та ЛР, їх фізико-хімічні властивості, зокрема гідрофільність. Важливими факторами, які впливають на швидкість та довгостроковість вивільнення ЛР, є швидкість та ступінь їх набухання. Залежно від цих параметрів, вмісту в них води змінюються умови дифузії, швидкість і відповідно термін вивільнення ЛР та надходження її в орган-мішень в необхідних дозах.

Експериментальні результати [2–4] свідчать, що підвищення гідрофільності приводить до пролонгованого збільшення кількості вивільненої ЛР.

Тому мета даного етапу роботи – дослідити динаміку вивільнення циклосерину з полімерної матриці гідрофільних поліуретансечовин (ПУС), що містять у структурі фрагменти кополімеру N-вінілпіролідону, вінілацетату з віниловим спиртом (ВП-ВС) в умовах in vitro.

Об'єктами досліджень були полімерні матеріали з циклосерином (рис. 1) (у кількості 1 % мас.) отримані на основі гідрофільних ПУС, які містять у структурі кополімер ВП-ВС та 1,6-гексаметилендіамін (ГМДА) як подовжувач макроланцюга за різного відсоткового співвідношенням ГМДА:ВП-ВС (70:30, 60:40, 50:50, 40:60, 30:70) [5] (рис. 2).

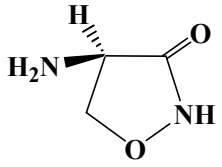


Рис. 1. Структурна формула циклосерину.

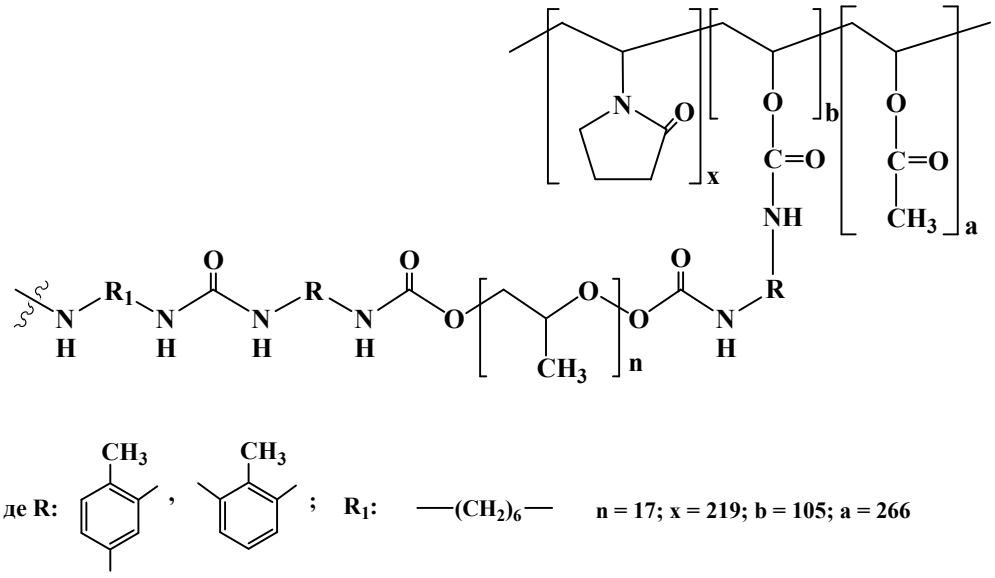


Рис. 2. Вузли розгалуження ПУС із фрагментами кополімеру ВП-ВС,

Вивчення динаміки вивільнення циклосерину з полімерних зразків проводили спектрофотометричним методом. Спектри поглинання досліджуваних розчинів отримували на приладі «SPECORD M-40» у кюветах із товщиною шару 1 см відносно розчинів порівняння, отриманих зі зразків, що не містять циклосерин. Для статистичної вірогідності для кожного полімерного матеріалу досліджували по 3 зразки, що містять циклосерин, та контрольний зразок, який містить усі компоненти в тих же кількостях, крім циклосерину.

Отримання розчинів. Зразки (середньою вагою 0,3г) поміщали в бюкси з притертими пробками, додавали по 20 мл дистильованої води. Бюкси витримували в термостаті за температури T = (38 ± 1) °С протягом 1, 7, 14, 21 та 28 діб. По закінченню певного терміну розчини зливали та досліджували їх спектри поглинання. Досліджувані розчини отримували зі зразків, що містять у своєму складі циклосерин, розчини порівняння (контрольні розчини) – з контрольних зразків.

Побудова калібрувального графіка. Для побудови калібрувального графіка залежності оптичної густини розчинів від концентрації циклосерину була приготовлена серія розчинів циклосерину з різними відсотковими концентраціями: 0,0005; 0,00075; 0,0010; 0,0015; 0,0020 та досліджені їх спектри поглинання. Спектр поглинання циклосерину має максимум при довжині хвилі λ = (224 ± 1) нм. Значення оптичної густини розчинів в максимумі смуги представлені в табл. 1.

Таблиця 1

Спектрофотометричне дослідження розчинів циклосерину для побудови калібрувального графіку

Концентрація розчину циклосерину, С %	Довжина хвилі, λ нм	Оптична густина, $D_{сер.}$
0,0005	223,2	0,200
0,00075	224,4	0,296
0,0010	223,4	0,391
0,0015	224,6	0,546
0,0020	224,2	0,738

Калібрувальний графік залежності оптичної густини від концентрації розчинів циклосерину являє собою пряму лінію, яка проходить через початок координат.

Із рис. 3. видно, що співвідношення ГМДА:ВП-ВС у складі полімеру впливає на динаміку вивільнення циклосерину з полімерної матриці. Встановлено, що зі збільшенням вмісту королімеру ВП-ВС у структурі ПУС кількість вивільненого циклосерину зростає.

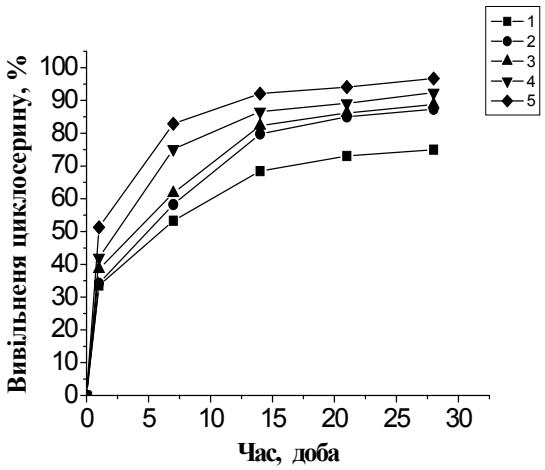


Рисунок 3. Динаміка вивільнення циклосерину зі зразків полімерних матеріалів, отриманих за різного співвідношення ГМДА:ВП-ВС: *1* – 70:30, *2* – 60:40, *3* – 50:50, *4* – 40:60, *5* – 30:70.

Інкубація зразків полімерних матеріалів з максимальним вмістом кополімеру ВП-ВС (70 %) протягом 28 діб призводить до руйнування полімерної основи та вивільненню майже 97 % введеного циклосерину.

Отже, за результатами досліджень ПУС із фрагментами кополімеру ВП-ВС і ГМДА у структурі здатні до пролонгованого вивільнення циклосерину, кількість якого залежить від вмісту кополімеру. Таким чином, варіюванням вмісту кополімеру ВП-ВС у структурі ПУС можна отримувати полімерні матеріали з різною здатністю до вивільнення ЛР для виготовлення біологічно активних плівкових засобів для медицини.

1. Шальнова Л.И. Материалы на основе сополимеров N-виниламидоянтарной кислоты для медицинского применения / Л.И. Шальнова, А.Ф. Николаев // Пластические массы. – 2000. – № 3. – С. 42–45.
2. Макромолекулярні терапевтичні системи, що містять антибіотики цефалоспоринового ряду / Л.М. Жернова, Г.Г. Луговська, О.В. Починок [та ін.] // Доповіді НАН України. – 2001. – № 2. – С. 139–143.
3. Разработка биодеструктируемых полимерных композиций на основе полиуретана с пролонгированным выходом иммуномодулятора / Н.А. Галатенко, Л.Ю. Нечаева, Е.С. Савицкая, Гриценко В.П. // Биосовместимость. – 1995. – Т. 3, № 3–4. – С. 97–105.
4. Изучение динамики выхода лекарственного вещества из полимерной композиции с антинаркотическим действием / Л.М. Мазур, И.Ю. Будилова, Л.Ю. Нечаева, Н.А. Галатенко // Доповіді НАН України. – 2004. – № 2. – С. 157–160.
5. Синтез та дослідження гідрофільних полімерних матеріалів з циклосерином на основі поліуретансечовин, які містять у структурі фрагменти кополімеру N-вінілпіролідону з віниловим спиртом / Т.В. Руденчик, Р.А. Рожнова, Н.А. Галатенко, Т.О. Кісельова // Вопросы химии и химической технологи. – 2017. – № 5. – С. 49–57.

БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ ПОЛИУРЕТАНЫ: ЦЕЛИ И МЕТОДЫ СОЗДАНИЯ

Ю.В. Савельев

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины
Харьковское шоссе, 48, 02160, Киев, Украина
yuri2savelyev@gmail.com

Понятие «биологическая активность» охватывает широкий круг явлений, относящихся к регулированию жизнедеятельности организма под влиянием биологически активных веществ (БАВ), которые могут проявляться как в стимулировании его жизнедеятельности, так и ингбировании, вплоть до гибели организма, что является крайним проявлением «биологической активности» БАВ.

Широко известны такие биоциды, как гербициды, инсектициды, фунгицииды, бактерициды, убивающие, соответственно растения, насекомых, грибы (плесневые и дрожжеподобные), бактерии. Известно множество таких соединений и, главным образом – мономерной структуры. При этом необходимо отметить, что достичь с их использованием пролонгированного биологического эффекта, вследствие несовершенства ваимосвязи БАВ-обьект, весьма затруднительно. При применении БАВ, подвергающихся вымыванию [из обьема], смыванию или удалению механическим способом [с поверхности] или испарению, а таже при применении трудно- или нерастворимых соединений для достижения положительного эффекта БАВ требуется использование их завышенных доз или неоднократное их использование.

Использование полимеров в качестве носителей БАВ и/или модификаторов позволяет создавать принципиально новые БАВ, отличающиеся типом связи полимер-БАВ. Различают два основных вида полимерных БАВ: обладающих устойчивой химической связью (системы с иммобилизованным БАВ) и связью, способной разрушаться во времени (системы с контролируемым выделением БАВ). Существуют также полимерные формы, содержащие БАВ, не связанный с полимерным носителем и постепенно выделящийся при функционировании системы.

Биологически активные полимеры могут проявлять антибактериальную, антимикробную, антивирусную, антимикотическую (фунгицидную), иммуностимулирующую, ростостимулирующую, фитопротекторную, адаптогенную активность и т.д. Биологическая активность различных веществ проявляется на молекулярном, клеточном уровне и на уровне микро- и макроорганизмов. Полимеры, характеризующиеся последним типом биологической активности и являются предметом наших исследований.

В докладе рассматриваются различные пути придания полимерам биологической активности - фунгицидной, антимикотической и бактерицидной.

Полимерные системы с иммобилизованным БАВ.

Полимерные системы с контролируемым выделением БАВ.

Полимерные системы, содержащие БАВ, не связанный с полимерным носителем.

При этом необходимо отметить относительную условность такого распределения, поскольку некоторые из полимерных материалов характеризуются признаками, присущими различным видам биологически активных полимеров.

Линейные и сшитые полиуретаны с иммобилизованными биологически активными органическими и металлорганическими соединениями в виде удлинителей и/или блокираторов макроцепи, в т.ч. путем трансформации существующей концевой группы.

Сшитые полиуретаны с иммобилизованным биологически активным органическим соединением в виде удлинителей и содержащая БАВ, не связанные с полимерным носителем.

Водные полиуретановые дисперсии на основе иономерных полиуретанов, иммобилизованных органическими соединениями в виде 1) удлинителей макроцепи 2) неорганических соединений в качестве солеобразующих агентов и 3) БАВ природного происхождения.

Полиуретан-полиакрилаты, полученные эмульсионным способом с использованием в качестве эмельгатора иономерного полиуретана, иммобилизованного БАВ в качестве удлинителя макроцепи.

Линейные полиуретаны, содержащие наночастицы. Полимерная форма на основе нитроцеллюлозы, содержащая БАВ, не связанные с полимерным носителем.

ВИЗНАЧЕННЯ РОЗМІРІВ НАНОЕМУЛЬСІЙ НА ОСНОВІ ХІТОЗАНУ МЕТОДОМ ДИНАМІЧНОГО СВІТЛОРОЗСІЮВАННЯ

М. Савченко, В.В. Коновалова

Національний університет «Києво-Могилянська Академія»
04070, Київ, вул. Сковороди 2
mariya.savchenko@ukma.edu.ua

Наноемульсії (емульсії з розміром дисперсної фази від 50 до 200 нм) наразі активно застосовуються в медицині як системи доставки лікарської речовини. Це зумовлено можливістю доправляти в організм одразу декілька активних речовин (наприклад, взаємонерозчинних) і контролювати їхнє вивільнення, а також можливістю місцевого застосовування лікарського засобу, що дозволяє підвищити активність лікарської речовини та зменшити побічні ефекти [1]. Зокрема наноемульсії широко використовуються у дерматології, адже як свідчать дослідження [2] завдяки нанорозмірам дисперсної фази, лікарська речовина краще проникає у пори шкіри та волосяні фолікули, тим самим покращуючи фармакокінетику лікарського засобу. Тому визначення розмірів наноемульсій для трансдермального застосування відіграє ключову роль у їх розробці.

Для наноемульсій для допоміжної терапії акне, що були отримані на основі олії виноградних кісточок і хітозану, розміри наночастинок визначали методом динамічного світлорозсіювання. Для цього застосовували прилад Zetasizer Nano ZS, принцип роботи якого полягає у вимірюванні інтенсивності пучка світла, який розсіюється частинками і побудові кривої залежності зміни інтенсивності світла за певні проміжки часу. Це можливо, оскільки частота зміни інтенсивності розсіювання світла вказує на коефіцієнт дифузії частинок, який, власне, і залежить від їхніх розмірів [3].

У даній роботі проведено оптимізацію складу наноемульсій на основі хітозану та встановлено концентрацію водної фази, склад органічної фази та концентрацію емульгатора для отримання нанорозмірної емульсії. Так, при концентрації емульгатору Твін 80 – 20%, розміри наночастинок становили 80±30 нм (рис. 1), що доводить їх нанорозмірність і свідчить про перспективність подальших досліджень таких наноемульсій для застосування у дерматології.

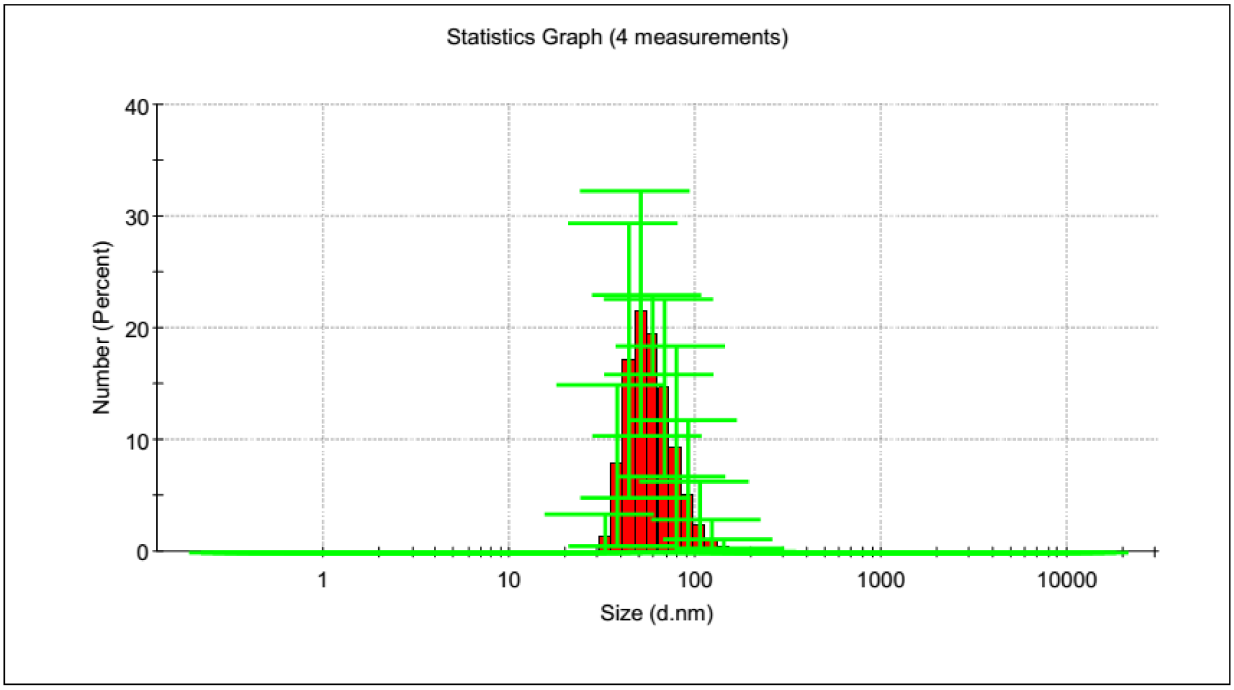


Рис. 1. Розподіл за розміром частинок наноемульсій на основі хітозану, визначений методом динамічного світлорозсіювання.

1. Alam MS, Sharma P. Formulation and evaluation of clobetasol propionate loaded nanoemulsion gel containing tea tree oil. WJPPS. 2016.
2. Biju S, Ahuja A, Khar RK. Tea tree oil concentration in follicular casts after topical delivery: Determination by high-performance thin layer chromatography using a perfused bovine udder model. J Pharm Sci. 2005;94(2):240-5.
3. Марахова А, Жилкина В, Блынская Е, Алексеев К, Станишевский Я. Определение размеров наночастиц в коллоидных растворах методом динамического рассеяния света. Наноиндустрия. 2016(1):88-93.

ЭПОКСИДНО-АМИННЫЕ ГРАФИТОВЫЕ КОМПОЗИТЫ: ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА

М.В. Сайфутдинова, В.М. Михальчук, Р.И. Лыга

ГОУ ВПО «Донецкий национальный университет»
Щорса, 17а, 83001, Донецк, Украина
sayfutdinovam@list.ru

В последние десятилетия полимерные композиты, содержащие углеродные наполнители, привлекают особое внимание благодаря хорошим тепловым, электрическим свойствам, способности к электромагнитной защите и огнезащите. Анализ литературных данных показал, что терморасширенный графит (ТРГ) является перспективным наполнителем для получения материалов с улучшенной электропроводностью и механическими свойствами. Целью данной работы было получение эпоксидно-графитовых композиционных материалов аминного отверждения с использованием терморасширенного графита и изучение их свойств.

Эпоксидный полимер и полимерную матрицу композитов получали на основе циклоалифатической эпоксидной смолы EPONEX 1510 и полиаминного отвердителя ANCAMINE 2579. Для повышения дисперсности терморасширенного графита в композиции использовали растворитель (ацетон). Содержание графитового наполнителя составляло 1–10 масс. %. Разработана методика получения композитов, при которой терморасширенный графит диспергировали ультразвуком в смоле и ацетоне. После чего удаляли летучие компоненты смеси и проводили отверждение. Плёночные образцы композитов толщиной 200 мкм имеют чёрный цвет и находятся в стеклообразном состоянии при комнатной температуре. Введённый наполнитель равномерно распределён по всему объему полученных композитов.

Термомеханическим анализом установлено, что введение терморасширенного графита оказывает пластифицирующее действие на эпоксидную полимерную матрицу аминного отверждения: снижаются температура стеклования и температура высокоэластичности композитов. Влияние терморасширенного графита на термомеханические свойства эпоксидных композитов объясняется измененной подвижностью полимерных цепей на границе раздела наполнитель-матрица. При более низких концентрациях ТРГ параметры, характеризующие качество сетчатой полимерной матрицы композитов, остаются на уровне немодифицированного полимера аминного отверждения. Выход золь-фракции и степень набухания таких образцов дают основания считать, что стехиометрия реагентов, участвующих в процессе отверждения, не нарушается. При большем же содержании графита не исключены затруднения, связанные с недостаточным смачиванием частиц наполнителя полимерным связующим. Одним из способов улучшения смачивания является предварительная обработка поверхности наполнителя поверхностно-активными веществами. Были также получены композиты, наполненные терморасширенным графитом, который предварительно обрабатывали олеатом натрия. Установлено, что использование обработанного терморасширенного графита в том же концентрационном диапазоне не приводит к повышению температуры стеклования и температуры высокоэластичности по сравнению с образцами, полученными без олеата натрия.

В целом, введение ТРГ в состав эпоксидных композитов аминного отверждения повышает их термостабильность. В изученном диапазоне концентраций необработанный графитовый наполнитель увеличивает время жизни композитов и, соответственно, снижает скорость потери их массы. Такое влияние более заметно при степени наполнения 3 масс. % и более. При использовании ТРГ, покрытого поверхностно-активным веществом, повышение термостабильности становится еще более выраженным уже при небольших его концентрациях: скорость потери их массы ниже в 2–3,5 раза.

Далее термоокислительная деградация синтезированных композитов аминного отверждения была изучена дериватографическим методом. Форма полученных термогравиметрических кривых композитов аналогична кривым немодифицированного эпоксидного полимера. Для количественной оценки полученных результатов были извлечены следующие параметры: установлено, что при введении 1–10 масс. % терморасширенного графита температура максимальной скорости деструкции композитов сдвигается на 10 °С в сторону более высоких температур, а температура окончания основной стадии деструкции – на 30 °С.

Газоволюмометрическим методом изучена

устойчивость полученных пленочных образцов композитов к высокотемпературному окислению кислородом при 180 °С. Показано, что введение 1 масс. % графитового наполнителя практически не влияет на скорость развившегося процесса окисления образцов. При увеличении содержания графитового наполнителя снижается устойчивость композитов к окислению: максимальная скорость поглощения кислорода на более глубоких стадиях процесса увеличилась в 1,5–2 раза. Такие результаты дают основания считать, что, возможно, введение и увеличение содержания ТРГ в составе эпоксидных композитов повышает количество групп атомов, менее устойчивых к окислительному процессу, например, гидроксильных.

Поскольку главным направлением практического применения эпоксидно-графитовых композитов является получение антикоррозионных покрытий на их основе, то на заключительном этапе работы была поставлена задача проведения предварительной оценки защитных свойств покрытий на поверхности алюминиевого сплава Д16 (рисунок 1). Электрохимические исследования показали, что использование покрытий мало влияет на значение потенциала коррозии ($E_{корр}$), но потенциал питтинговой коррозии ($E_{питт}$) принимает более положительные значения (таблица 1).

Таблица 1

Электрохимические характеристики покрытий на основе эпоксидного полимера и композитов аминного отверждения, содержащих терморасширенный графит, обработанный олеатом натрия, и ингибитор коррозии 1,2,3-бензотриазол

w(ТРГ), масс. %	w(БТА), масс. %	$E_{корр}$, мВ	$E_{питт}$, мВ	$R_{корр}$, кОм·см²	$I_{корр}$, А·см⁻²	η, %
Непокрытый Д16		-660	-650	0,25	$1{,}0\cdot10^{-4}$	-
0	0	-678	-518	4,2	$6{,}0\cdot10^{-6}$	94,0
1	0	-600	-555	3,8	$6{,}6\cdot10^{-6}$	93,4
1*	1	-664	-107	43	$5{,}9\cdot10^{-7}$	99,4
1,5	0	-643	-509	2,6	$9{,}6\cdot10^{-6}$	90,5
Примечание * – необработанный терморасширенный графит						

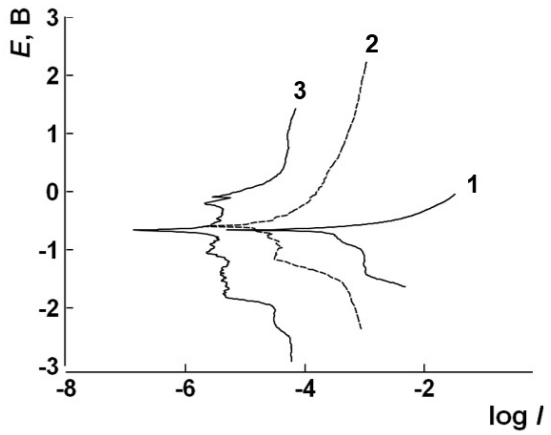


Рисунок 1. Потенциодинамические кривые алюминиевого сплава Д16 (1) с композиционным покрытием с 1 масс. % ТРГ (2), 1 масс. % ТРГ и 1 масс. % БТА (3).

Большое различие в значениях между $E_{корр}$ и $E_{питт}$ для покрытых пластин сплава дополнительно указывает на меньшую восприимчивость образцов к коррозии. Немодифицированное полимерное покрытие уже обладает неплохими электрохимическими характеристиками. Композиционные покрытия, содержащие ТРГ, обработанный поверхностно-активным веществом, не проявили большей антикоррозионной эффективности. Поэтому было решено использовать органический ингибитор коррозии металлов – 1,2,3-бензотриазол (БТА). Наибольшее антикоррозионное сопротивление ($R_{корр}$) продемонстрировало композиционное покрытие с необработанным графитовым наполнителем и 1 масс. % БТА. Плотность тока коррозии ($I_{корр}$) снизилась почти на 3 порядка, а рассчитанная эффективность антикоррозионной защиты сплава (η) достигла 99,4 %.

Таким образом, получены эпоксидно-графитовые композиты аминного отверждения на основе циклоалифатического эпоксидного олигомера с использованием ультразвукового диспергирования наполнителя. Установлено пластифицирующее влияние терморасширенного графита на эпоксидную полимерную матрицу. При использовании такого наполнителя значения температур максимальной скорости деструкции и окончания основной стадии деструкции композитов сдвигаются в сторону более высоких температур. Эпоксидно-графитовые покрытия проявляют защитные свойства на поверхности алюминиевых сплавов: наибольшее антикоррозионное сопротивление продемонстрировало композиционное покрытие с необработанным графитовым наполнителем и 1,2,3-бензотриазолом.

ВОЗМОЖНОСТЬ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОКОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ ВТОРИЧНОГО СЫРЬЯ

З. Самхарадзе, Е. Цхакая, Д. Метревели, Т. Марсагишвили

Институт неорганической химии и электрохимии Тбилисского Государственного Университета им. Ив. Джавахишвили
ул. Миндели 11, 0186 Тбилиси, Грузия
samkharadze.zura@yahoo.com

По мере развития техники все большее распространение получают композиционные материалы.

Раннее проведенные исследования [1] по композиционным электрохимическим покрытиям (КЭП) с матрицей меди, содержащие частицы углеродного нано-материала однозначно указывают на необходимость детального изучения специфических свойств подобных углеродных материалов. Интерес к таким материалам связан со специфическим использованием в различных отраслях промышленности, в том числе и как твердый смазочный материал в антифрикционных покрытиях, которые значительно снижают коэффициэнт трения и износ. Снижая коэффициент трения при помощи таких покрытий, можно достигнуть сразу нескольких весьма позитивных результатов - повышения срока службы деталей и экономию на дополнительные смазочные материалы. При изготовлении таких материалов электролизом углеродные нано-частицы включаются в матрицу основного металла, что значительно меняет свойства гальванического покрытия и это связано как со структурой и поверхностью частиц углерода, так и с составом этих частиц.

В Институте неорганической химии и электрохимии Тбилисского государственного университета есть опыт получения углеродного материала из вторичного сырья (различные полимерные отходы, ореховая скорлупа, опилки деревьев, бамбука и т.д.). В связи с возможностью использования подобных углеродных материалов большое значение имеет исследование удельной поверхности и состава получаемых материалов.

В работе исследованы углеродные материалы, полученные из вторичного сырья.

Исследование состава вторичных углеродов было проведено с использованием сканирующего электронного микроскопа Hitachi TM3030Plus.

Полученные данные приведены в Таблице 1.

Были также исследованы удельные поверхности материалов приведенных в Таблице 1.

Таблица 1

Состав углеродных материалов, полученных из вторичного сырья

А) Сырье – полимерные отходы

Element	AN	Series	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]
Carbon	6	K-series	87.14	92.89
Oxygen	8	K-series	5.99	4.79
Sulfur	16	K-series	1.74	0.69
Zinc	30	K-series	1.66	0.32
Silicon	14	K-series	1.44	0.66
Calcium	20	K-series	1.20	0.38
Aluminium	13	K-series	0.34	0.16
Rubidium	37	L-series	0.31	0.05
Iron	26	K-series	0.18	0.04
Sodium	11	K-series	0.01	0.00
Manganese	25	K-series	0.00	0.00
Total:			100.00	100.00

В. Сырье – скорлупа орехов

Element	AN	Series	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]
Carbon	6	K-series	80.13	87.76
Oxygen	8	K-series	12.15	9.99
Iron	26	K-series	2.47	0.58
Potassium	19	K-series	2.23	0.75
Calcium	20	K-series	0.96	0.32
Zinc	30	K-series	0.67	0.14
Sulfur	16	K-series	0.32	0.13
Barium	56	L-series	0.31	0.03
Nickel	28	K-series	0.23	0.05
Magnesium	12	K-series	0.19	0.10
Phosphorus	15	K-series	0.15	0.07
Total:			100.00	100.00

С). Сырье – деревяные опилки

Element	AN	Series	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]
Carbon	6	K-series	92.38	95.39
Oxygen	8	K-series	4.93	3.82
Potassium	19	K-series	1.09	0.35
Calcium	20	K-series	0.57	0.18
Sulfur	16	K-series	0.34	0.13
Zinc	30	K-series	0.31	0.06
Iron	26	K-series	0.26	0.06
Barium	56	L-series	0.12	0.01
Nitrogen	7	K-series	0.00	0.00
Silicon	14	K-series	0.00	0.00
Chlorine	17	K-series	0.00	0.00
Total:			100.00	100.00

Исследование удельной поверхности полученных сорбентов проводили на приборе GeminiVII.

Результаты измерений:

1. Для сорбента, полученного из полимеров удельная поверхность составила 127,6 м²/гр.
2. Для сорбента, полученного из скорлупы лесных орехов удельная поверхность составила 299,7 м²/гр.
3. Для сорбента, полученного из опилков дерева удельная поверхность составила 48,6 м²/гр.

Полученные результаты позволяют выбирать определенные углеродные материалы при изготовлении композиционных электрохимических покрытий (КЭП) с матрицей меди, в зависимости от состава материала и его удельной поверхности.

1. T.A. Marsagishvili, G.D. Tatishvili, N. Sh. Ananiashvili, M.P. Gachechiladze, J.A. Metreveli, E.T.Tskhakaia, M.N. Matchavariani. Copper coatings with superfine phase of carbon. *5TH INTERNATIONAL CAUCASIAN SYMPOSIUM ON POLYMERS & ADVANCED MATERIAL Georgia, Tbilisi 2017, 2-5 July*.

ВПЛИВ БАКТЕРИЦИДНИХ ДОБАВОК НА ФАЗОВІ ПЕРЕХОДИ В КОМПОЗИТАХ НА ОСНОВІ ПОЛІПРОПІЛЕНУ

О.О. Сап'яненко[1], Т.В. Кулик[1], Б.Б. Паляниця[1], Л.С. Дзюбенко[1], Н.М. Резанова[2]

[1]Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України
Генерала Наумова, 17, 03164, Київ, Україна
ryash@i.ua
[2]Київський національний університет технологій та дизайну
Немировича-Данченка, 2, 01011, Київ, Україна
mfibers@ukr.net

Вироби з поліпропілену широко використовуються в багатьох галузях промисловості, в медицині, а також у побуті. Поліпропіленові нитки широко застосовуються в хірургії як шовний матеріал, а сітки з поліпропіленових ниток – як ендопротези у відновлювальній хірургії [1]. Такі матеріали медичного призначення на основі поліпропілену відповідають основним вимогам, які поставлені до них, а саме: не піддаються деструкції та гідролізу, зберігають високу міцність на розрив та еластичність після десятиліть перебування в організмі. До переваг поліпропіленового шовного матеріалу відносять гнучкість, відсутність капілярності, надійність утримування вузла. Застосовується він там, де необхідна тривала фіксація країв рани. Створення бактерицидних поліпропіленових матеріалів для потреб медицини є актуальним завданням, бо їх виробництво в Україні практично відсутнє. Завдання є досить складним, зважаючи на неполярність полімеру та відсутність реакційно здатних функціональних груп, за допомогою яких можна було б закріпити потрібні фрагменти. Тому перспективним і актуальним шляхом вирішення проблеми є введення в поліпропілен бактерицидних добавок. Такий підхід має місце в зарубіжній практиці. Так фірмою Gore створено двошаровий біоматеріал на основі поліпропілену (ПП) з антимікробними компонентами (карбонатом срібла та диацетатом хлоргексидину) – Gore Dualmesh Plus. Бактерицидні властивості срібла добре відомі. Препаратам срібла як антисептикам притаманний широкий спектр бактерицидної, віруліцидної та фунгіцидної дії, тому вони знаходять широке застосування у медичній практиці. Для підвищення ефективності антисептичної дії срібла використовують комбінований дисперсний матеріал: наночастинки срібла наносять на поверхню діокиду кремнію, оксидів металів, зокрема оксиду алюмінію, який і сам проявляє антисептичні властивості [2, 3].

Мета роботи – одержати поліпропіленові композитні матеріали з бактерицидними добавками та дослідити їх вплив на фазові переходи та фізико-хімічні властивості.

Використовували ізотактичний ПП марки 21060 (ТУ 6-05-1756-78) виробництва Лисичанського хімічного заводу з $T_{пл}$ 168° С та в'язкістю розплаву 300 Па·с за напруги зсуву $\tau = 5{,}69 \cdot 10^4$ Па. Як бактерицидний компонент вводили нанодисперсні тверді добавки срібло/кремнезем (Ag/SiO_2), срібло/глинозем (Ag/Al_2O_3), бактерицидний полімер полігексаметиленгуанідину гідрохлорид (ПГМГГХ). Комбіновану добавку Ag/SiO_2 одержували на основі пірогенного кремнезему з величиною питомої поверхні 320 м²/г, а добавку срібло/глинозем – на основі пірогенного глинозему з величиною питомої поверхні 145 м²/г виробництва Калуського експериментального заводу ІХП НАН України. Методика одержання комбінованих добавок базувалась на відновленні іонів Ag^+ глюкозою з нанесеного адсорбцією з розчину на поверхню частинок кремнезему або глинозему нітрату срібла. Після проведення реакції відновлення іонів срібла дисперсну добавку промивали дистильованою водою, потім етиловим спиртом і сушили протягом доби на повітрі, потім – у сушильній шафі за температури 50° С впродовж 10 год, після чого прожарювали в муфельній печі за температури 450° С впродовж 3 год. Для визначення розміру частинок срібла реєстрували спектри відбиття порошків, екструдатів та ниток на спектрометрі Perkin Elmer Lambda 35. Одержані тверді дисперсні речовини була зовні схожі з вихідними пірогенними кремнеземом та глиноземом відповідно, рухливі, забарвлені у насичений жовтий колір, величина питомої поверхні Ag/SiO_2 складала 220 м²/г, а для Ag/Al_2O_3 – 134 м²/г. Обидві добавки містили наночастинки (НЧ) срібла, переважно, з розмірами до 10 нм, про що судили з розташування смуг поглинання поверхневого плазмонного резонансу внаслідок збудження колективного коливання електронного газу на поверхні НЧ під впливом електромагнітного поля світлової хвилі, характерної для НЧ срібла (для Ag/SiO_2 смуга поглинання за 390 нм, а для Ag/Al_2O_3 – за 420 нм). Всі суміші ПП з добавками одержували екструзією на лінії ЛГП-25. Тонкий розподіл добавки в розплаві

ПП досягався за наступних умов: зазор між рухомим та нерухомим дисками складав 4,8 мм. Саме така величина зазору забезпечувала тонкий рівномірний розподіл добавки в масі полімеру. Після виходу із фільєри рідинні струмені приймалися в охолоджувальну ванну, в якій підтримувалась температура води 13 – 15° С. Продуктивність процесу складала 15 кг/год, фільєрне витягування 200 %. Сформовану мононитку витягували до ступеня λ=7 за температури 140 – 150° С.

З метою вивчення закономірностей фазових переходів полімерів у поліпропіленових та композитних нитках застосовували метод диференціального термічного аналізу. Запис термограм здійснювали за допомогою дериватографа Q-1500 D фірми МОМ, Будапешт. Використовували платинові тиглі, як еталон брали порошок Al_2O_3. Термограми процесу плавлення реєстрували за швидкості нагрівання 5° С/хв в інтервалі температур від кімнатної до 200° С, а потім записували криві кристалізації розплаву за швидкості охолодження 1,5° С/хв. З термограм визначали температури початку плавлення (T_1), плавлення ($T_{пл}$), завершення плавлення (T_2), а також температури початку кристалізації (T_3), кристалізації ($T_{кр}$), температури завершення кристалізації ПП (T_4). Точність визначення температур плавлення та кристалізації складала ±2° С. Міцність, розривне видовження визначали за допомогою розривної машини КТ 7010 AZ (Таїланд) згідно з ГОСТ 6611.2-73. Початковий модуль розраховували за формулою $E = l_0P_{3\%}/(l_1-l_0)S$, де l_0 –початкова затискна довжина (0,5 м), l_1 – довжина нитки (м) після видовження до 3 %; S – площа поперечного перетину нитки (мкм²); $P_{3\%}$ – міцність нитки за видовження до 3 % (Н). Гігроскопічність (%) визначали згідно з ГОСТ 3816-81. Методика базується на фіксації зміни маси зразка під впливом поглинання вологи за вологості повітря 98 %. Нитки, одержані з вихідного ПП, безбарвні, прозорі, блискучі на вигляд. Композитні екструдати та нитки також блискучі та прозорі, але мають жовте забарвлення від ледь помітного відтінку для ниток із низькою концентрацією добавки, та до інтенсивного – для екструдатів та ниток із більшим вмістом комбінованих нанодисперсних добавок. Дослідження одержаних композитних матеріалів методом ДТА (рис., табл.) показали, що присутність добавки в них впливає на температурні характеристики фазових переходів у ПП.

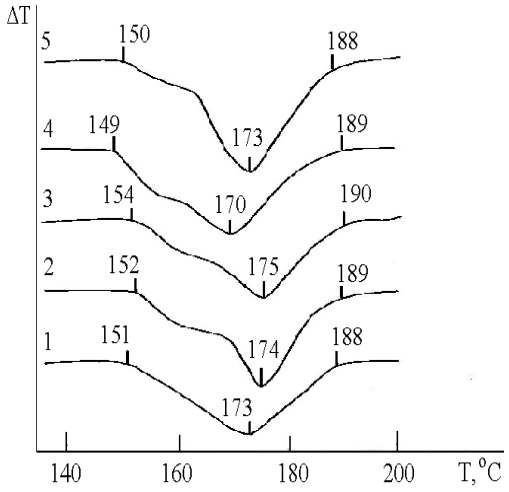


Рисунок. Термограми плавлення ниток: 1 – ПП; 2 – ПП+0,5 % Ag/SiO_2; 3 – ПП+0,5 % Ag/Al_2O_3; 4 – ПП+1,0 % ПГМГГХ; 5 – ПП+0,5 % Ag/Al_2O_3+1,0 % ПГМГГХ.

Таблиця

Температурні характеристики процесів плавлення та кристалізації композитів на основі поліпропілену

Назва композиту, вміст добавки в мас. %	Плавлення, Т °С				Кристалізація, Т °С			
	T_1	$T_{пл}$	T_2	$\Delta T_{пл}$	T_3	$T_{кр}$	T_4	$\Delta T_{кр}$
Екструдати								
ПП	148	170	190	42	128	120	108	20
ПП+0,5 % Ag/SiO_2	151	172	187	38	129	123	112	17
ПП+0,5 % Ag/Al_2O_3	152	172	188	36	130	122	113	17
ПП+1,0 % ПГМГГХ	146	168	187	41	127	121	108	19
ПП+0,5 % Ag/Al_2O_3+1,0 % ПГМГГХ	147	170	186	39	128	120	110	18
Нитки								
ПП	151	173	188	37	126	121	113	13
ПП+0,5 % Ag/SiO_2	152	160; 174	189	37	129	122	116	13
ПП+0,5 % Ag/Al_2O_3	154	160: 175	190	36	126	123	114	12
ПП+1,0 % ПГМГГХ	149	158; 170	189	40	124	119	109	15
ПП+0,5 % Ag/ Al_2O_3+1,0 % ПГМГГХ	150	160; 173	187	37	126	121	112	14

З таблиці видно, що присутність у композитних екструдатах нанодисперсних добавок підвищує температури початку плавлення (T_1) та плавлення ($T_{пл}$) і зменшує температурний інтервал плавлення ($\Delta T_{пл}$). Це вказує на те, що формується більш досконала кристалічна структура з вужчим розподілом кристалітів за розмірами. Присутність полімеру ПГМГГХ, ймовірно, справляє пластифікувальний вплив на формування структури, що може призвести до утворення дрібніших кристалітів з ширшим розкидом за розмірами, на що вказує пониження T_1, $T_{пл}$ та зростання $\Delta T_{пл}$. Температурні характеристики процесів плавлення та кристалізації для екструдату, що містить одночасно Ag/Al_2O_3 і ПГМГГХ, близькі до значень для екструдату вихідного ПП. Можливо це пов'язано з тим, що зародкотвірна дія наночастинок, що сприяє вдосконалення кристалічної структури компенсується пластифікувальним впливом ПГМГГХ. Подібний вплив добавок має місце і за кристалізації екструдатів: композити, що містять терді нанодисперсні добавки кристалізуються за більш високих температур і у вужчому інтервалі температур, що свідчить про формування більш досконалої кристалічної структури.

Для орієнтованих композитних ниток, порівняно з композитними екструдатами, переробкою яких одержано нитки, спостерігаєтья поява плеча з боку низьких температур (рис.), в той час як для ниток з вихідного ПП таке плече відсутнє. Для всіх ниток, крім тих, що містять ПГМГГХ, спостерігається підвищення T_1, $T_{пл}$ та зменшення $\Delta T_{пл}$. Очевидно, внаслідок перебудови надмолекулярної структури за орієнтаційного витягування вдосконалюється кристалічна структура, на що вказує підвищення T_1, основного значення $T_{пл}$ та зменшення $\Delta T_{пл}$. Поява плеча для композитних ниток пов'язана саме із впливом добавок на перебудову надмолекулярної структури внаслідок орієнтаційного витягування. Найдрібніші частинки нанодисперсної добавки можуть розташовуватись у міжкристалічних прошарках мікрофібрил, крупніші – у міжфібрилярних проміжках. При цьому вони можуть перешкоджати регулярному укладанню відрізків макромолекул вздовж осі орієнтації. Зниження рухливості відрізків макромолекул, що контактують з поверхнею твердих частинок, також не сприяє упорядкуванню структури в процесі орієнтаційного витягування. Полімер ПГМГГХ розташовується в аморфних ділянках надмолекулярної структури. За температури орієнтаційного витягування він перебуває у в'язко-текучому стані і може здійснювати пластифікувальний вплив на перебудову надмолекулярної структури. Це може призводити до проковзування мікрофібрил одна відносно іншої, що не сприяє вдосконаленню кристалічної структури. Присутність в композитних нитках полімерної добавки одночасно з твердою нанодисперсною, дещо нівелює вплив поверхні твердої добавки на процес перебудови структури у високоорієнтовану.

Вплив добавок на формування структури орієнтованих ниток проявляється у фізико-хімічних властивостях ниток. Так, за присутності 0,5 мас. % Ag/SiO_2 зростає показник міцності на розрив з 400 до 510 МПа, модуль пружності з 5300 до 6400 МПа, зменшується коефіцієнт усадки з 11,0 до 8,4 % за висушування за температури 150° С, дещо зростає показник гігроскопічності від 0,20 до 0,25 %. Зростання останнього може бути пов'язано з деяким розупорядкуванням в аморфних областях ПП та гідрофільністю поверхні SiO_2.

Отже, одержано нанодисперсні добавки срібло/кремнезем та срібло/глинозем з нанорозмірними частинками срібла. Сформовано нанокомпозити, їх переробкою одержано бактерицидні нитки. Показано, що бактерицидні добавки справляють вплив на перебудову надмолекулярної структури полімеру, внаслідок зародкотвірної дії у випадку твердих нанодисперсних добавок та пластифікувальної у випадку бактерицидного полімеру полігексаметиленгуанідину гідрохлориду. Нитки перспективні для застосування в хірургії як шовний матеріал.

1. Поварихина О.А. Синтетические эксплантанты в абдоминальной хирургии www.pharmindex.ru/practic.html. Журн. по клинической фармакологии и рациональной фармакотерапии. ФАРМ-индекс-Практик. – 2005. – Вып. 8. С. 32 – 35.
2. Zairyo K. Silver nanoparticles effective for microorganism elimination at water environment in the house. Proliferation suppression of causative bacteria of slime and malodor using silver particles of 15 nm // Eng.Materials – 2006 – V. 54, №5. – P. 89. – 94.
3. Nair A.S., Pradeep T.. Extraction of chlorpyrifos and malathion from water by metal nanoparticles // J.Nanosci Nanotechnol., 2007. V.7, № 6. – P. 1871-1877..
4. Рогач А.Л., Хвалюк В.Н., Гурин В.С. Образование високодисперсного серебра при восстановлении ионов Ag^+ в водных растворах //Коллоидный журнал – 1994. – Т. 56, №12. – С. 276–278.
5. Брюханов В.Н., Слежкин В.А., Тихомирова Н.С., Горлов Р.В. Плазмонное усиление флуоресценции органолюминофоров в полимере и на верхности кремнезема. Вестник Балтийского федерального университета им. И. Канта. 2012. Вып. 4. С.52–59.
6. Магаев О.В., Князев А.С., Крейкер А.А. и др. Закономерности превращения диолов на высокоэффективных наноструктурныхъ катализаторах // Фундаментальные исследования. - 2009. – №3. – С.94-98.

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ МЕХАНИЧЕСКАЯ РЕЛАКСАЦИЯ В ПОЛИИМИДЕ ПМА

Ю.А. Семеренко

Физико-технический институт низких температур им. Б.И. Веркина НАН Украины
пр. Науки 47, г. Харьков, 61103, Украина
semerenko@ilt.kharkov.ua

ВВЕДЕНИЕ

ПМА (зарубежный аналог Kapton) - прозрачный полимер золотистого цвета, представитель обширного класса термостойких полимеров – полиимидов [0]. ПМА имеет отличные физические, химические и электрические характеристики, широко используется в криогенной, вакуумной и сверхпроводящей технике.

Физико-механические характеристики ПМА хорошо изучены. Однако в области температур ниже комнатной к настоящему времени изучены только основные механические свойства [2], в то время как релаксационные свойства оставались не изученными.

ИЗУЧЕННЫЕ ОБРАЗЦЫ. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В работе изучены образцы промышленной пленки полиимида ПМА толщиной 80 мкм.

В области температур 4.2-350 К изучены температурные зависимости динамического модуля упругости $E_D(T)$ и акустического поглощения PMDA/ODA полиимида ПМА, которые были получены методом динамической резонансной механической спектроскопии. В консольно закрепленных образцах в виде тонких пластин размером 4×20×0.08 мм электростатическим методом возбуждались и регистрировались вынужденные резонансные изгибные колебания частотой 20 Гц в амплитудно-независимой области звуковой деформации $\varepsilon_0 \sim 10^{-7}$. Для обеспечения электростатического возбуждения и регистрации колебаний на поверхность исследованных образцов напылялся тонкий (0.03 мкм) электропроводящий слой алюминия.

Значение динамического модуля упругости рассчитывалось по резонансной частоте колебаний образца f по формуле [3]:

$$E_D = \frac{12 f^2 l^4 \rho}{(0.55966)^2 h^2} \qquad (1)$$

где l, h - длина и толщина образца, соответственно; а ρ - его плотность.

При этом, поскольку измерения проводились при постоянной амплитуде колебаний ε_0, то логарифмический декремент колебаний $\delta(T)$, характеризующий акустическое поглощение, пропорционален вынуждающей электростатической силе [4].

Поскольку литературные данные для линейного коэффициента теплового расширения α PMDA/ODA полиимида ПМА в области температур 4.2-350 К отсутствуют, то для расчета линейных размеров образца при температурах отличающихся от комнатной было использовано эмпирическое соотношение Баркера [5] справедливое для большинства стеклообразных линейных и сшитых полимеров:

$$\alpha^2 E \approx 15 \text{ Н} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{К}^{-2} \qquad (2)$$

Температуры ниже комнатной были получены охлаждением криогенными жидкостями и их парами (4.2 К – 77.4 К – жидкий гелий, 77.4 К – 300 К – жидкий азот). Перед началом акустических измерений измерительная ячейка с помещенным в нее образцом охлаждалась до температуры жидкого гелия, температурные зависимости акустических характеристик записывались при повышении температуры от 4.2 К до 350 К, скорость изменения температуры при этом составляла ~ 0.7 К/мин. В процессе акустических измерений температура измерялась с точностью 50 мК (в области температур 4.2-30 К при помощи AsGa термометра, а в области температур 30-350 К - медь-константановой термопары) и регулировалась резистивным нагревателем.

Изменение температуры, регистрация температурных зависимостей динамического модуля упругости и акустического поглощения проводилась в автоматическом режиме под управлением ЭВМ [6, 7].

Полученные в настоящей работе температурные зависимости динамического $E_D(T)$ модуля упругости сопоставлены с полученными ранее [2, 8-10] температурными зависимостями квазистатического $E_S(T)$ модуля упругости. В работах [2, 8-10] температурная зависимость квазистатического модуля упругости $E_S(T)$ была получена из данных по одноосному растяжению в режиме ползучести при постоянной температуре [11]. В этих экспериментах нагрузку на образце изменяли ступенчато малыми приращениями, и по соответствующему приросту деформации рассчитывали величину E_S.

При этом образцы изученные в настоящей работе и в [2, 8-10] были вырезаны из одной партии промышленной пленки PMDA/ODA полиимида (полиимид ПМА).

РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ. ОБСУЖДЕНИЕ

Экспериментальные данные для динамического $E_D(T)$ и квазистатического $E_S(T)$ [2, 8-10] модулей Юнга находятся в хорошем качественном и количественном соответствии.

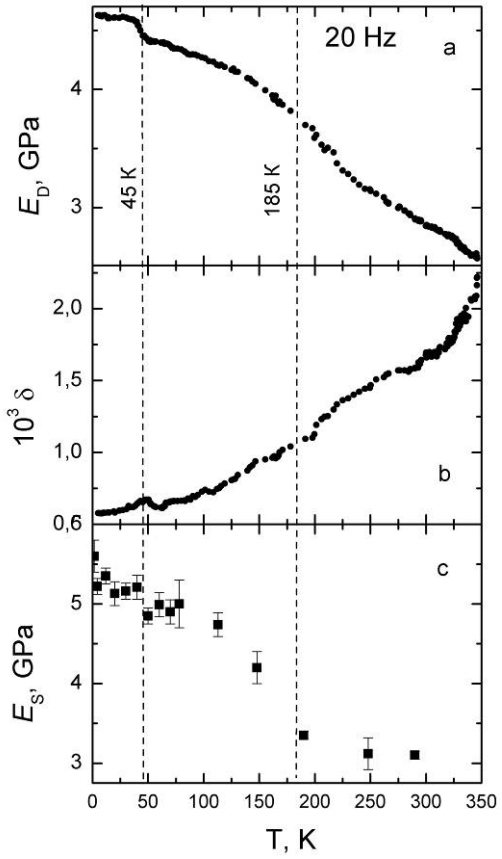


Рис. Температурные зависимости динамического модуля Юнга $E_D(T)$ (a), логарифмического декремента затухания $\delta(T)$ (b), а также статического модуля Юнга $E_S(T)$ [2, 8-10] (c) промышленной полиимидной пленки ПМА.

На температурной зависимости модуля упругости обнаружено две аномалии ("ступеньки") при 45 К и 185 К. "Ступеньке" модуля при 45 К соответствует хорошо выраженный пик акустического поглощения на температурной зависимости декремента колебаний $\delta(T)$. При этом изменение температуры от 4.2 К до 350 К приводит к значительному (~1.8 раза) изменению модуля упругости, что свидетельствует о размораживании в этом температурном интервале достаточно интенсивной подвижности крупных кинетических элементов цепи.

Известно [3], что в изотропном твердом теле скорость продольных c_l и поперечных c_t звуковых волн связана с упругими характеристиками соотношениями:

$$c_l^2 = \frac{E}{\rho}\cdot\frac{1-\nu}{(1+\nu)\cdot(1-2\nu)} \text{ и } c_t^2 = \frac{G}{\rho} = \frac{E}{2\rho(1+\nu)} \quad (3)$$

где G - модуль сдвига, а ν - коэффициент Пуассона.

Результаты многочисленных экспериментальных исследований [12] проведенных как на низких, так и на высоких частотах показывают, что скорость звука в полимерах линейно зависит от температуры и лишь в тех точках, где изменяется характер молекулярного движения, температурный коэффициент скорости звука изменяется скачком. Таким образом, о размораживании того или иного вида молекулярного движения можно судить по излому на температурной зависимости скорости звука (или соответствующего модуля упругости).

Известно [13], что в полиимидах релаксационный процесс при 185 К относится к так называемой β-релаксации. Считается, что за этот процесс ответственно движение участков цепей, включающих в себя имидные группы, свободные от водородных связей с подобными группами соседних макромолекул. β-релаксация протекает только в аморфных областях полимера.

Принято считать [12, 13], что в линейных полимерах не имеющих подвешенных к основной цепи боковых групп максимумы акустических потерь ниже 100 К (получившие название δ-пиков) могут быть связаны только с наличием упорядоченных областей. Так, например, в [14] зарегистрирован пик акустического поглощения в полиэтилене при 48К который отсутствует в отожженных образцах и возникает при ориентационной вытяжке или под воздействием термоупругих напряжений. Температурно-механические воздействия могут приводить к структурным перестройкам и в жесткоцепных полимерах [15].

Существование аморфного гало на на рентгенограммах аморфного PMDA/ODA полиимида показывает, что он не является полностью неупорядоченной системой, в нем имеются локальные области, в которых сохраняется ближний порядок [2, 10].

Механизм δ-релаксации связан с взаимодействием конформационных кинк-подобных дефектов в почти параллельной укладке молекулярных цепей [14, 17]. Гипотеза о возможном наличии таких дефектов была выдвинута в [18] и затем подтверждена теоретически [19] и экспериментально [19]. Возникновение упорядоченных областей в полиимиде ПМА под воздействием термоупругих напряжений было экспериментально зарегистрировано в [2]. Аналогом этого процесса является механизм пика Бордони в ГЦК металлах [21].

Анализ формы и температуры локализации зарегистрированных в нашем эксперименте резонансов по методике, аналогичной предложенной в [22], позволил оценить энергию активации процессов ответственного за них: δ-пик ~ 0.05 эВ; β-релаксация ~ 0.7 эВ.

Полученные оценки согласуются с характерными значениями для релаксационных процессов такого типа [12].

ВЫВОДЫ

1. Впервые экспериментально изучены низкотемпературные акустические свойства промышленной полиимидной пленки ПМА.
2. На температурных зависимостях акустических свойств PMDA/ODA полиимида зарегистрировано два низкотемпературных релаксационных процесса: δ-релаксация при 45 К и β-релаксация при 185 К.
3. Получены оценки энергии активации релаксационных процессов зарегистрированных в PMDA/ODA полиимиде: δ-релаксация - ~ 0.05 эВ, β-релаксация - ~ 0.7 эВ.
4. Предложена микроскопическая интерпретация механизмов ответственных за возникновение δ и β релаксации в PMDA/ODA полиимиде.

1. Н.А. Адронова, М.И. Бессонов, Л.А. Лайус, А.П. Рудаков, Полиимиды – новый класс термостойких полимеров, Ленинград: Наука, 1968, 211с.
2. В.П. Солдатов, Г.И. Кириченко, В.В. Абраимов, И.С. Брауде, В.Г. Гейдаров, // ФНТ **42**, № 9, 1043–1052 (2016).
3. Ф.М. Морс, Колебания и звук, М.-П.: ГИТТЛ, 1949.
4. H.M. Simpson, A. Sosin // Rev. Sci. Instrum. **48**, 1392 (1977).
5. Barker R.E. Grüneisen numbers for polymeric solids. J. Appl. Phys. **38**, № 11, 4234-4242 (1967).
6. Ю.А. Семеренко // ПТЭ **48**, № 3, 162 (2005).
7. Yu.A. Semerenko // Instruments and Experimental Techniques **48**, № 2, 608 (2005).
8. Ю.А. Семеренко, Г.И. Кириченко, В.П. Солдатов, Температурная зависимость модуля упругости полиимидной пленки ПМ-А в интервале температур 4.2-350 К // Материалы V международной конференции DFMN-2013 "Деформация и разрушение материалов и наноматериалов" (ИМЕТ РАН, Москва, 2013). – С.615-616.
9. Ю.А. Семеренко, Г.И. Кириченко, В.П. Солдатов, Модуль упругости полиимидной пленки ПМА в интервале температур 4.2-350К // Материалы 12-й международной научной конференции "Физические явления в твердых телах", (ХНУ, Харьков, 2015). - С. 102.
10. И.С. Брауде, Н.Н. Гальцов, В.Г. Гейдаров, Г.И. Кириченко, В.А. Лотоцкая, Ю.М. Плотникова // ФНТ **43**, № 10, 1537–1541 (2017).
11. М.В. Зиновьев, В.А. Коваль, Л.И. Денисенко, В.П. Солдатов // Проблемы прочности **6**, 92 (1972).
12. И.И. Перепечко, Акустические методы исследования полимеров, М.: Химия, 1973, 296с.
13. И.И. Перепечко, Свойства полимеров при низких температурах, М.: Химия, 1972, 272с.
14. Y.S. Papir, E. Baer // J. Appl. Phys. **42**, № 12, 4667-4674 (1971).
15. В.Е. Смирнов, И.В. Гофман, В.К. Лаврентьев, В.П. Склизкова // Высокомолекулярные соединения **A49**, №10, 1810-1816 (2007).
16. Y.S. Papir, E. Baer // Mater. Sci. Eng. **8**, № 6, 310-322 (1971).
17. K. Miki e. a. // // Japan J. Appl. Phys. **5**, № 9, 818-823 (1971).
18. D.H. Reneker // J. Polymer Sci. **59**, №168, S39-S42 (1962).
19. P. de Santis e.a. // J. Polymer Sci. **A1**, №4, 1383-1404 (1963).
20. J.L. Koenig, F.J. Boerio, // J. Chem. Phys. **52**, №8, 4170-4171 (1970).
21. А. Новик, Б. Берри, Релаксационные явления в кристаллах. М.: Атомиздат, 1975, 472с.
22. В.Д. Нацик, Ю.А. Семеренко // ФНТ **42**, 185 (2016).

МЕХАНО-ХІМІЧНЕ МОДИФІКУВАННЯ ВТОРИННОГО ПОЛІЕТИЛЕНУ ГЕКСАМЕТИЛЕНТЕТРАМІНОМ

В.Д. Мишак, В.В. Семиног

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
Харківське шосе, 48, 02160, Київ, Украина
myshak_vd@ukr.net

Враховуючи сучасні вимоги щодо ресурсосбереження та захисту навколишнього середовища, великого значення набуло питання використання відходів полімерних матеріалів, як джерела вторинної сировини. Одним із шляхів його вирішення є проведення наукових досліджень з метою створення нових композиційних полімерних матеріалів на основі вторинних термопластів, та їх модифікації із залученням різноманітних методів для одержання полімерних матеріалів з покращеними властивостями. Створення таких матеріалів дозволяє вирішити кілька важливих завдань: по-перше, одержати нові матеріали з цінними експлуатаційними властивостями, по-друге, дозволяє заощаджувати значні ресурси дефіцитної первинної поліолефінової сировини та каучуків, по-третє, залучення у виробництво полімерних відходів важливе в екологічному аспекті, оскільки істотно знижує забруднення навколишнього середовища. Зважаючи, що в структурі полімерних відходів поліолефіни займають провідне місце, створення композиційних матеріалів на основі вторинного поліетилену (ВПЕ) є важливим і актуальним завданням.

Метою роботи є вивчення особливостей процесу механо-хімічної модифікації ВПЕ шляхом введення в його структуру гексаметилентетраміну (ГМТА)

З літературних даних відомо, що ГМТА використовується, як прискорювач вулканізації еластомерних матеріалів. Водночас, факти використання ГМТА для модифікації термопластичних полімерів відсутні. В процесі досліджень було проведено механо-хімічну модифікацію ВПЕ хімічно активною сполукою – ГМТА, при вмісті 0,1-10 % мас. шляхом гомогенізації в одночерв'ячному екструдері за температури 160˚С. Ідея його використання як модифікуючої добавки до ВПЕ полягала у можливості одержання структурно зшитих матеріалів із підвищеними фізико-механічними характеристиками, за рахунок утворення активних сполук із ГМТА в процесі його термо-механо-хімічної активації, які здатні вступати в реакції взаємодії із функціональними групами, що присутні у ВПЕ.

Проведено спектральні, в'язко-пружні, рентгеноструктурні, теплофізичні, термомеханічні, фізико-механічні дослідження, визначенно вміст гель-фракції композицій на основі ВПЕ з різним вмістом ГМТА. Одержані результати показали високу ефективність використання ГМТА в якості модифікуючої добавки до ВПЕ.

Застосування одночасного впливу на полімер і модифікуючу добавку теплових полів і високих зсувних деформацій дозволяє впливати на процес структуроутворення композиції і її властивості. В процесі модифікації відбуваються процеси, пов'язані зі зміною співвідношення між аморфною та кристалічною фазами, тобто введення ГМТА впливає на ступінь кристалічності ВПЕ. Одержані результати калориметричних дослідженнь є непрямим свідченням значного впливу ГМТА на ламелярну морфологію ВПЕ і зниження міжфазної енергії на межі розділу з розплавом ВПЕ, що сприяє зародкоутворенню частки ламелярних кристалів ВПЕ при більш високих температурах, саме плавлення таких більш досконалих ламелярних кристалів може бути відповідальним за виникнення додаткового ендотермічного процесу при високотемпературному максимумі. Послідовне збільшення вмісту ГМТА у ВПЕ веде до зростання показника термічного розширення і коефіцієнту лінійного термічного розширення, в порівнянні з чистим ВПЕ. Встановлено, що збільшеня вмісту ГМТА у об'ємі ВПЕ викликає поступове зменшення розміру мікрообластей гетерогенності (кристалітів та аморфних мікробластей) та дефектизацію кристалітів полімерної матриці (ВПЕ), тоді як зміна рівня гетерогенності структури композитів має екстремальний характер, досягаючи максимального значення при 0,5 мас. % ГМТА. Залежність руйнуючої напруги при розтязі (σ_p), відносного видовження ($\Delta\varepsilon$), адгезійної здатності до металів композицій ВПЕ від вмісту добавки носить не монотонний характер, максимум яких проявляється за масової долі вмісту ГМТА 0,1 - 0,3 мас. %. Взаємодієя молекул ГМТА в процесі механо-хімічної модифікації (за рахунок розкриття кільця) з реакційноздатними групами у ВПЕ впливає на процес структуроутворення композицій, зростання долі зшитих структур в об'ємі композиції і вмісту гель-фракції.

На основі отриманих результатів встановлено, що використання ГМТА в якості

модифікуючої добавки до ВПЕ, дає можливість отримати структурно зшиті полімерні матеріали із підвищеними фізико-механічними характеристиками, за рахунок утворення активних сполук із ГМТА в процесі термо-механо-хімічної активації, які здатні вступати в реакції взаємодії із функціональними групами, що присутні на поверхні ВПЕ і в макромолекулах полімеру за простою і відносно дешевою економічно обґрунтованою технологією. Отримані результати можуть бути використані в практичних процесах, пов'язаних зі створенням нових технологій по утилізації і рециклінгу ВПЕ.

НАНОСТРУКТУРОВАНІ ПОЛІМЕРНІ СИСТЕМИ НА ОСНОВІ ПРИЩЕПЛЕНИХ КОПОЛІМЕРІВ, ЩО МІСТЯТЬ ЯК НАПОВНЮВАЧ МОНТМОРИЛОНІТ ТА ВУГЛЕЦЕВІ НАНОТРУБКИ

В.Д. Мишак, В.В. Семиног, В.В. Мужев

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
Харківське шосе, 48, 02160, Київ, Украина
myshak_vd@ukr.net

Розвиток сучасної техніки і промисловості нерозривно пов'язані із створенням нових полімерних матеріалів, серед яких все більше значення набувають наноматеріали. Створення наноструктурованої полімерної системи в присутності нанонаповнювачів дає змогу отримувати екологічно чисті функціональні композити з характеристиками, регульованими у широкому інтервалі, що можуть бути використані з метою забезпечення відповідності зростаючим вимогам високотехнологічних галузей промисловості України.

Мета роботи - створення наноструктурованих полімерних систем, вивчення процесу формування і властивостей нанокомпозитів на основі прищеплених кополімерів, що міститимуть як наповнювач модифікований монтморилоніт (ММТ) та вуглецеві нанотрубки (ВНТ). Знаходження оптимального співвідношення компонентів, яке забезпечить спеціальні функціональні та покращені властивості і визначить різноманітність областей їх застосування.

Для використання в якості матриці при створенні наноструктурованих полімерних систем, було синтезовано прищеплені кополімери з використанням поновлювальної, екологічнобезпечної природної сировини – рослинної олії, отримані на основі функціоналізованого кополімеру етилену з вінілацетатом (КЕВА) і реакційноздатних олігомерів рослинних олій. Синтез реакційноздатних олігомерів проводили в дві стадії: на першій - отримували гідроксилвмісні реакційноздатні олігомери рослинних олій; та другій - на їх основі синтезували ізоціанатвмісні олігомери. Прищеплений кополімер синтезували за реакцією уретаноутворення між ОН-групами гідроксилвмісного КЕВА та NCO-групами ізоціанатвмісного реакційноздатного олігомеру лляної олії.

Для використання ММТ в якості нанонаповнювача було проведено модифікацію поверхні силікату, для надання їй органофільних властивостей та для кращої сумісності органічних і неорганічних компонентів при створенні глино-полімерних нанокомпозитів. Вміст нанонаповнювача в композиції складав: 0,02; 0,05; 0,1; 0,2; 0,3; 0,5; 0,75; 1,0 ваг.%

Проведені реологічні дослідження (Рис.1) отриманих нанокомпозитів показали, що використання модифікованого ММТ як нанонаповнювача, не призводить до підвищення в'язкості розплаву, та не ускладнює процес переробки таких нанокомпозитів.

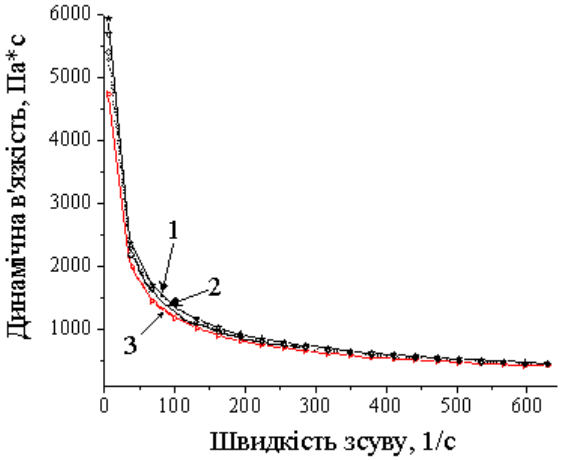


Рис.1 Залежність динамічної в'язкості від швидкості зсуву (150°С): 1- вихідний кополімер; 2 – вміст ММТ 0,05 % мас., 3- вміст ММТ 0,1 % мас.

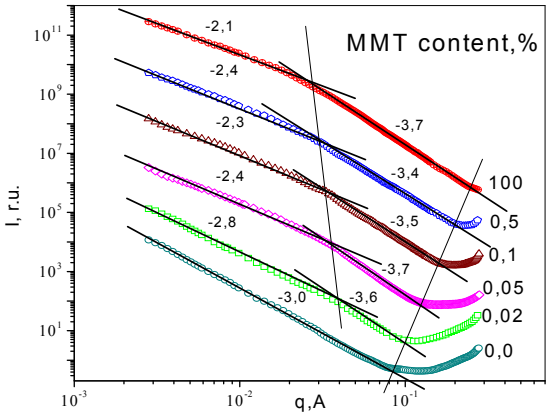


Рис.2. Криві малокутового розсіювання нанокомпозитів при різному вмісті модифікованого ММТ.

Результати рентгеноструктурних досліджень (Рис.2) дозволили зробити висновки, що при одержанні нанокомпозитів на основі прищепленого кополімеру і модифікованого ММТ формується дворівневий характер структури нанонаповнювача. Перший рівень відповідає поверхнево-фрактальним агрегатам

часточок нанонаповнювача з розмірами біля 35 нм. Другому рівню відповідають масово-фрактальні агрегати з діаметрами, більшими 520 нм, які утворюються в результаті просторової агрегації часток нанонаповнювача першого рівня. При введенні такого наповнювача в полімерну матрицю такий характер просторової агрегації нанонаповнювача в значній мірі зберігається, але, по мірі зменшення вмісту наповнювача, спостерігається зменшення розмірів поверхнево-фрактальних агрегатів першого рівня.

Досліджено сорбційні властивості отриманих нанокомпозитів. Визначено, що збільшення вмісту модифікованого ММТ в композиціях призводить до зменшення (в два рази) показників сорбції по відношенню до показників сорбції вихідного кополімеру, що зумовлено гідрофобними властивостями поверхні модифікованого ММТ. Це сприяє тому, що процес сорбції протікає з меншою швидкістю та суттєво підвищує стійкість композитів до дії вологи. При збільшенні вмісту ВНТ в композитах до 1 % мас. спостерігається значне зростання показників сорбції в 2,5-4,5 рази, ніж у випадку з вихідним кополімером та модифікованим ММТ відповідно. Підвищення концентрації ВНТ викликає утворення коагуляційної структури наповнювача, що призводить до руйнування полімерної матриці, що і є можливою причиною більшої величини сорбції.

Із наведених результатів експериментальних досліджень властивостей нанокомпозитів на основі прищепленого кополімеру, наповненого модифікованим ММТ та ВНТ, можна зробити наступний висновок, що властивості досліджуваних композитів, залежать від структури нанонаповнювача, що впливає на характер взаємодії між компонентами в наносистемах. Механізм дії наночастинок в полімерному композиті визначається не тільки типом наповнювача, а і його вмістом в полімерній матриці та фізико-хімічними властивостями. Ці властивості впливають на реалізацію молекулярної взаємодії між нанонаповнювачем і матрицею, та на структурну організацію композитів і, як наслідок, на їхні властивості.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF REACTIVE PEROXIDE-CONTAINING COPOLYMERS

V.O. Serdiuk, O.M. Shevchuk

Lviv Polytechnic National University
12 S. Bandera Str., 79013 Lviv, Ukraine
serdjuklvov@gmail.com

During the last 30 years, our research group carried out the studies in the field of synthesis of reactive surface-active peroxide-containing copolymers and the creation on their basis of micro, nano-objects and composites with adjustable physical and mechanical properties [1-2]. Such reactive copolymers are capable to participate in the processes of structuring polymer materials through chain transfer reactions initiated by peroxide fragments present in their structure, or as a result of reactions of functional groups (anhydride, carboxyl, amino groups) with functional fragments of biocompatible polymers. Besides, such polyfunctional polymers can be used for nanocomposite manufacturing as surface modifiers of mineral nanoparticles increasing their compatibility with the matrix polymer and as a result uniformity of their distribution in the polymer as well as serve as centers of particle nucleation during in situ synthesis of nanoparticles.

Therefore, the main goal of this work was to synthesize reactive polyfunctional peroxide copolymers which are capable to initiate reactions of radical cross-linking of biocompatible polymers and to investigate their colloidal-chemical and physicochemical properties of.

The peroxide-containing functional copolymers based on peroxide monomer 5-ter-butylperoxy-5-methyl-1-hexene-3-yne (PM), acrylamide (AcAm), butyl methacrylate (BMA), maleic anhydride (MA) with different monomer ratios were synthesized in dilatometers via radical copolymerization of the corresponding monomers in 2-propanone (Ac) at 333K with a total monomer concentration of 2.5 mol/l in the presence of lauryl peroxide (PL) as initiator ($C_{PL}=3\cdot10^{-2}$ mol/l). Their structure is presented in Fig. 1.

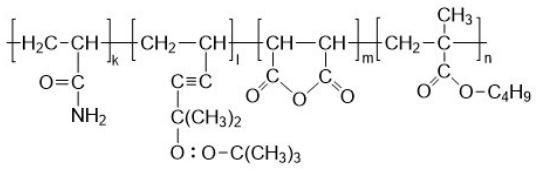


Fig. 1. Structure of synthesized copolymers.

This choice of comonomers was made taking into account that the links of the peroxide monomer can serve as a source of free radicals in the cross-linking of biocompatible polymers, the links of hydrophilic acrylamide and maleic anhydride provide solubility of copolymers in polar media (particularly in water), and the entering of butyl methacrylate units allows adjusting the flexibility of the polymer chain. Moreover, one can control the surface-active properties of synthesized copolymers by changing the ratio of hydrophilic (AcAm + MA), and hydrophobic (BMA + PM) links.

The kinetics studies of the polymerization process indicate that copolymerization of the PM : AcAm binary mixture occurs very slowly that is evidently due to the low values of the crossover propagation constants. At the same time, for three- and four-component systems the polymerization process proceeds with high speed and up to high conversions (Fig. 2, Table 1).

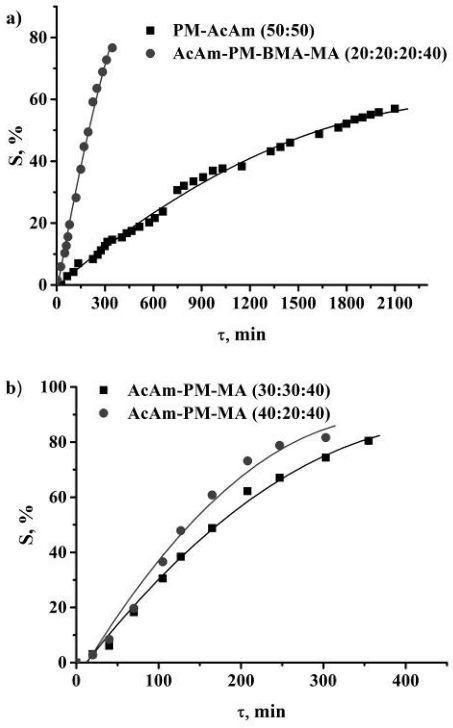


Fig. 2. Copolymerization kinetic curves of monomeric mixtures of various composition.

An increase in the content of peroxide monomer in the reaction mixture causes a decrease in the rate of polymerization, which is explained by the action of PM as a weak inhibitor of polymerization. The influence of the concentration of the components of the reaction mixture on the composition of the synthesized copolymers was studied (Table 1). The content of the monomer units in the copolymers changes symmetrically with the content of the

Table 1

Synthesis, composition and characteristics of peroxide-containing copolymers

RC	Composition of the monomer mixture, %mol				Composition of the copolymer, %mol				Conversion, %*		$V_{pol}\cdot10^3$, %/s	[η]**, dl/g	$M_n\ 10^{-3}$, g/mol	$M_w\cdot10^{-3}$, g/mol	k_{pol}
	AcAm	PM	BMA	MA	AcAm	PM	BMA	MA	D.r.	Dil.					
1	50	50	-	-	44.9	55.1			61.6	57.0	0.7	0.087	-	-	-
2	30	30	-	40	37.9	24.5	-	37.6	77.8	80.4	6.5	0.055	1.9	7.0	3.7
3	40	20	-	40	44.5	15.5	-	40.0	85.3	81.6	8.3	-	2.2	8.5	3.9
4	20	20	20	40	25.6	19.5	14.8	40.1	82.1	76.6	4.9	0.066	2.9	10.6	3.7

*D.r. – dry residue method, Dil. – dilatometry method; **Intrinsic viscosity in 2-propanone at 298 K.

corresponding monomers in the reaction mixture, and the composition of the copolymer is quite close to the initial ratio of monomers because of high monomer conversion.

As it was expected, an increase in the concentration of PM causes a decrease in the molecular weight of the obtained RC (Table 1) that is explained by chain transfer reactions to the peroxide monomer molecules. The synthesized copolymers are characterized by a unimodal distribution of molecular weights, with a rather high polydispersity index – k_{pol} = 3.7-3.9, which can also indicate the proceeding of chain transfer reactions with PM participation. The dependence of the intrinsic viscosity on the composition of the monomer mixture is consistent with the data of gel permeation chromatography (Table 1). Moreover, it should be noted that the intrinsic viscosity of copolymer solutions decreases with the simultaneous introduction of acrylamide and maleic anhydride units into copolymer structure. This can be explained by the formation of donor-acceptor interactions between the links of these monomers. As a result, the macromolecular coils become denser that causes the decrease in the intrinsic viscosity.

The structure of copolymers was confirmed by FTIR spectroscopy (Fig. 3). The absorption bands on the FTIR spectra correspond to vibration of AcAm amino group (3345, 3200, 1668 cm^{-1}) and carbonyls of MA (1856, 1780 and 1708 cm^{-1}), ester carbonyls of BMA (1124 and 1064 cm^{-1}), as well as 1360, 1226 and 1156 cm^{-1} – vibrations of $-C(CH_3)_2$ and $-C(CH_3)_3$ in PM. These results prove obtaining copolymers of a given structure shown in Fig. 1.

Synthesized peroxide-containing copolymers are planned to be used for surface modification of mineral nanoparticles and as cross-linking agents for the formation of structured polymer hydrogels. Hence, for the purposeful control of the properties of composite materials based on synthesized reactive copolymers, it is necessary to determine the dependence of their surface activity on the composition as well as to reveal the features of peroxide group decomposition.

The dependence of the surface activity of peroxide-containing RC on their chemical structure was studied (Table 2).

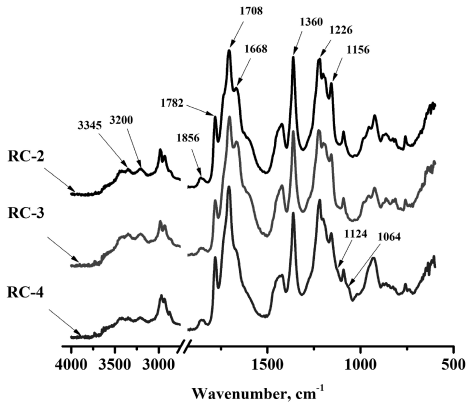


Fig. 3. FTIR-spectra of functional peroxide-containing copolymers (see Table 1).

Table 2

Surface-active properties of RC in aqueous-alkaline solutions

RC	Composition of RC	CMC, %	Surface tension at CMC, mN/m	$G_\infty\cdot10^6$, mol/m²	S_∞, Å²
2	AcAm-PM-MA (38:24:38)	1.04	50.3	2.4	70
3	AcAm-PM-MA (44:16:40)	0.74	45.6	1.8	95

The obtained peroxide-containing copolymers possess surface-active properties and reduce surface tension at the aqueous-alkaline solution - air interface. One can see that critical micelle concentration (CMC) for RC-3 and the surface tension at this point are lower than those for RC-2. Obviously, this ratio of monomer units in the copolymer provides the formation of macromolecules with a more optimal hydrophilic-lipophilic balance (HLB) which leads to the increase in surface activity. Calculated with the use of the Shyshkovskyi equation, the value of the boundary adsorption (G_∞) for RC-3 is smaller and, respectively, the area corresponding to one RC molecule in the saturated adsorption layer (S_∞) at the solution-air interface is greater than these values for RC-2. Evidently, this is due to the presence in RC-3 structure of a higher content of AcAm and MA hydrophilic fragments and, accordingly, the better solubility of this copolymer in aqueous-alkaline solution. Therefore, the coils of RC-3 macromolecules in the solution are looser and,

as a result, occupy a larger area at the phase boundary.

The study of the decomposition kinetics of the peroxide-containing copolymers at different temperatures indicates that the process proceeds according to the mechanism described by the kinetic equation of the first order since the kinetic curves are linearized in semi-logarithmic coordinates (Fig. 4).

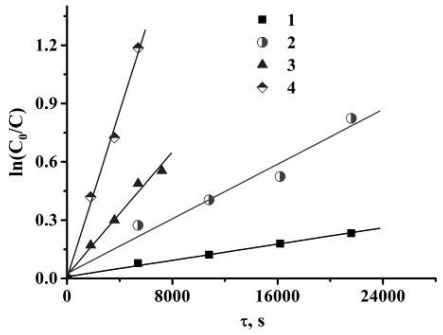


Fig. 4. The decomposition kinetics of peroxide groups of RC-2 at temperatures: 393 K (1), 403 K (2), 413 K (3), 423 K (4).

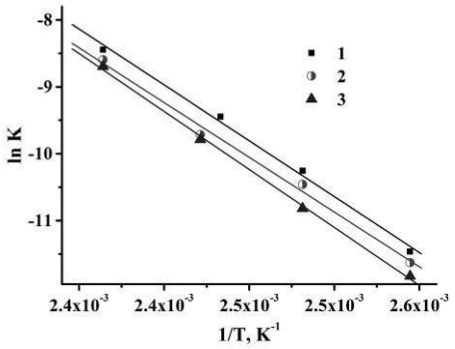


Fig. 5. Dependence of rate constant of peroxide group decay in Arrhenius coordinates: RC-2 (1), RC-3 (2) and RC-4 (3).

The activation energy of RC peroxide group decomposition was determined (Fig. 5) and it is about 140 kJ/mol. This value is in a good agreement with the activation energy of the poly-PM decomposition defined by the authors in [3], which is 150±5 kJ/mol. It should be noted that the value of activation energy is low for RC copolymers which do not contain BMA monomer units as compared to RC copolymers with BMA units in their structure (Table 3). This can be explained by less flexibility of RC's chain without BMA units in the structure and, accordingly, by decreasing the number of degrees of freedom for such polymer chains. As a result, the energy dissipation owing to the thermal motion of macromolecules (first of all to the conformational one) is hampered that causes the decrease of peroxidic group thermal resistance.

Table 3

Thermodynamic characteristics of thermal dissociation of peroxide bond PM in toluene

RC	E_a, kJ/mol	lnA
RC-2 AcAm-PM-MA (38:25:37)	136±7	30
RC-3 AcAm-PM-MA (44:16:40)	138±6	31
RC-4 AcAm-PM-BMA-MA (25:20:15:40)	144±5	33
poly-PM	150±5	33

1. Shevchuk O. Serdiuk V., Bukartyk N., Moncibovich R., Tokarev V. Microencapsulation of liquid and solid substances by reactive polymers. *Journal of Microencapsulation*. 2014, vol. 31, no. 4, pp. 390-398.
2. Shevchuk O., Tokarev S., Serdiuk V., Chobit M., Nikitishyn E., Dolynska L., Ilchuk H., Kusnezh V., Tokarev V. Thin polymer films grafted to the solid surface with in situ synthesized CdS nanocrystals. *Journal of Polymer Research*. 2015, vol. 22, no. 9, article:172.
3. Vasil'yev V.P., Puchin V.A., Tokarev V.S., Voronov S.A. Issledovaniye kinetiki termicheskogo raspada oligomernogo peroksida. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya*. 1983, vol. T.26, no. 10, pp. 1246-1248. (*in Russian*).

СИНТЕЗ ГІДРОКСИ ТА ДИГІДРОКСИВМІСНИХ МОНОМЕРІВ З ІЗОМЕРНИМИ ПЕРФТОРОВАНИМИ ФРАГМЕНТАМИ

О.В. Сидоренко, В.В. Шевченко, О.В. Шекера

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
Харківське шосе, 48, 02160, Київ, Україна
sidorenko.alvas@gmail.com

Одним з найголовніших завдань при створенні азовмісних полімерів з покращеними нелінійно-оптичними властивостями (НЛО) є синтез реакційноздатних біфункціональних азохромофорів з високими значеннями молекулярної гіперполяризовності (β) здатних до полімеризації звичайними методами [1]. В літературі найбільш широко описані азомономери на основі барвника дисперсного червоного 19 (ДЧ-19) (система типу D-π-A) (рис. 1а), які застосовують для введення азогруп до складу полімерів у бічний ланцюг [2]. Іншим, не менш важливим, шляхом реалізації даного завдання є синтез так званих мономерів Y-типу (рис. 1б), у складі яких знаходиться дві електронодонорні групи та одна електроноакцепторна складова (система типу $((D)_2$-π-A) [3] та мономерів V-типу, для введення азогруп до складу полімерів у головний ланцюг (рис. 1в), в яких електроноакцепторна складова знаходиться між двома електронодонорними групами (система типу D-π-A-π-D) [4].

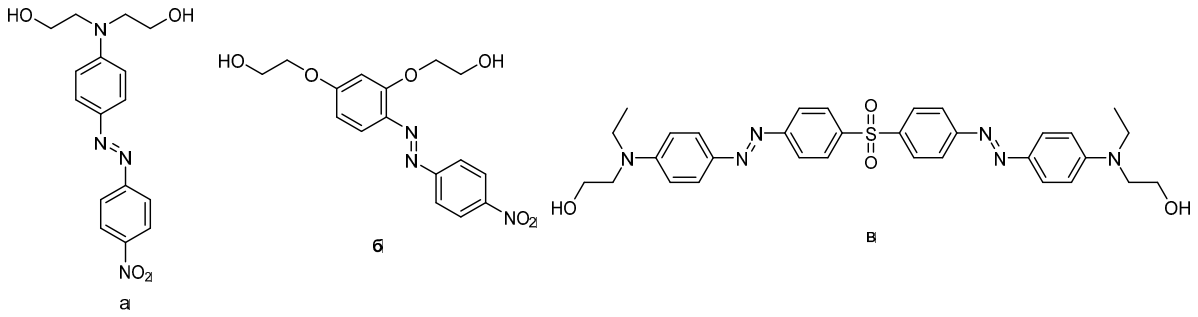


Рис. 1. Хромофори різних типів будови.

Використання фторованих фрагментів як електроноакцепторних складових сприяє більш ефективному зміщенню заряду в хромофорах від електронодонора до електроноакцептора. До того ж перфторовані фрагменти у складі азомономерів надають можливість підвищити термостабільність, знизити значення показника заломлення та оптичні втрати полімерів на їхній основі, що є також важливим при створенні НЛО систем [5].

Виходячи з вищесказаного метою даної роботи є розробка способів синтезу нових мономерів для отримання на їх основі полімерів с НЛО властивостями – азовмісних фенолів типу ДЧ-19 та Y-типу з ізомерними пентафторбензеновими фрагментами як електроноакцепторними складовими, а також їх подальша модифікація.

Розроблено спосіб синтезу ізомерних азовмісних фенолів ФАФ-1 – ФАФ-2 та бісфенолів ФАБФ-1 – ФАБФ-2, що містять ізомерні перфторовані фрагменти, який базується на реакції діазотування відповідних амінів ФА-1 – ФА-2 з подальшим азосполученням отриманих діазонієвих солей (ФДС-1 – ФДС-6) з саліциловим альдегідом та резорцином, відповідно (рис. 2). У такий спосіб було отримано ФАФ-1 – ФАФ-2 та ФАБФ-1 – ФАБФ-2 з фрагментами пентафторбенезену (ПФБ) та азогрупами у пара- та мета-положеннях відповідно.

Заміна електроноакцепторного 4-нітрофенілового фрагмента у складі синтезованих мономерів на ізомерні 4-пентафторфеноксифеніленовий та 3-пентафторфеноксифеніленовий відкриває можливість регулювати взаємну орієнтацію хромофорів фрагментів у полімерній матриці. Дане є однією з необхідних умов при створенні НЛО матеріалів з контрольованими НЛО властивостями без втрати електроноакцепторних властивостей [4].

Окрім того, наявність у складі фторованих азовмісних фенолів (ФАФ-1 – ФАФ-2) альдегідної групи відкриває можливість їх подальшої модифікації з метою отримання азо-азометинвмісних біфункціональних мономерів V-типу. Подальше введення їх до складу полімерів дозволить реалізувати поєднання азо- та азометинової груп у складі одного полімерного ланцюга, що в свою чергу надасть змогу покращити температурно-часової стабільності НЛО властивостей полімерів на їх основі та поліпшить їх термін експлуатації.

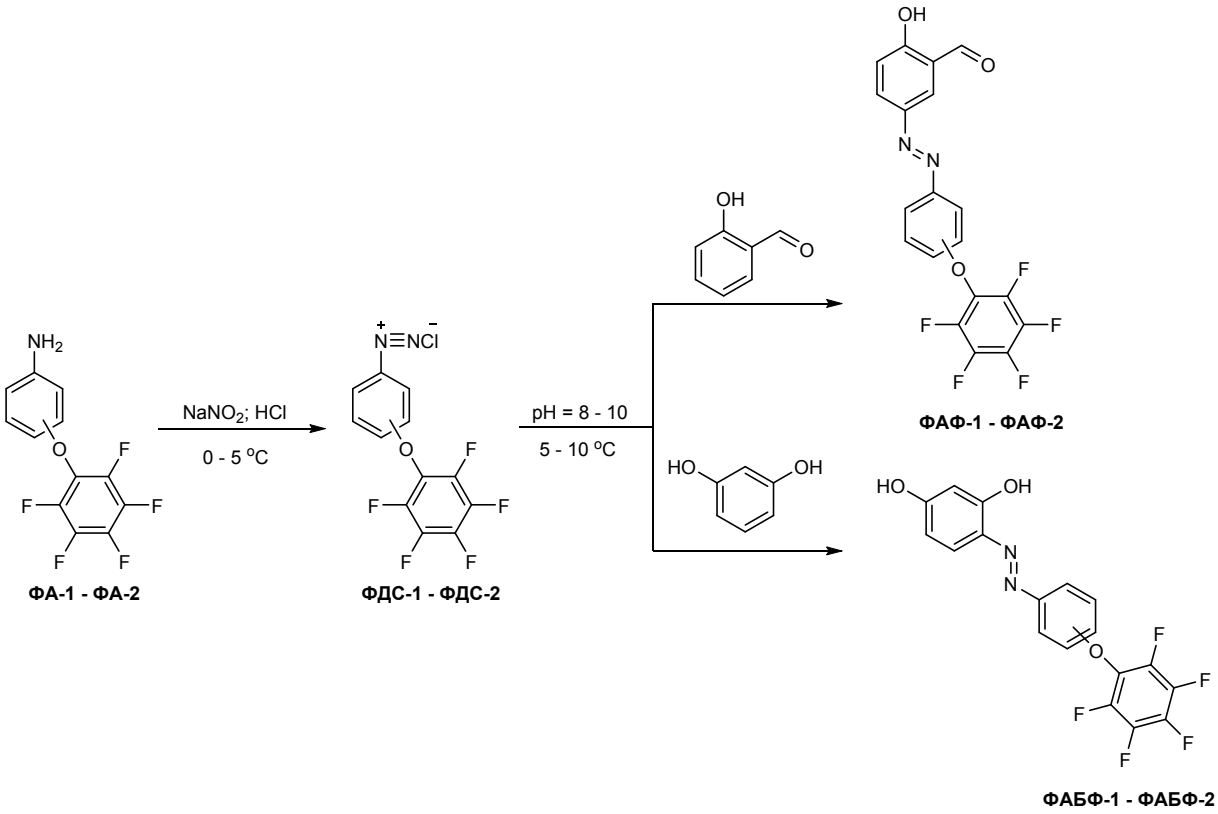


Рис. 2. Схема синтезу фторованих в ядро ізомерних мономерів.

Будова отриманих сполук доведена за допомогою методів ^{1}H ЯМР, ^{19}F ЯМР та ІЧ-спектроскопії.

Синтезовані азофеноли та азобісфеноли являють собою забарвлені порошки, які добре розчинні у більшості органічних розчинниках (диметилформамід, диметилацетамід, диметилсульфоксид).

Таким чином, розроблено методи синтезу нових ізомерних азовмісних мономерів з фрагментами ПФБ як електроноакцепторних складових. Показано, що отримані азохромофори характеризуються достатніми значеннями β коефіцієнта (10,75 – 14,25 × 10^{-30} е.с.о.), що відкриває можливість отримання на їх основі широкого спектра поліконденсаційних полімерних матеріалів з азогруппами як для створення НЛО середовищ так і для подальшої модифікації.

1. *Z. Li, W. Wu, C.Ye, J. Qin, and Z. Li.* Two types of nonlinear optical polyurethanes containing the same isolation groups: syntheses, optical properties, and influence of binding mode // J. Phys. Chem. B. – 2009. – 113, № 45. – P. 14943.
2. *Z. Xin, F. Sanda, T. Endo.* Synthesis of chromophore-embedded polyurethanes for electrooptical materials // J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. – 2001. – 39, № 15. – P. 2620.
3. *Y. Yang, H. Xu, F. Liu, H. Wang, G. Deng, P. Si, H. Huang, S. Bo, J. Liu, L. Qiu, Z. Zhena and X. Liu.* Synthesis and optical nonlinear property of Y-type chromophores based on double-donor structures with excellent electro-optic activity // J. Mater. Chem. C – 2014. – 2, № 26. – P. 5124.
4. *V.V. Shevchenko, A.V. Sidorenko, V.N. Bliznyuk, I.M. Tkachenko, O.V. Shekera, N.N. Smirnov, I.A. Maslyanitsyn, V.D. Shigorin, A.V. Yakimansky, V.V. Tsukruk.* Synthesis and properties of hydroxylated core-fluorinated diamines and polyurethanes based on them with azobenzene nonlinear optical chromophores in the backbone // Polymer. – 2013. – 54, № 24. – P. 6516.
5. *J.-W. Kang, J.-P. Kim, W.-Y. Lee, J.-S. Kim, J.-S. Lee, and J.-J. Kim.* Low-loss fluorinated poly(arylene ether sulfide) waveguides with high thermal stability // J. Lightwave Technol. – 2001. – 19, № 6. – P. 872.

ОСОБЛИВОСТІ СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ ФОТОПОЛІМЕРИЗАЦІЙНИХ НАНОКОМПОЗИТІВ ДЛЯ СТВОРЕННЯ РЕЛЬЄФНО-КРАПКОВИХ ЗОБРАЖЕНЬ ШРИФТУ БРАЙЛЯ

В.Г. Сисюк[1], П.М. Давискиба[1], В.М. Гранчак[2]

[1]Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
Харківське шосе, 48, 02160, Київ, Україна
sisyk.valentina@gmail.com
[2]Інститут фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України
проспект Науки, 31, 03029, Київ, Україна

Проблема створення нових фотополімеризаційних матеріалів з необхідним комплексом фізико-хімічних та фізико-механічних властивостей завжди була актуальною і на даний час вирішується включенням в полімерну матрицю певної кількості структурованих фрагментів з формуванням нанорозмірних систем для одержання композиційних матеріалів різного призначення. Для розробки таких материалів перспективним є застосування кремнійорганічних модификаторів, за допомогою яких можна змінювати і керувати фотохімічними та оптичними властивостями матеріалів, їх електропровідними, міцнистними, адгезійними, теплопровідними характеристиками, а також розширювани сфери застосування [1-2].

Трафаретний друк відкрив нові можливості по використанню фотополімеризаційноздатних композицій (ФПК) при формуванні зображень на матеріалах різної природи та фактури: це друкування самоприклеювальних етикеток, тари та упаковки, зовнішьої реклами, виготовлення друкованих плат, мікросхем, також для маркування і друкування шкал, надписів на корпусах приладів, а останнім часом і для виготовлення рел'єфно-крапкових зображень шрифту Брайля для незрячих.

Актуальною є розробка нових фотополімеризаційних матеріалів для удосконалення і підвищення якості рельєфно-крапкових зображень на поліграфічній продукції для незрячих у відповідності до вимог Міжнародних стандартів. Створення таких матеріалів у поєднанні з трафаретним способом друку забезпечить виготовлення рельєфно-крапкових зображень прямим лазерним гравіюванням друкарських форм з необхідними технічними параметрами для забезпечення надійності зчитування інформації незрячими людьми. Цей метод включає формування рельєфу з нанесеного на основу фотополімерного шару за допомогою сфокусованого лазерного променю в результаті видалення частини копіювального шару з подальшим дубленням елементів зображення УФ-світлом [3,4].

Проведена робота включала створення та дослідження чутливих до дії світла полімеризаційних композицій на основі олігоуретан- і олігоефіракрилатів з використанням кремнійорганічних модифікаторів для одержання наноструктурованих реєструючих середовищ, що використовуються в технологічних процесах запису інформації, при виготовленні та оздобленні поліграфічної продукції із заміною імпортних матеріалів, а також для створення рельєфно-крапкових зображень шрифту Брайля для незрячих.

Композиційні матеріали створювали на основі олігоуретанакрилату, що являє собою продукт взаємодії ізофорондіізоціанату, триметилолпропану, лапролу 1002 і монометакрилового ефіру етиленгліколю (ОУА-ІЗФ) з додаванням триетиленглігольдиметактилату та інших компонентів. В якості модифікуючих сполук використано: ефіракрилат з третинною аміногрупою (прискорювач фотоотвердження), який є продуктом взаємодії гліцедилметакрилату з діетиламіном; а також силанметакрилат – 3-метакрилоксіпропілтриметоксісилан (МЕМО) для покращання фізико-механічних та адгезійних характеристик матеріалів. Формування фотополімерного шару трафаретної форми відбувається на металеій сітці- основі.

Дослідження особливостей структури полімерних шарів проведені на спектрофотометрі ІЧ - Фурье TENSOR 37 фірми BRUKER. Було отримано ІЧ-спектри модифіковної фоточутливої композиції, а також полімерних плівок з різним часом експонування УФ – випромінюванням, відповідно 30с, 60с, 120с. Спектри знімали поверхневого шару покриття, що контактує з повітрям при полімеризації (верхній шар), а також нижнього шару, знятого з металевої основи, і вивчали вплив часу експонування та розташування полімерного шару в процесі його формування. Головні відмінності структури верхніх і нижніх шарів покриття іллюструє рисунок 1 із зображенням фрагментів спектрів в характерних областях, де проходять зміни.

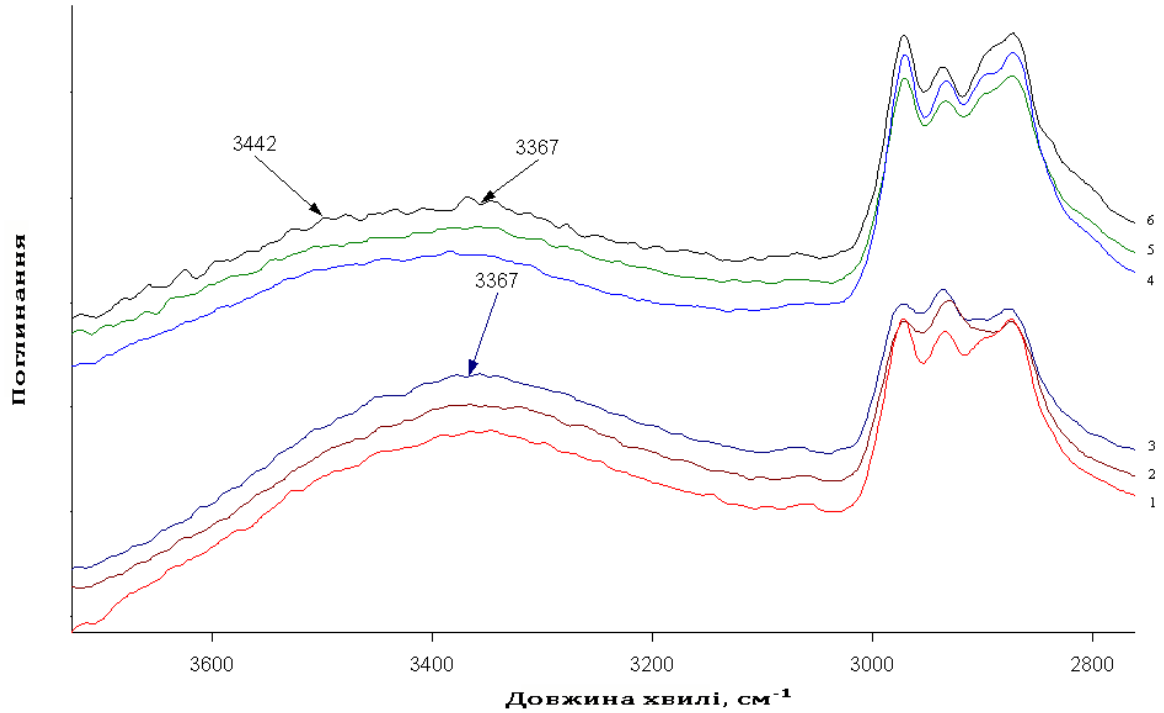


Рис. 1 - ІЧ-спектри полімерних плівок: 1,2,3 – верхні шари; 4,5,6 – нижні шари (1,4 - експонування 30с; 2,5 – 60с; 3,6 – 120с)

Характерним є те, що для верхніх шарів час експонування не впливає на профіль характерної смуги валентних коливань, що відповідає NH і OH групам і це свідчить про утворення сформованої трьохмірної полімерної структури з фіксованими уретановими та водневими зв'язками. Про зміни структури нижніх шарів говорить і зміна профілю деформаційних коливань CH-груп в області 1300-1500, а особливо змінюється профіль валентних коливань цих зв'язків, інтенствність і положення смуг в області 1000-1300 см-1, які характеризують C-O зв´язки різних груп.

Такі суттєві зміни профіля характерних смуг валентних і деформаційних коливань на спектрах можуть свідчити про утворення зв'язків металу (Ме) з органічними фрагментами полімерного шару та утворення метал-органічних комплексів, що значно впливає на якість трафаретних друкарських форм.

В таблиці 1 наведено результати досліджень фізико-механічних властивостей оптимальних ФПК з включенням кремнійорганічного модифікатора МЕМО, що відповідають комплексу властивостей для застосування в технологічному процесі лазерного гравіювання трафаретних форм з наступним формуванням рельєфно-крапкових елементів шрифту Брайля.

Проведено порівняння з властивостями ФПК без модифікатора та імпортного зразка. Показник міцності при згині оцінений в мм, як стійкість поверхні до згину навколо металевих циліндрів різного діаметру. Значення адгезії покриттів до металевої поверхні нанесення оцінена в балах за ГОСТ 15140 методом решітчастих надрізів (1бал відповідає високій адгезійній міцності, 2,3 бали показують зниження адгезії, 4 бали – погана адгезія з руйнуванням шару). Аналіз

Таблиця 1

Основні властивості ФПК

Основні властивості	ФПК, особливості складу							
	без модифікатора		ФПК Foil Bond (імпортний)		5% МЕМО		10% МЕМО	
Розтікання, мм	68		56		71		74	
Час затвердження,с	40		30 (темнове доотвердження)		20		10	
Твердість,відн.од	0,13		0,25		0,28		0,35	
Міцність при згині, мм	3		2		1		1	
Адгезія, бали (кераміка/метал)	3	2	2	2	1	2	1	1

показує, що забезпечення високих технологічних та експлуатаційних характеристик покриттів досягається при застосуванні ФПК з включенням до складу 10% модифікатора МЕМО і перевищує показники імпортного матеріалу.

Розроблені ФПК з включенням кремнійорганічних модифікатора МЕМО характеризуються необхідним комплексом властивостей при їх використанні в поліграфічній промисловості для формування елементів шрифту Брайля.

1. Грищенко В.К., Маслюк А.Ф., Гудзера С.С.: Жидкие фотополимеризующиеся композиции. Наукова думка, Киев, 1985.- 206 с.
2. Маслюк А.Ф., Храновский В.А. Фотохимия полимеризационноспособных олигомеров. Наукова думка, Київ,1989.- 192 с.
3. Маслюк А.Ф., Шибанов В.В., Колендо О.Ю., Шахнін Д.Б.:Фотосенсибілізована полімеризація. УАД, Львів, 2009. – 396 с.
4. Патент на винахід 107121 Україна. Спосіб виготовлення штампів для тиснення лазерним гравіюванням. МПК B41C 1/00, G03F 7/038 / Маїк В.З., Ярка Н.А., Сисюк В.Г., Гранчак В.М., Давискиба П.М. – Опубл. 25.11.2014. – Бюл. № 22.

ВПЛИВ НАНОДИСПЕРСНОГО МЕТАЛУ НА ТЕПЛОФІЗИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛІМЕРНИХ СИСТЕМ

В.О. Сідлецький, Т.Г. Ляшук, І.О. Головко, І.М. Лихочвор

Рівненський державний гуманітарний університет
Пластова, 31, 33028, Рівне, Україна
vsidletsky70@gmail.com

Критичним аспектом використання гетерогенних полімерних систем (ГПС) виступає їх поведінка в температурному полі. Характерно, що стійкість більшості полімерів до дії температури незначна, оскільки відбуваються нелінійні релаксаційні, сегрегаційні й гомогенізаційні процеси, які негативно впливають на експлуатаційні ресурси матеріалу. Встановлено, що нанокомпозити на основі гнучколанцюгових полімерів являють собою перспективні матеріали з точки зору керованої зміни комплексу їх властивостей шляхом введення в полімерну матрицю наночастинок різних металів та напівметалів [1].

Мета даної роботи – дослідити вплив широкого діапазону температур (Т), термоциклування на характеристики енергообмінних процесів ГПС. Об'єктами досліджень є композити на основі полівінілхлориду (ПВХ), поліметилметакрилату (ПММА), наповнених нанодисперсними металами (Cu, W, NiCr) та напівметалом (С) при вмісті $0 \le \varphi \le 5{,}0$ об.%. Термоциклування проводили шляхом перебування зразка при $T = (T_c \pm 10)$ К (де T_c – температура склування) в сушильній шафі в повітряному середовищі, а також циклічного «нагрівання – охолодження» композиту в температурному діапазоні $298\ К \le T \le (T_c + 10)$ К при різних швидкостях (υ) нагріву. Експериментально визначали коефіцієнт теплопровідності (λ) й теплоємність (C_p) матеріалу. Вимірювання λ проводили в режимі монотонного нагріву на приладі ИТ–λ–400, C_p – методом ДТА при квазістаціонарному нагріванні з використанням співвідношення

$$C_p = \frac{k\Delta T}{m\upsilon} - \frac{b}{m},$$

де k, b – сталі; m – маса зразка; ΔT – перепад температур, визначений згідно дериватограми (27 – 1000 °С).

Показано, що багаторазове термоциклування (n) призводить до значного зменшення теплопровідності систем ПВХ+Cu та ПММА+Cu. Так, при $8 < n < 12$ в ГПС утворюються мікро- та макродефекти, якісний склад яких фіксували за величиною водопоглинання. Встановлено, що максимальне розрихлення структури ГПС проявляється в діапазоні $1{,}0 \le \varphi \le 3{,}0$ об.% нанодисперсного металу. Введення в систему нанодисперсного вуглецю (С), навіть у невеликій кількості (0,08 об.%), суттєво підвищує як температуропровідність композиту, так і його термостійкість. Теплопровідність такого матеріалу практично не змінюється навіть при 30 термоударах, що вказує на високу адгезію полімерів до нанорозмірних частинок вуглецю.

Температурна залежність зміни термодинамічних параметрів (ΔH, ΔS, ΔG) ГПС, а також C_p (ΔC_p) показала, що нерівноважність структури композитів, у порівнянні з вихідним полімером, проявляється вже при $\varphi \ge 0{,}3$ об.% металу. З'ясована роль межового шару (МШ) у процесах структуроутворення систем і встановлено, що для всіх досліджуваних систем величина C_p нелінійно зростає з підвищенням температури. В області T_c спостерігається два максимуми α-переходу, перший з яких, на відміну від другого, не залежить від вмісту нанодисперсного металу в композиті. Проведені розрахунки показали, що вони характеризуються різною величиною масштабу кооперативного руху сегментів (1,9 нм^3 та 2,6 нм^3 відповідно).

Проведено аналіз експериментальних результатів з точки зору деформаційних процесів кола головних валентностей макромолекул полімерної матриці під впливом теплових і нульових коливань. Показано, що деформаційні коливання скелета ланцюга викликають його поздовжню деформацію, що проявляється в коливному спектрі елементів структури матеріалу. Це дозволило пояснити аномальну поведінку взаємопереходу β- в α-процес релаксації поблизу межі термодинамічної стійкості ГПС.

Результати досліджень можна використати для визначення температурної області використання композитів.

1. Kolupaev B.B., Klepko V.V., Lebedev E.V., Levchuk V.V., Maksimtsev Y.R., Kolupaev B.S. The absorption of ultrasonic waves in modified polyvinyl chloride // International Polymer Science And Technology. – 2015. – Vol. 42, Issue 12. – P. 21-26.

ВПЛИВ ПРИРОДИ МІНЕРАЛЬНОГО НАПОВНЮВАЧА НА ЗАКОНОМІРНОСТІ ОДЕРЖАННЯ, СТРУКТУРУ ТА ВЛАСТИВОСТІ ОСТЕОПЛАСТИЧНИХ КОМПОЗИТІВ

В.Й. Скорохода, Н.Б. Семенюк, Г.Д. Дудок, Т.В. Скорохода, Х.В. Левицька

Національний університет «Львівська політехніка»
вул. С. Бандери, 12, 79013, Львів, Україна
vskorohoda@yahoo.com

Актуальною проблемою сучасної реконструктивної медицини є пошук нових та модифікація відомих остеопластичних композиційних матеріалів, придатних для регенерації кісткової тканини. Переважна частина цих досліджень стосується пористих кісткових імплантатів на основі різних неорганічних матеріалів, з'єднаних в суцільну структуру полімерною матрицею. Перспективними як полімерні матриці є полівінілпіролідон (ПВП) та його кополімери, які ефективно використовуються в медицині та фармації.

Метою роботи було дослідити закономірності одержання композитів на основі композицій 2-гідроксіетилметакрилату (ГЕМА) з ПВП, наповнених мінеральними кальційвмісними наповнювачами різної природи, встановити вплив кількості та природи наповнювача на кінетику полімеризації композицій, структуру та властивості композитів. Як мінеральний наповнювач нами були використані гідроксіапатит, воластоніт та монтморилоніт.

Дослідженнями кінетики полімеризації композицій ГЕМА з ПВП у присутності наповнювачів різної природи встановлено, що найвищою реакційною здатністю характеризуються композиції, які як наповнювач містять монтморилоніт та воластоніт. Гідроксіапатит на початкових стадіях реакції мало впливає на швидкість полімеризації. Висока реакційна здатність композицій з монтморилонітом, на нашу думку, спричинена складною структурою його поверхні, в якій наявні негативні і позитивні заряди, внаслідок чого монтморилоніт може бути каталізатором йонної полімеризації. На користь йонного механізму полімеризації композицій ГЕМА з ПВП у присутності монтморилоніту свідчить те, що у присутності інгібітора радикальної полімеризації швидкість полімеризації зменшується незначно. Окрім того, полімеризація відбувається з високою швидкістю і мало залежить від температури, що характерно для йонних реакцій полімеризації.

Встановлено активний вплив природи та кількості наповнювача на параметри прищеплення, склад кополімерів та властивості композитів на їхній основі. У випадку використання як наповнювача монтморилоніту за температури 348 К у реакцію прищеплення вступає значно більша частка ПВП (майже 98 %), ніж у випадку воластоніту (74 %) та гідроксіапатиту (58 %), що є непрямим підтвердженням активної участі монтморилоніту в ініціюванні полімеризації. У випадку гідроксіапатиту зі збільшенням його вмісту у композиції зменшується як ефективність, так і ступінь прищеплення. Використання ультразвуку суттєво інтенсифікує процес одержання пористих композитів.

Результати кінетичних досліджень були використані для обґрунтування ймовірних хімізмів реакції полімеризації та температурних режимів одержання композитів.

Досліджено вплив складу вихідних композицій та технологічних режимів синтезу на основні фізичні та експлуатаційні властивості пористих композитів (пористість, умовна густина, міцність під час стискання та згинання та ін.). Наявність у структурі композиту макромолекул ПВП дає змогу ефективно і рівномірно по об'єму отримувати наночастинки срібла без додаткового використання токсичних відновників.

Отримані результати були використані для оптимізації композиційного складу матеріалу для остеогенезу.

SYNTHESIS AND SWELLING/DESWELLING BEHAVIOUR OF HIGHLY HYDROPHILIC ORGANIC-INORGANIC COMPOSITE HYDROGELS BASED ON POLYACRYLAMIDE

O.V. Slisenko, V.L. Budzinska, I.M. Bei

Institute of Macromolecular Chemistry of the NAS of Ukraine
48 Kharkivske shose, 02160 Kyiv, Ukraine
olgaslisenko@ukr.net

Polyacrylamide (PAM) gels synthesized by free-radical cross-linking copolymerization of acrylamide and N,N'-methylenebisacrylamide monomers have found diverse applications and uses in the medical and agricultural industries [1]. They are also used in molecular biology as matrices for the separation of nucleic acids during DNA analysis and protein identification [2], stabilization of mineral sedimentation, purification of wastewater and metal extraction [3, 4]. Polyacrylamide hydrogels absorb great amounts of water in a very short period of time and its swelling capacity is not very sensitive to pH. But, these hydrogels are characterised with poor mechanical properties and poor biodegradability. To widen the areas of applications of polyacrylamide hydrogels, they are modified with inorganic component to enhance mechanical properties and mixed with natural polymer to improve biodegrability.

Sodium alginate (SA) is considered as a biocompatible and easy forms hydrogel at the presence of divalent cations. Alginates contain different proportions of 1,4′-linked β-D-mannuronic acid and α-L-guluronic acid which constitute gel-forming ability in the presence of divalent (Ca^{2+}) or trivalent (Al^{3+}) cations. Gel formation phenomenon takes place by attachment of guluronic group with the free divalent ions (Ca^{2+}). The free chains of polysaccharides are bound together at a junction of α-L-guluronic acid blocked by available divalent ions and forms immobile networks. Alginate hydrogels have been intensively applied for cell encapsulation, cell transplantation and tissue investigations concerned the critical phenomenon of the sol–gel transition in aqueous alginate solutions.

Review of literature shows that organic-inorganic composite (OIC) hydrogels attract considerable interest in polymer science because of displaying of remarkably improved mechanical (comparing with organic hydrogels) and materials properties (such as a higher modulus, increased strength and heat resistance, decreased gas permeability and flammability, and increased biodegradability of biodegradable polymers).

Many organic and inorganic polymer hybrids have been synthesized in recent years by utilizing sol-gel method of alkoxysilanes. When alkoxysilanes are used as precursors, Si-OH groups are formed by hydrolysis of alkoxy groups and by condensation of the hydroxyl groups Si-O-Si linkage would be obtained. With further hydrolysis and condensation, a siloxane network develops via cross-linking of the oligomers. Xerogels are obtained after removal of solvents. In this study a novel ternary organic-inorganic hydrogels with high sorption ability based on PAM, SA and N-(2-aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilane (ATMS) were synthesized via mixed polymerization/condensation method. The effect of inorganic component content on a structure and sorption kinetics of the hydrogels obtained has been observed and discussed.

A novel PAM/SA/ATMS ternary organic-inorganic hydrogels with excellent swelling performance have been synthesized by simultaneous cross-linking technology, which includes a combination of free radical polymerization of acrylamide (AM) in a presence of N,N'-methylene-bis(acrylamide) (MBA) cross-linker and catalytically-induced polycondensation process of ATMS in aqueous solution. Simultaneous polymerization of AM/MBA into cross-linked PAM and condensation of ATMS were carried out at 70-80 °C. In some samples Ca^{2+} ions were used for ionic cross-linking of SA. PAM/SA/ATMS composites were prepared with different amounts of inorganic constituent ATMS varying in the range of 0 - 25 wt. %.

A swelling behaviour of composite hydrogels was monitored gravimetrically at 20 °C in a large excess of distilled water. The hydrogels were separated from water at regular time intervals to measure the changing a weight of the samples. The measurements were continued until equilibrium was reached. The swelling degree (water uptake) (q) was calculated using equation:

$$q = \frac{m_w - m_d}{m_d},$$

where m_w – weight of swelled sample; m_d – weight of dried sample.

The kinetics of deswelling of hydrogels was measured gravimetrically at room temperature after blotting the excess surface water with filter paper. Before the measurement of deswelling kinetics, hydrogel samples reached equilibrium in distilled water at room temperature. The weight changes of hydrogels were recorded during the course of deswelling at regular time intervals. Water retention (WR, deswelling, g/g)

is defined by equation:

$$WR = \frac{m_t - m_d}{m_s}$$

where m_t is the weight of hydrogel at regular time intervals; where m_s is the weight of swelled hydrogel at a particular temperature and m_d is the weight of dry hydrogel.

The swelling and deswelling kinetic curves of the PAM/SA/ATMS hydrogels were measured in water and their swelling and deswelling kinetic parameters were estimated. The effects of ATMS content on their swelling and deswelling kinetic behaviour were discussed. From the analysis of swelling behaviour of the hydrogels it was established that water sorption of individual PAM has an extreme type of sorption curve, i.e. kinetic curve has well defined maximum after which desorption of water is observed. Results show that the deswelling rates of these hydrogels were greater than their swelling rates.

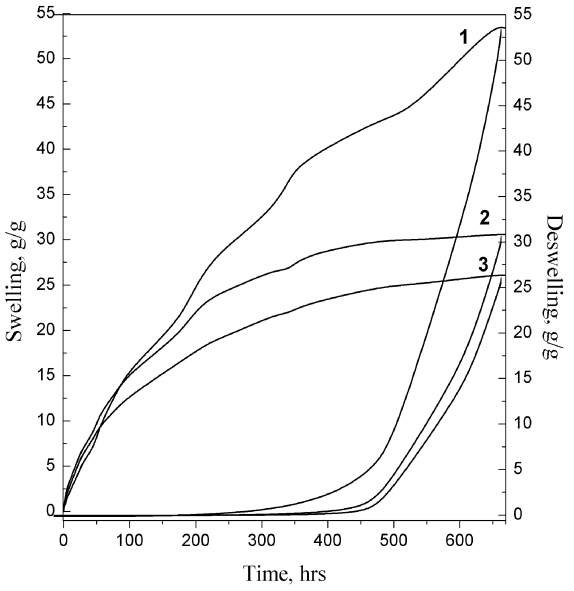


Fig. 1. Swelling-deswelling as a function of time for PAM/SA/ATMS hydrogels with different ratio of components: 1 – 85/5/10; 2 – 95/5/0; 3 – 91/5/4.

Analysis of swelling-deswelling curves indicates that the presence of 10 wt.% of ATMS in PAM matrix increases water uptake in 2 times, which can be explained by a formation of a loosely dense structure of PAM/SA/ATMS. At the same time introduction of ATMS in quantity less than 10 wt.% doesn't influence greatly or even decreases swelling degree of the hydrogels.

Moreover, it was shown that water sorption values fluctuate in the range of 27 – 53 g/g for samples with different content of ATMS. It is observed that deswelling rate more than twice greater than the rate of sorption. This fact indicates that hydrogen bonds between the functional groups of PAM chains are much stronger than those of the formed with water molecules.

A formation of PAM network during polymerization of AM was confirmed by FTIR (Fig. 2). FTIR spectra of composites were recorded on a *Bruker Tensor 37 DTGS* spectrometer at wavenumber range of 4000 – 600 cm^{-1} with a resolution of 2 cm^{-1}.

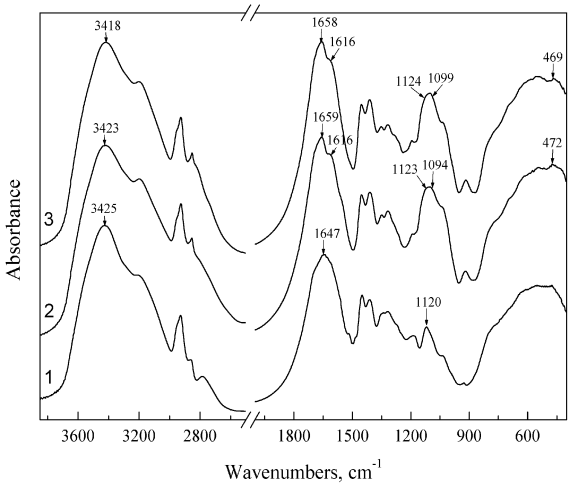


Fig. 2. FTIR spectra of PAM/SA/ATMS samples (wt.%): 95/5/0 (1), 75/5/20 (2) and 70/5/25 (3).

Absence of absorption bands at 3080 and 2975 cm^{-1} (stretching vibrations of C-H bonds of unsaturated groups of acrylamide) in the spectra of the composites is observed due to polymerization of AM/MBA compositions into PAM network while the hybrids form. FTIR spectra of PAM/SA/ATMS samples are characterized by the presence of specific absorption bands which were assigned to acrylamide fragments of polymer macrochains: 3418-3428 cm^{-1} (ν_{as}NH), 3196-3207 cm^{-1} (ν_sNH), 2926 cm^{-1} (νCH), 1647-1657 cm^{-1} (ν_sC=O), 1609-1616 cm^{-1} (δNH) and 1409-1412 cm^{-1} (νCN) [5]. Water bonded to the surface hydroxyl groups via H-bonds appear as a broad band at 3425 cm^{-1}.

Introduction of ATMS (10 - 25 wt. %) into the AM/SA monomer mixture results in appearance of few typical absorbance bands as well. The bands at 1102 cm^{-1} could be attributed to the stretching of the siloxane (–Si–O–Si–) group, and this was confirmed by the –Si–O–Si– bending vibration at 472 cm^{-1} [6].

The introduction of ATMS into the PAM/SA leads to the broadening of absorption of complex band received by superposition of νas(NH), νs(NH) and ν(OH) of absorbed water.

Calculated values of full width at half height shows increasing of the parameter from 439 cm^{-1} of PAM/SA to 456 cm^{-1} at introduction of 25 wt.% of ATMS due to redistribution of initial H-bonds network and formation of new intercomponent H-bonds with functional groups

of ATMS. The shift of characteristic absorption bands to the low-frequency region of the spectra also is caused by a formation of new intercomponent H-bonds [7]. An addition of ATMS induces a reverse process, namely a shifting of adsorption bands to the high-frequency region due to a partial destruction of intramolecular hydrogen bonds in PAM. For instance, at introduction of 20 wt.% ATMS to the PAM/SA initiates a significant widening, growing an intensity and splitting (to the bimodal band structure with a maxima at 1659 and 1616 cm^{-1}) of νC=O absorption band are observed.

The OIC based on PAM/SA/ATMS with IPN structure were prepared by *in situ* polymerization of AM and polycondensation of ATMS. The FTIR spectra indicated the formation of network structure and confirmed decreasing of H-bonds quantity in PAM with ATMS content increasing. The experimental results of structuring of OIC hydrogels and intercomponent interaction by means of H-bonds indicate improvements in swelling ratio. Structurization of OIC resulted in the enhanced sorption characteristics (swelling degree of the OIC reaches 53 g/g). Results show that the deswelling rates of these hydrogels were more than two times greater than their swelling rates.

1. I. Katime, R. Novoa, E. Dıaz de Apodaca, E. Mendizabal and J. Puig, “Theophylline release from poly(acrylic acidco-acrylamide) hydrogels”, Polym. Test, vol. 18(7), pp. 559–566, 1999.
2. S.M. Nunio-Donlucas, J.C. Sanchez-Dıaz, M. Rabelero J. Cortés-Ortega, C.C. Luhrs-Olmos, V.V. Fernández-Escamilla, E. Mendizábal and J.E. Puig, “Microstructured polyacrylamide hydrogels made with hydrophobic nanoparticles”, J. Colloid. Interface Sci., vol. 270(1), pp. 94–98, 2004.
3. X.Y. Wu, D. Hunkeler, A.E. Hamielec, R.H. Pelton and D.R. Woods, “Molecular weight characterization of poly(acrylamide-co-sodium acrylate). I. Viscometry”, J. Appl. Polym. Sci., vol. 42, pp. 2081–2093, 1991.
4. F. An, X. Feng, B. Gao, “Adsorption of aniline from aqueous solution using novel adsorbent PAM/SiO_2”, Chem. Eng. J., vol. 151, pp. 183–187, 2009.
5. A.S.G. Magalhães, M.P.A. Neto, M.N. Bezerra, N.M.P.S. Ricardo and J.P.A. Feitosa, “Application of FTIR in the determination of acrylate content in poly(sodium acrylate-co-acrylamide) superabsorbent hydrogels”, Quim. Nova., vol. 35(7), pp. 1464-1467, 2012.
6. M.A.M. Khraisheh, M.A. Al-Ghouti, S.J. Allen and M.N. Ahmad, “Effect of OH and silanol groups in the removal of dyes from aqueous solution using diatomite”, Water Res.,vol. 39, pp. 922–932, 2005.
7. J.Y. Lee, P.C. Painter, M.M. Coleman, “Hydrogen bonding in polymer blends. 3. Blends involving polymers containing methacrylic acid and ether groups”, Macromol., vol. 21(2), pp. 346-354, 1988.

КАРБОКСИЛАТНЫЕ АПРОТОНЫЕ АНИОННЫЕ ОЛИГОМЕРНЫЕ ИОННЫЕ ЖИДКОСТИ ГИПЕРРАЗВЕТВЛЕННОГО СТРОЕНИЯ

О.А. Собко, А.В. Стрюцкий, Н.С. Клименко, М.А. Гуменная, В.В. Шевченко

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины
Харьковское шоссе, 48, 02160, Киев, Украина
lgsobko@meta.ua

Олигомерные ионные жидкости (ОИЖ) сочетают в себе свойства ионных жидкостей с особенностями олигомерного состояния вещества и представляют большой интерес в научном и практическом аспектах [1–3]. По химическому строению ионной группы ОИЖ подразделяются на протонные и апротонные, как и классические ионные жидкости и их полимерные аналоги [4], а как последние – на анионные и катионные [2, 3]. В отличие от полимерных аналогов ионных жидкостей ОИЖ сохраняют способность существовать в жидком состоянии в широком диапазоне температур или иметь низкую температуру перехода в жидкое состояние (ниже 100°С), как и классические ионные жидкости.

По молекулярной архитектуре ОИЖ подразделяются на линейные, гиперразветвленные и звездообразные (как правило, органо-неорганические силсесквиоксанового типа) [2, 3]. Перспективной в этом направлении представляется разработка методов синтеза гиперразветвленных ОИЖ (ГР-ОИЖ) характеризующихся высокой плотностью концевых ионных групп при относительно малой молекулярной массе вследствие их гиперразветвленного строения. Последнее открывает возможность введения регулируемого количества различных типов ионно-жидкостных групп в их состав, что позволяет целенаправленно регулировать их структуру и свойства.

Следует отметить, что исследования в данной области связаны, в основном, с апротонными катионными ГР-ОИЖ [2, 3], содержащими в своем составе аммониевые и имидазолиевые катионы, а в качестве противоинов – хлорид, бромид, бис(трифторметансульфонимид), тетрафторборат, гексафторфосфат анионы, а также различные сульфонатные (тозилат, п-(дифенилфосфино)бензолсульфонат) анионы.

В частности по анионным ГР-ОИЖ имеются ограниченные сведения, касающиеся только протонных соединений этого типа как сульфонатных, так и карбоксилатных [2, 5]. Первый представитель апротонной анионной ГР-ОИЖ, имеющей ионно-жидкостную группу в форме карбоксилат-имидазолиевого фрагмента, описан нами в [2].

В данной работе синтезирована и исследована серия представителей карбоксилатных анионных апротонных ГР-ОИЖ с 1,3-диметилимидазолиевыми катионами, на основе алифатических сложных эфиров Boltorn® трех генераций (Н-20, Н-30, Н-40).

Синтез данных соединений основывался на полном ацилировании вышеуказанных сложных эфиров фталевим ангидридом, последующим нейтрализацией полученных олигомерных кислот КОН и обменом K^+-катионов в составе полученных олигомерных солей на катионы 1,3 –диметилимидазолия.

Как исходные соединение для синтеза данных ОИЖ использованы гиперразветвленные сложные полиэфирполиолы второй, третьей и четвертой генерации, полученные взаимодействием этоксилированного пентаэритрита с 2,2-диметилолпропионовой кислотой и содержащий в оболочке 16, 32 и 64 гидроксильные группы соответственно [6]. Введение карбоксильных групп в их состав с получением карбоксильных производных ГР–$(COOH)_{16}$, ГР–$(COOH)_{32}$ и ГР–$(COOH)_{64}$ основывался на взаимодействии ГР с фталевым ангидридом при соотношении $OH : (CO)_2O = 1 : 1$. Полученные карбоксильные производные переводили в калиевые соли путем их нейтрализации эквивалентным количеством гидроксида калия, которые далее использовали в реакции ионного обмена с 1,3-диметилимидазолий иодидом. В результате были получены ОИЖ гиперразветвленного строения ГР-$([COO]^-[Mmim]^+)_{16}$, ГР-$([COO]^-[Mmim]^+)_{32}$ и ГР-$([COO]^-[Mmim]^+)_{64}$ (рис. 1), содержащие карбоксилат 1,3-диметилимидазолиевые ионно-жидкостные группы.

Полученные соединения представляют собой вязкие вещества светло-коричневого цвета, растворимые в полярных и нерастворимые неполярных растворителях. Строение полученных соединений охарактеризовано методами ИК- и ^{1}Н ЯМР спектроскопии.

Согласно данным ДСК, кривые температурной зависимости теплового потока характеризуется низкотемпературным переходом, соответствующим стеклованию аморфной фазы. Значения температур стеклования полученных олигомеров лежат в пределах -33 -35°С.

Методом диэлектрической релаксационной спектроскопии установлено, что ионная проводимость данных соединений лежит в пределах 10^{-8}-10^{-6} См/см при 100-120°С в

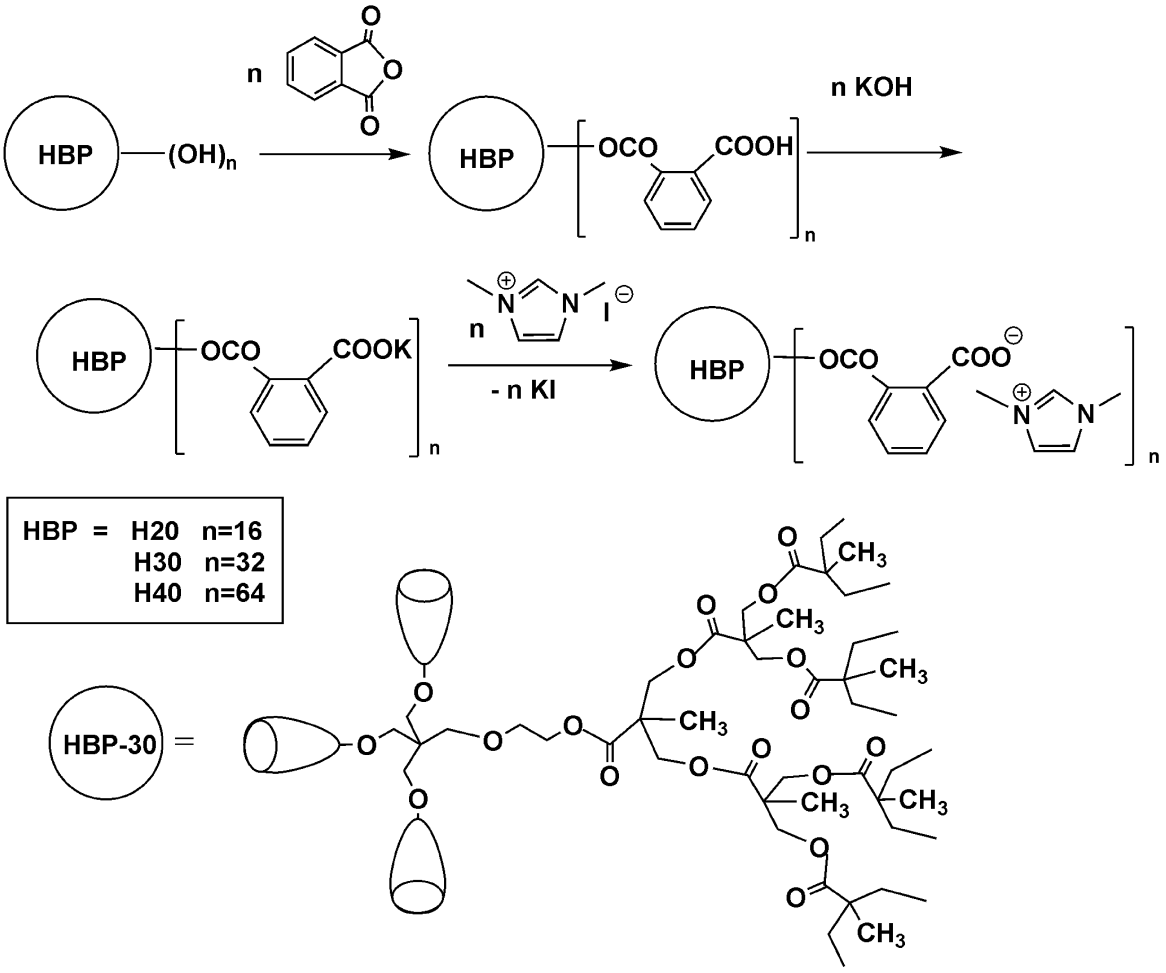


Рисунок 1. Схема синтеза карбоксилатных анионных апротонных ГР-ОИЖ на основе сложных полиэфиров трех генераций с 1,3-диметилимидазолиевыми противоионами.

безводных условиях. Показано, что величины проводимостей исследуемых ОИЖ определяются содержанием концевых ионных групп в полученных сложных олигоэфирах. При этом с увеличением их содержания в составе данных соединений наблюдается повышение проводимости. Согласно результатам ТГА синтезированные ОИЖ термостабильны до 180°С.

Разработанные соединения представляют интерес как высоковязкие жидкие электролиты или допанты для получения полимерных электролитов с безводным механизмом проводимости.

Данное исследование выполнено при финансовой поддержке целевой программы научных исследований НАН Украины «Новые функциональные вещества и материалы химического производства», а также проектов National Science Foundation DMR 1505234 и CBET1402712 (USA).

1. Xu W., Ledin P.A., Shevchenko V.V., Tsukruk V.V. Architecture, Assembly, and Emerging Applications of Branched Functional Polyelectrolytes and Poly(ionic liquid)s. ACS Applied Materials & Interfaces., 2015, **7**, № 23: 12570–12596.
2. Shevchenko V.V., Stryutsky A.V., Klymenko N.S., Gumenna M.A., Fomenko A.A., Bliznyuk V.N., Trachevsky V.V., Davydenko V.V., Tsukruk V.V. Protic and aprotic anionic oligomeric ionic liquids. Polymer., 2014, **55**, № 16: 3349–3359.
3. Shevchenko V.V., Stryutsky A.V., Klymenko N.S., Gumennaya M.A., Fomenko A.A., Trachevsky V.V., Davydenko V.V., Bliznyuk V.N., Dorokhin A.V. Protic cationic oligomeric ionic liquids of the urethane type. Polymer Science Series B., 2014, **56**, № 5: 583–592.
4. Shaplov A.S., Ponkratov D.O., Vlasov P.S., Lozinskaya E.I., Komarova L.I., Malyshkina I.A., Vidal F., Nguyen G.T.M., Armand M., Wandrey C., Vygodskii Ya.S. Synthesis and properties of polymeric analogs of ionic liquids. Polymer Science Series B., 2013, **55**, № 3–4: 122–138.
5. Korolovych V.F., Ledin P.A., Stryutsky A., Shevchenko V.V., Sobko O., Xu W., Bulavin L.A., Tsukruk V.V. Assembly of Amphiphilic Hyperbranched Polymeric Ionic Liquids in Aqueous Media at Different pH and Ionic Strength. Macromolecules., 2016, **49**, № 22: 8697–8710.
6. Magnusson H., Malmström E., Hult A. Structure Buildup in Hyperbranched Polymers from 2,2-Bis(hydroxymethyl)propionic Acid. Macromolecules., 2000, **33**, № 8: 3099–3104.
7. Canilho N., Scholl M., Klok H.-A., Mezzenga R. Thermotropic Ionic Liquid Crystals via Self-Assembly of Cationic Hyperbranched Polypeptides and Anionic Surfactants. Macromolecules., 2007, **40**, № 23: 8374–8383.

ВПЛИВ ПОЛІМЕТАКРИЛОВОЇ КИСЛОТИ ТА ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ РЕЧОВИН НА ВЛАСТИВОСТІ ВОДНИХ СУСПЕНЗІЙ ДІОКСИДУ ТИТАНУ

М.М. Солтис, О.А. Бурка, З.М. Яремко, О.І. Аксіментьєва

Львівський національний університет імені Івана Франка
Кирила і Мефодія, 6, 79005, Львів, Україна
soltys1974@ukr.ne

Вимоги до технологічних композицій на основі нанодисперсних оксидів безупинно зростають і питання регулювання їхніх властивостей, не дивлячись на велику кількість наукових досліджень, на сьогоднішній день залишається дуже актуальним. Для регулювання фізико-хімічних властивостей таких систем використовують два підходи: модифікування поверхні дисперсних частинок підчас їхнього виготовлення та введення різних добавок на етапі формування композиційних матеріалів. Для введення добавок найчастіше використовують водні розчини поліелектролітів та поверхнево-активних речовин.

У цьому повідомленні обговорюють результати дослідження впливу добавок поліметакрилової кислоти із ступенем полімеризації 400 та трьох поверхнево-активних речовин: аніонної – натрій лауретсульфат (критична концентрація міцелоутворення 3,84 ммоль/л), катіонної – N-алкіл-1,3-пропілдіамін (критична концентрація міцелоутворення 2,50 ммоль/л) та неіонної – нонілфеноксиполі(стокси)етанол (критична концентрація міцелоутворення 2,77 ммоль/л) на міжчастинкову взаємодію у водних суспензіях діоксиду титану рутильної модифікації із середнім розміром первинних частинок 0,23 мкм.

Міжчастинкову взаємодію у водних суспензіях можна оцінити за розмірами агрегатів частинок та їхньою полідисперсністю. Для усіх поверхнево-активних речовин та поліметакрилової кислоти експериментально знайдений радіус частинок у водних суспензіях на їхній основі перевищує радіус первинних частинок порошку (0,23 мкм), який був знайдений електронно-мікроскопічним методом. Цей факт підтверджує те, що підчас приготування суспензій не відбувається повного редиспергування агрегатів частинок, які існують у порошку діоксиду титану на повітрі, і формуються рівноважні агрегати з первинних частинок.

У водних суспензіях без додавання поверхнево-активних речовин агрегати складаються приблизно із 404 первинних частинок. Додавання у суспензії поверхнево-активних речовин сприяє руйнуванню агрегатів і для концентрацій, які перевищують критичну концентрацію міцелоутворення, агрегати складаються приблизно з 85 (для нонілфеноксиполі(стокси)етанолу), 14 (для N-алкіл-1,3-пропілдіаміну) і 5 (для натрій лауретсульфату) первинних частинок. Додавання у суспензії суміші поверхнево-активних речовин та поліметакрилової кислоти з концентрацією 5,5 ммоль/л сприяє подальшому редиспергуванню агрегатів частинок і рівноважні агрегати містять приблизно 10 (для нонілфеноксиполі(стокси)етанолу - поліметакрилова кислота), 5 (для N-алкіл-1,3-пропілдіаміну - поліметакрилова кислота) та 3 (для натрій лауретсульфату - поліметакрилова кислота) частинок.

Додавання поверхнево-активних речовин у всіх випадках значно зменшує кількість первинних частинок в агрегатах, особливо добавки натрію лауретсульфату та поліметакрилової кислоти, однак досягнути повного подрібнення агрегатів не вдається, оскільки здебільшого виникають агрегати, що складаються з 3–4 первинних частинок. Одержані результати проаналізовані згідно класичної теорії агрегативної стійкості дисперсних систем ДЛФО, яка розглядає міжчастинкову взаємодію як суму енергії притягання та відштовхування дисперсних частинок.

Також знайдено, що поряд з підвищенням ступеня редиспергування порошку діоксиду титану значно зменшується параметр полідисперсності суспензій, що відображає міру відхилення реальних розмірів агрегатів від їхнього середнього розміру. Таке зменшення полідисперсності суспензій є закономірним наслідком підвищення їхньої стійкості під впливом поверхнево-активних речовин та поліметакрилової кислоти.

Встановлено, що добавки поліметакрилової кислоти та досліджуваних поверхнево-активних речовин впливають на щільність укладки частинок у седиментаційних покриттях, одержаних із концентрованих суспензій діоксиду титану. Щільність укладки частинок діоксиду титану у седиментаційних покриттях добре корелює із агрегативною стійкістю суспензій.

Таким чином, зміни взаємодії на межі розділу фаз, які зумовлені додаванням поліелектролітів та поверхнево-активних речовин, відіграють важливу роль у регулюванні технологічних властивостей нано- та мікророзмірних дисперсних систем через зміни міжчастинкової взаємодії, яка впливає на розвиток агрегативних процесів та формування просторових структур у дисперсних системах.

ПЕРСПЕКТИВЫ УСИЛЕНИЯ ЭПОКСИ-КОМПОЗИТОВ НАПОЛНЕНИЕМ МИКРОДИСПЕРСИЯМИ SiC и TiN

Д. Старокадомский, А. Ткаченко, А. Образков, Н. Мошковская

Институт Химии Поверхности им.А.А.Чуйко
Киев, 03164, ул.ГенералаНаумова, 17
km17@ua.fm

Приведены новые данные о влиянии на практически важные свойства эпоксидного полимера ряда упрочняющих наполнителей. Выявлены возможности к существенному повышению микротвёрдости – в 1.5-2 раза, модуля при изгибе (в 1.4 – 1.7 раза), прочности при сжатии (для SiC), стойкости к истиранию и химстойкости (в азотной кислоте и ацетоне\этилацетате). При этом, существенно возрастает термостойкость композиций и их прочностных свойств.

При мягкой термообработке, наполненные составы имеют на 30-50% высшую микротвёрдость чем у О-полимера - из обычной ненаполненной смолы. Но они в отличие от О-полимера не отличаются пластичностью, и хрупко разрушаются при погружении пуансона свыше 20-30 мкм. Положительное действие наполнителей заметно после жёсткой термообработки (250 °С), когда О-полимер сохраняет микротвёрдость(таб.1), но теряет пластичность, обугливаясь: максимальное погружение без растрескивания составляет не 50 мкм и более, а лишь 30-40 мкм (таб.1).

Наоборот, наполненные композиты после 250 °С приобретают значительную пластичность, при сохранении (и даже некотором повышении) показателей микротвёрдости (таб.1).

Рост термостойкости после наполнения проявляется также в заметном росте огнестойкости - в 1.5-2 раза (с 1.3 до 2 или 3 секунд, таб.2).

Таб. 1

Микротвёрдость наполненных композитов, при разных терморежимах. Обозначения деструкции образцов: Х – Хрупко разлетелся, Т – треснул

	Микротвёрдость 10-50мкм погружения,Н				
Мягкая терм. 55 °С 5 ч	10	20	30	*40*	*50 мкм*
О (нет наполнения)	**100**	**150**	**230**	**310**	**380**
SiC	**150**	**210**	300 (Х)	420(Х)	550(Х)
SiC/Zement	**200**	**250**	300 (Х)	Х	
TiN	**200**	**270**	**350**	440 (Т)	530(Т)
После 250 °С 1 час					
О	**80**	**170**	**250**	330(Х)	Х
SiC	**100**	**210**	**330**	**430**	**530**
SiC/Zement	**100**	**200**	**290**	**390**	450(Х)
TiN	**90**	**180**	**300**	**370**	**460**

Таб.2

Модуль упругости при изгибе и сжатии образцов, а также время возгорания от открытого огня

	Изгиб,*10^3, кгс/см^2	Сжатие,	Возгорание, сек
О-полимер	**18.5 (100%)**		**1,3 (легкоразгор.)**
SiC	32.0 (173%)		2 (легкоразгор.)
SiC/Zement	25.0 (135%)		3 (слаборазгор.)
TiN	28.0 (157%)		2 (легкоразгор.)

Как видно из таб.2, наполнение позволяет существенно увеличить значения модуля упругости – как при испытаниях на изгиб, так и на сжатие.

СТРУКТУРА ТА ВЛАСТИВОСТІ ТЕРМОПЛАСТИЧНИХ ВЗАЄМОПРОНИКНИХ ПОЛІМЕРНИХ СІТОК НА ОСНОВІ НАПІВКРИСТАЛІЧНИХ ЕТИЛЕН-ПРОПІЛЕН-ДІЄНОВОГО КАУЧУКУ ТА ПРИРОДНОГО ПОЛІГІДРОКИСБУТИРАТУ

О.М. Старостенко, О.П. Григор'єва, О.М. Файнлейб, І.Ю. Даниленко

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
Харківське шосе, 48, 02160, Київ, Україна
o_starostenko@ukr.net

Останніми роками через загострення екологічних проблем та невпинно зростаючий попит людства на полімерні вироби та матеріали, які незамінні при сучасному інтенсивному способі життя, значно підвищився інтерес до полімерів природного (мікробного) походження з біодеградабельними властивостями, наприклад з класу полігідроксиалканоатів (ПГА). ПГА становлять ефективну альтернативу традиційним промисловим полімерам, оскільки комплекс їхніх фізико-хімічних властивостей близький до синтетичних полімерів, наприклад до поліпропілену (ПП), але, водночас, вони здатні до біодеструкції в умовах навколишнього середовища та мають високу біосумісність. Тому ПГА використовують у медицині як матриці для тканинної інженерії, отримання хірургічних і нетканих матеріалів, елементів для остеосинтезу, судинних протезів, систем доставки лікарських речовин тощо [1-3]. Мікробні ПГА синтезуються багатьма штамами бактерій як внутрішньоклітинний матеріал для зберігання вуглецю як джерела енергії. Серед цих полімерів – полі-3-(гідроксибутират) (ПГБ), натуральний поліестер, який натепер біосинтезують численні мікроорганізми [4-5]. Шляхом модифікування ПГБ або отримання на його основі полімерних сумішей, в тому числі зі структурою взаємопроникних полімерних сіток (ВПС), можна в широких межах змінювати комплекс властивостей в залежності від потреб різних галузей промисловості [6]. Напівкристалічні та термопластичні етилен-пропілен-дієнові каучуки (ЕПДМ) можуть бути ефективними модифікаторами для ПГБ, оскільки в залежності від умов змішування компонентів можна цілеспрямовано змінювати мікрофазову структуру ПГБ/ЕПДМ композицій [7-10]. Формування в зразках структури термопластичних ВПС (ТВПС), яке зумовлює взаємопроникнення сегментів макромолекул компонентів системи, призведе до зниження температури плавлення ($T_{пл}$) і зменшення ступеню кристалічності ПГБ, що підсилить комплекс фізико-механічних властивостей даних систем.

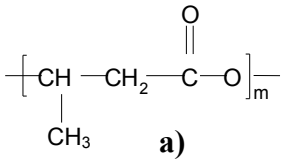
Тому метою даної роботи було створення на основі ПГБ та ЕПДМ термопластичних ВПС та дослідження впливу способу формування і вмісту модифікатора (ЕПДМ) на їхні теплофізичні та термомеханічні властивості.

Для цього були отримані та досліджені такі серії зразків ПГБ/ЕПДМ ТВПС при співвідношенні компонентів (90/10), (70/30) і (60/40) мас.%:

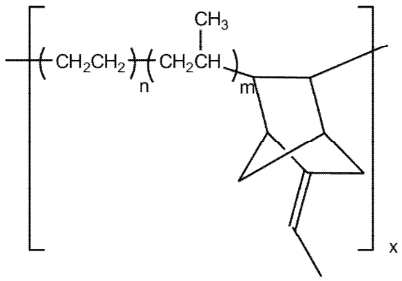
1) *із розчину* плівкові зразки отримували шляхом поливу розчину (розчинник - хлороформ марки "чда", 3%-вий розчин) на тефлонові підкладки з подальшою сушкою зразків до постійної ваги;

2) *із розтопу (на валках)* плівкові зразки отримували шляхом плавлення та змішування компонентів у заданому співвідношенні на валках при T=(183-185) °С впродовж 10 хв;

ПГБ (рис. 1а) був наданий фірмою "Biomer" (Germany). Етилен-пропілен-дієновий каучук, ЕПДМ (рис. 1б), торгова марка Buna® EP G 6470 («Байер», Леверкузен, Німеччина), в'язкість за Муні, МВ(1+4) 125 °С, 59.



а)



б)

Рисунок 1. Хімічна структура ПГБ (а) і ЕПДМ (б).

Теплофізичні властивості ПГБ/ЕПДМ ТВПС визначали за допомогою калориметру "TA Instruments DSC Q2000" в температурному діапазоні від -80 °С до 200 °С зі швидкістю нагрівання зразків 20 °С/хв., отримані дані наведені на рис. 2. Температура плавлення ($T_{пл}$) відповідала максимуму на ендотермі плавлення, а теплоту плавлення (ΔH) розраховували по площі під піком плавлення, а ступінь кристалічності ($X_{кр}$) розраховували беручи до уваги значення

ентальпії плавлення 100% кристалічного ПГБ, яке становить $\Delta H_{пл}$ = 146 Дж/г, а ентальпії плавлення 100% кристалічного ПЕ, яке становить $\Delta H_{пл}$ = 283 Дж/г; всі розрахунки були проведені за допомогою програми "TA Universal Analysis" і наведені у таблиці 1.

Термомеханічні дослідження були проведені з використанням приладу TA Instruments Q400EM. Експерименти проводилися в діапазоні робочих температур від 20 °С до 200 °С зі швидкістю лінійного нагрівання 5 °С/хв при навантаженні від 0,27 Н. Точність температури становила 0,05 °С, а роздільна здатність – 10 нм. Температура плавлення ($T_{пл}$), визначалася як максимум на похідній кривої деформація-температура.

Встановлено (рис. 2, табл. 1), що обидва індивідуальних компоненти характеризуються наявністю кристалічної структури: для ПГБ $T_{пл} \approx 179$ °С, $X_{кр} \approx 30\%$; для ЕПДМ $T_{пл} \approx 46$ °С, $X_{кр} \approx 12$ %. Термограми усіх ПГБ/ЕПДМ ТВПС, отриманих із розчину (рис. 2а), подібні до термограми індивідуального ПГБ, оскільки останній є матрицею. Окрім того, слід зазначити, що здатність до кристалізації проявляється для обох компонентів ТВПС, отриманих із розчину чи із розплаву. При цьому визначено (рис. 1б), що при отриманні ТВПС із розплаву спостерігається пригнічення кристалізації ПГБ-компоненту і зростання ступеню кристалічності, $X_{кр}$, ЕПДМ-компоненту (табл. 1): для ПГБ-компоненту $T_{пл}$ зменшується з 179 °С до 174 °С, а $X_{кр}$ зменшується до 13-22 % (в залежності від вмісту ЕПДМ) порівняно з 30% для індивідуального ПГБ; для ЕПДМ $X_{кр}$ зростає до 59-79% (в залежності від вмісту ЕПДМ) порівняно з 12 % для індивідуального каучуку. Дані зміни теплофізичних властивостей свідчать про те, що макромолекули ЕПДМ значною мірою впливають на формування кристалічної фази в ПГБ, при цьому формується значна кількість дефектних кристалітів ПГБ або кристалітів менших розмірів (зменшення величини $T_{пл}$), які знаходяться в аморфній фазі ПГБ.

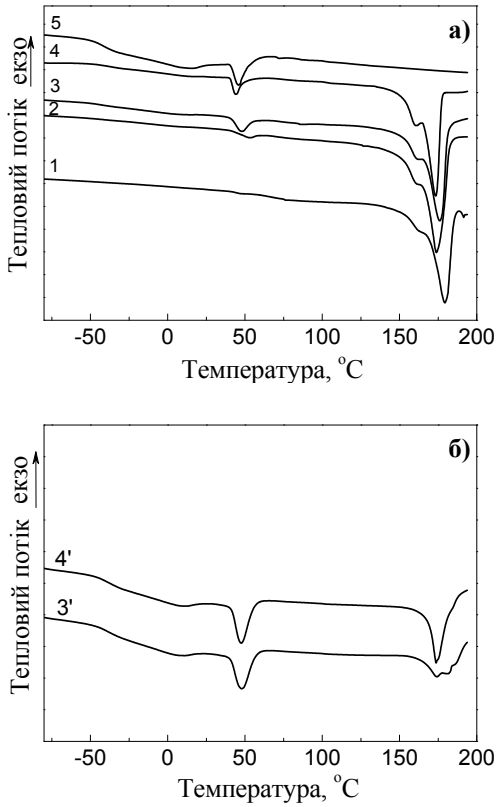


Рисунок 2. ДСК термограми із розчину (а) та із розтопу (б) для ПГБ/ЕПДМ ТВПС, в яких вміст ПГБ становив, мас.%: 1 – 100; 2 – 90; 3, 3' – 70; 4, 4' – 60; 5 – 0.

На рис. 3 представлені температурні залежності відносної деформації L для індивідуальних ПГБ і ЕПДМ та ТВПС на їх основі, отриманих із розчину чи розплаву, основні термомеханічні характеристики вищезазначених зразків наведені у табл. 1. Отримані результати підтверджують той факт, що в обох індивідуальних ПГБ і ЕПДМ присутня кристалічна структура, що узгоджується з даними ДСК (рис. 2), крім того

Таблиця 1

ДСК і ТМА характеристики індивідуальних полімерів та ПГБ/ЕПДМ ТВПС

Склад ПГБ/ЕПДМ ТВПС (мас.%)	$T_{пл}$ (°С)		$T_{пл\,поч}$ / $T_{пл\,кін}$ (°С)		$X_{кр}$[a] (%)		$T_{пл1}$ (°С)	$L_{пл}$ (%)	$T_{пл2}$ (°С)	$L_{пл}$ (%)
	ЕПДМ	ПГБ	ЕПДМ	ПГБ	ЕПДМ	ПГБ	ЕПДМ	ЕПДМ	ПГБ	ПГБ
ПГБ	-	179	-	151/188	-	30	–	–	174	68,4
ЕПДМ	46	-	28 / 65	-	12	-	61	13,3	–	–
із розчину										
90/10	52	174	40/60	150/183	33	46	88	8,5	179	59,8
70/30	48	176	41/56	152/181	30	49	75	12,3	180	66,5
60/40	44	173	41/49	153/177	22	46	78	3,3	177	54,9
із розплаву										
70/30	48	174	41/57	163/192	79	13	44	0,25	176	7,5
60/40	48	174	41/56	168/187	59	22	48	0,30	175	16,1

[a] Ступінь кристалічності ($X_{кр}$) було розраховано з урахуванням масової частки ПЕ в ЕПДМ (~71 %) та концентрації ЕПДМ в ТВПС.

визначено, що індивідуальний ЕПДМ характеризується двома температурами плавлення (чого не було виявлено методом ДСК), одна із яких при $T_{пл} \approx 61$ °С відповідає плавленню кристалітів ПЕ-складової, а при $T_{пл} \approx 171$ °С відповідає плавленню кристалітів ПП-складової. Також варто зазначити, що цю здатність до кристалізації обидва компоненти зберігають і в ПГБ/ЕПДМ ТВПС, оскільки на ТМА кривих ТВПС чітко фіксується наявність двох піків плавлення. Отже, ТВПС характеризуються наявністю двох розділених кристалічних мікрофаз, та, очевидно, змішаних аморфних мікрофаз градієнтного складу.

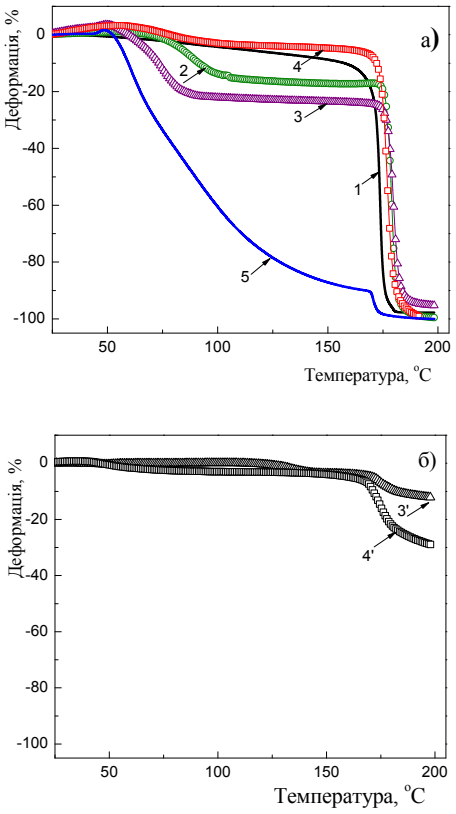


Рисунок 3. Температурні залежності деформації (L) для ПГБ/ЕПДМ ТВПС, отриманих із розчину (а) та із розтопу (б), в яких вміст ПГБ становив, мас.%: 1 – 100; 2 – 90; 3, 3' – 70; 4, 4' – 60; 5 – 0.

Зразки ПГБ/ЕПДМ ТВПС, отримані із розплаву, на відміну від зразків, отриманих із розчину, характеризується лише чітко вираженим піком плавлення $T_{пл2}$, який відповідає плавленню кристалітів ПГБ-складової, тоді як пік плавлення ЕПДМ-складової $T_{пл1}$ слабо виражений і має дуже низьку інтенсивність та відносне подовження ($L_{пл\ ЕПДМ}$), що може свідчити про те, що у даній системі кристалізація ЕПДМ-складової блокується, що можна пояснити формуванням аморфних мікрофаз змішаного складу, де має місце взаємопроникнення макроланцюгів обох компонентів, ПГБ і ЕПДМ.

Отже, проведені дослідження методами ДСК і ТМА показали, що змінюючи склад та спосіб формування зразків ПГБ/ЕПДМ ТВПС можна цілеспрямовано регулювати параметри кристалічної структури зразків і, отже, їх кінцевий комплекс теплофізичних та фізико-механічних властивостей, що полегшує їх переробку методами, традиційними для термопластів, при виготовленні, наприклад, виробів разового вжитку (плівок, посуду тощо), здатних до біодеструкції в умовах навколишнього середовища.

1. López N.I., Pettinari M.J., Nikel P.I., Méndez B.S. // Adv. Appl. Microbiol. – 2015. – Vol. 93. – P. 73-106.
2. Wu Q., Wang Y., Chen G.-Q. // Art. Cells, Blood Subst., Biotechn. – 2009. – Vol. 37 N 1. – P. 1-12.
3. Rai R., Keshavarz T., Roether J., Boccaccini A.R., Roy I. // Mater. Sci. Eng., R. – 2011. – Vol. 72(3). – P. 29-47.
4. Ribeiro P.L.L., Souza da Silva A.C.M., Filho J.A.M., Druzian J.I. // Ind. Crops Prod. – 2015. – Vol. 69. – P. 212-223.
5. Phong T.H., Thuoc D.V., Sudesh K. // Int. J. Biol. Macromol. – 2016. – Vol. 84. – P. 361-366.
6. Hazer b., Steinbuchel a. // Appl. Microbiol. Biotechnol. – 2007. – Vol. 74. – P. 1-12.
7. Coehlo J.F.J., Gois J.R., Fonseca A.C., Gil M.H. // J. Appl. Polym. Sci. – 2010. – Vol. 116. – P. 718-726.
8. Chan C.H., Kammer H.W. // Poly. Bull. – 2009. – Vol. 63. – P. 673-686.
9. Calvao P.S., Chenal J.-M., Gauthier C. Demarquette N.R., Santos A.M.D., Cavaille J.Y. // Polym. Int. – 2010. – Vol. 59. – P. 851-858.
10. Calvao P.S., Chenal J.-M., Gauthier C., Demarquette N.R., Bogner A., Cavaille J.Y. // Polym. Int. – 2012. – Vol. 61. – P. 434-441.

NOVEL HIGH PERFORMANCE CYANATE ESTER RESIN / POSS NANOFILLED NANOPOROUS FILMS

A. Fainleib[1], O. Starostenko[1], A. Vashchuk[1], O. Grigoryeva[1], S. Rogalsky[2], E. Espuch[3], D. Grande[4]

[1]Institute of Macromolecular chemistry, NAS of Ukraine
48 Kharkivs'ke shose, 02160, Kyiv, Ukraine
o_starostenko@ukr.net
[2]Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, NAS of Ukraine
50, Kharkivs'ke shose, 02160 Kyiv, Ukraine
[3]Université de Lyon, Lyon F-69003, France, Université Lyon 1, F-69003 Villeurbanne, France, IMP CNRS UMR 5223, Ingénierie des Matériaux Polymères, IMP@LYON1, F-69622 Villeurbanne, France
[4]Institut de Chimie et des Matériaux Paris-Est, UMR 7182 CNRS – Université Paris-Est Créteil Val-de-Marne, 2, rue Henri Dunant, 94320 Thiais, France

Cyanate ester resins, CERs, due to the unique combination of high-performance intrinsic properties such as high thermal, fire, radiation and chemical resistance, high tensile moduli (3.1-3.4 GPa) and glass transition temperatures (T_g > 250 °C), low dielectric constants (ε ~ 2.5-3.2) and water/moisture adsorption, high adhesion to conductor metals and composites [1-3], are commonly used in aerospace and electronic applications. Ionic liquids (ILs) have received much attention as environmentally non-hazardous compounds possessing excellent ability to dissolve organic compounds, negligible vapour pressure, chemical stability, low flammability, high ionic conductivity, and broad liquid temperature range.

In the present work the CER-based nanoporous nanocomposites with dual nanoheterogeneity obtained by using epoxycyclohexile-POSS as a nanofiller and ionic liquid as a porogen have been synthesized and their morphology and porosity parameters have been determined and discussed.

1,1′-bis(4-cyanatophenyl)ethane (dicyanate ester of bisphenol E, DCBE), under the trade name Primaset™ LECy was kindly supplied by Lonza (Bazel, Switzerland). POSS derivative with reactive functionalities, viz., epoxycyclohexyl POSS® cage mixture (ECH-POSS, from Hybrid Plastics Inc., Hattiesburg, MS, USA) was used as received. The following chemicals were used for the synthesis of the 1-dodecyl-3-hexylimidazolium tetrafluoroborate, $[C_{12}C_6Im][BF_4]$: imidazole, 1-chlorododecane, dimethyl formamide, methylene chloride, 1-bromohexane, hexane, tetrafluoroboric acid (48 wt.% in H_2O), methylene chloride, and sodium sulfate. The chemicals were provided by Fluka and were used as received.

Synthesis of ionic liquid 1-dodecyl-3-hexylimidazolium tetrafluoroborate $[C_{12}C_6Im][BF_4]$.

The mixture of imidazole (10 g, 0.147 mol) and 1-chlorododecane (27 g, 0.13 mol) was dissolved in 100 ml of dimethyl formamide. Potassium carbonate (24 g, 0.17 mol) was added and the mixture was stirred at 60-70 °C for 24 h. Then it was cooled to room temperature and poured in 200 ml of water. The water immiscible oil product formed was extracted with methylene chloride (70 ml) and washed with water. The solution was dried under sodium sulfate followed by solvent distillation. The semi-solid product 1-dodecylimidazole obtained was dried in vacuum 20 mbar at 70 °C.

The mixture of crude 1-dodecylimidazole (30 g, 0.12 mol) and 1-bromohexane (21.7 g, 0.13 mol) was stirred at 120 °C for 2 h. After cooling to room temperature, the viscous oil product obtained was washed with hexane (3×70 ml). Residual solvent was removed in vacuum 20 mbar at 80 °C.

The 1-dodecyl-3-methylimidazolium bromide (40 g, 0.1 mol) was dissolved in 300 ml of water. To the stirred solution of ionic liquid was added 20 ml of tetrafluoroboric acid (40% water solution). The obtained water immiscible layer was extracted with methylene chloride (2×100 ml) and washed several times with water. The organic solution was dried over sodium sulfate followed by solvent distillation. Residual methylene chloride was removed in vacuum 15 mbar at 80 °C for 12 h. The synthesized ionic liquid $[C_{12}C_1Im][BF_4]$ is viscous oil of light brown color.

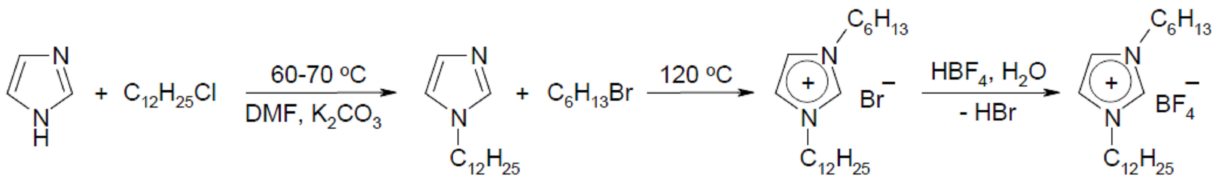


Figure 1. Synthesis route of $[C_{12}C_6Im][BF_4]$.

DCBE was mixed with 0.025, 0.1 or 1.0 wt.% POSS at 160 °C during 2 hrs for prepolymerization. Then, 20 wt.% $[C_{12}C_6Im][BF_4]$ was added to the system and stirred during 30 min. The mixtures obtained were cured over the temperature range from 160 to 250 °C with heating rate of 0.5 °C/min. A piece of the modified CER film was weighted and immersed in ethanol in a Petri dish during 168 h (7 days) and then dried up to a constant weight at 25 °C. The following codes were applied to the samples studied: $CER_{(20)}$, CER/1POSS, $CER/0.025POSS_{(20)}$, $CER/0.1POSS_{(20)}$, and $CER/1POSS_{(20)}$ for extracted CER sample synthesized without IL and for CER samples synthesized in the presence of IL, where the subscripts indicate the initial content of the $[C_{12}C_6Im][BF_4]$. The code $CER/[C_{12}C_6Im][BF_4]$ was applied for the sample $CER/[C_{12}C_6Im][BF_4]$=80/20 (wt.%) before extraction used as the non-porous film for comparison.

Based on our recent publication [4] the chemical structure of the final hybrid nanoporous CER network with additional network junctions, formed by ECH-POSS nanoparticles covalently embedded into CER network, is shown schematically in Figure 2.

The morphology and porous structure of CER/ECH-POSS nanocomposites developed were confirmed by SEM, and Figure 3 depicts SEM micrographs for nanoporous CER/ECH-POSS networks with different nanofiller content. A comparative analysis of SEM micrographs for the nanoporous samples revealed the generation of well-defined nanoporous structure in the CER-based films obtained after extraction of the $[C_{12}C_6Im][BF_4]$ with pore sizes ranging from D_p ~20 to 120 nm.

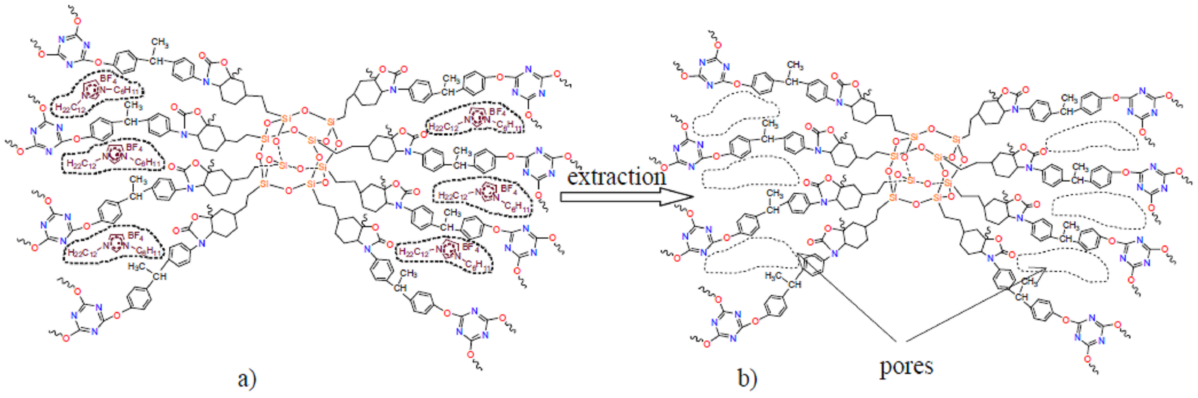


Figure 2. The scheme of chemical structure of the hybrid $CER/[C_{12}C_6Im][BF_4]$/ECH-POSS network (*a*) and nanoporous hybrid CER/ECH-POSS network (*b*).

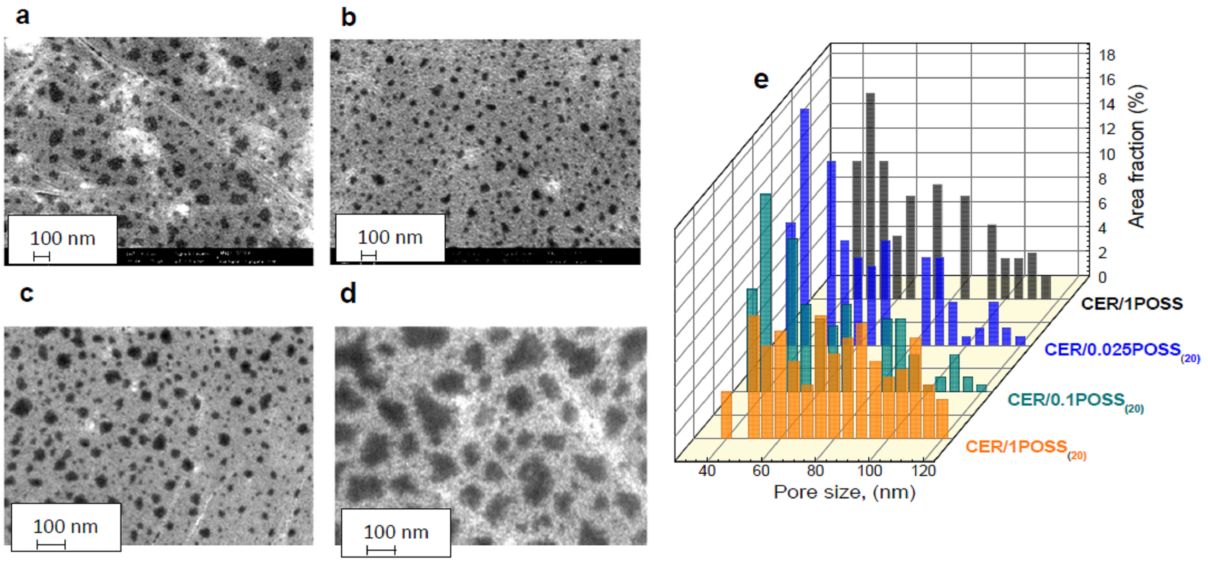


Figure 3. SEM micrographs of the CER samples obtained: (*a*) CER/1POSS; (*b*) $CER/0.025POSS_{(20)}$; (*c*) $CER/0.1POSS_{(20)}$; (*d*) $CER/1POSS_{(20)}$ and (*e*) pore area distributions derived from SEM data (*ImageJ* analysis) for the nanoporous CER samples studied.

The micrographs obtained were carefully analyzed using the *ImageJ* software. One can see that most of the area fractions are occupied by circle-shaped pores of diameter (D_p) from ~25 to 80 nm (Fig. 3e).

The dual nanoheterogeneity of the materials developed has appeared from well dispersed POSS nanoparticles (1-3 nm) and well distributed pores with average diameters in the range of ≈ 45-100 nm for CER/1POSS nanocomposite and ≈ 20-150 nm for CER/$POSS_{(20)}$ nanocomposites depending on the POSS content.

The values of the gas transport parameters measured for the different CER films are reported in Figure 4.

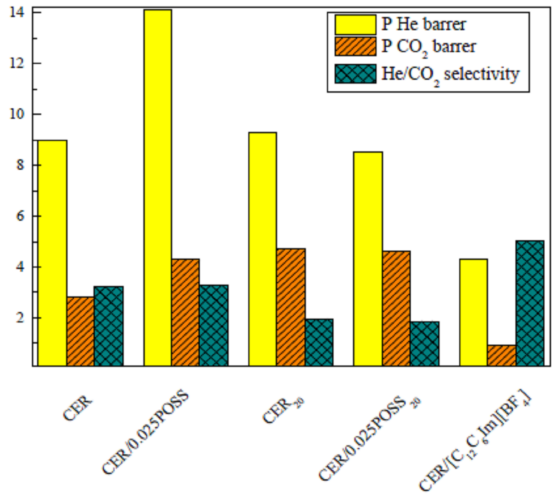


Figure 4. Gas transport properties for some CER/POSS nanocomposites.

The introduction of $[C_{12}C_6Im][BF_4]$ decreases the amount of free volume available for gas transport. The reduction of the amount of free volume of higher size is more important (CO_2 permeability is divided by 3 whereas He permeability is divided by 2). Extraction of $[C_{12}C_6Im][BF_4]$ leads to increasing permeability due to "porosity" formation. Introduction of POSS leads to increasing amount of free volume. No significant differences on the CO_2 permeability – difference in He permeability - this could indicate that the higher size free holes are less impacted than smaller one in this series. The effect of POSS on the material architecture seems to be less important when $[C_{12}C_6Im][BF_4]$ is introduced in the formulation (CER/$[C_{12}C_6Im][BF_4]$ and $CER_{(20)}$ have rather similar properties while CER/0.025POSS exhibits significantly higher He permeability).

The morphology and porous structure of CER/POSS nanocomposites developed were evidenced by SEM technique. The dual nanoheterogeneity of the materials developed has appeared from well dispersed POSS nanoparticles (1-3 nm) and well distributed pores with average diameters in the range of ≈ 45-100 nm for CER/1POSS nanocomposite and ≈ 20-150 nm for CER/$POSS_{(20)}$ nanocomposites, respectively, depending on the POSS content. It was established that the nanoporous films obtained possessed higher thermal stability in comparison with respective CER/POSS/ $[C_{12}C_6Im][BF_4]$ precursors.

The authors gratefully acknowledge the National Academy of Sciences of Ukraine (NASU) and the "Centre National de la Recherche Scientifique" of France (CNRS) for partial financial support through bilateral cooperation project N°26199. They are also indebted to Campus France for providing A. Vashchuk with an Eiffel grant (N° 870769C) for a long-term stay at ICMPE.

1. Hamerton I (ed) Chemistry and Technology of Cyanate Ester Resins. Chapman & Hall: London; 1994. ISBN 0751400440 9780751400441
2. Nair CPR, Mathew D, Ninan KN. Cyanate Ester Resins, Recent Developments. Adv Polym Sci 2001;155:1–99. DOI:10.1007/3-540-44473-4_1
3. Fainleib A (ed). Thermostable Polycyanurates. Synthesis, Modification, Structure and Properties, Nova Science Publisher: New York; 2011. ISBN: 978-1-60876-907-0.
4. Bershtein V , Fainleib A, Egorova L, Grigoryeva O, Kirilenko D, Konnikov S, Ryzhov V, Starostenko O, Yakushev P, Yagovkina M, Saiter J.-M. The impact of ultra-low amounts of introduced reactive POSS nanoparticles on structure, dynamics and properties of densely cross-linked cyanate ester resins. Eur Polym J 2015;67:128-142.

БІОСУМІСНІ КОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ З ЛІЗОЦИМОМ НА ОСНОВІ ПОЛІУРЕТАНСЕЧОВИН З ФРАГМЕНТАМИ КОПОЛІМЕРУ ВІНІЛБУТИРАЛЮ, ВІНІЛАЦЕТУ ТА ВІНІЛОВОГО СПИРТУ

К.В. Сташенко, Т.В. Руденчик, Р.А. Рожнова, Т.О. Кісельова

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, Київ

В останні роки увагу вчених привертають поліуретансечовини (ПУС) як матеріали медичного призначення, які використовують при створенні покриттів на рани [1], контактних лінз [2], катетерів, протезів, судин [3] та антитромбогенних виробів [4].

Актуальним є модифікація вже відомих полімерів, зокрема ПУС, кополімером полівінілбутиралю, вінілацетату з віниловим спиртом (ПВБ) (рис. 1). Варіюванням мольних співвідношень вихідних компонентів при синтезі ПУС, можна отримувати полімерні носії різної структури та властивостей.

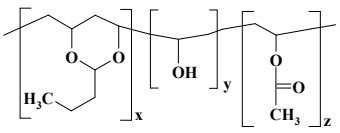
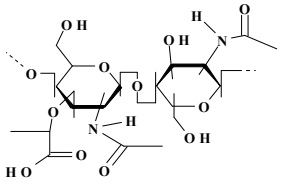


Рис. 1. Структурна формула кополімеру ПВБ.

На сьогодні існує проблема створення біологічно активних композиційних матеріалів для медицини, як плівкових покриттів з пролонгованою гідролітичною активністю. З цієї точки зору лізоцим є біологічно активна сполука, дія якої в складі полімерного носія може бути направлена на розчинення некротичних мас [5]. Відомо використання даного ферменту при лікуванні опіків, гнійних процесів, відмороження, ерозії роговиці ока та інших захворюваннях [6]:



Тому метою роботи є розробка ряду композиційних матеріалів на основі ПУС з фрагментами кополімеру полівінілбутиралю, вінілацетату з віниловим спиртом (ПВБ) та лізоцимом, дослідження їх властивостей.

Синтез ПУС, які містять у своїй структурі фрагменти кополімеру ПВБ (рис. 2). ПУС отримували реакцією поліприєднання між діізоціанатним форполімером (ДФП) (синтезованим з поліоксипропіленгліколю з ММ 1052 та 2,4;2,6-толуїлендіізоціанату за мольного співвідношення 1:2) та 4,4'-діамінодифенілметану (ДАДФ) як подовжувачем полімерного ланцюга у середовищі N,N'-диметилацетаміду з наступним проведенням реакції поліприєднання між синтезованим полімером та кополімером ПВБ до досягнення повної конверсії вільних NCO-груп:

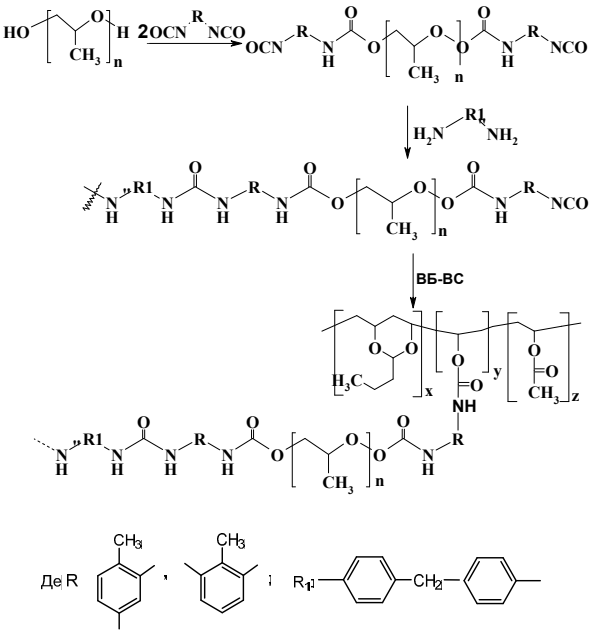


Рис. 2. Схема реакції синтезу ПУС, які містять у своїй структурі фрагменти кополімеру ПВБ.

Було отримано ряд ПУС, які синтезували за різного співвідношення ДАДФ:ПВБ (30:70; 50:50; 70:30), для вибору полімерного матеріалу з оптимальними фізико-механічні показниками.

Наповнення синтезованих ПУС лізоцимом у кількості 1 % мас. здійснювали шляхом механічного перемішування полімерної основи та розчину лізоциму в ДМАА.

Дослідження синтезованих матеріалів. Структуру синтезованих ПУС досліджували ІЧ-спектроскопічним аналізом на ІЧ-спектрометрі з Фур'є перетворенням «Tensor-37» фірми «Bruker» методом порушеного повного внутрішнього відбиття. За результатами фізико-механічних досліджень міцність (σ, МПа) та відносне подовження (ε, %) при розриві отриманих ПУС, залежить від співвідношення компонентів при синтезі. Встановлено, що зі збільшенням кількості кополімеру ПВБ у структурі ПУС

спостерігається збільшення міцності та відносного подовження при розриві (табл.1).

Таблиця 1

Фізико-механічні властивості ПУС та ПУС з лізоцимом із подовжувачем макроланцюга ДАДФ

Зразки ПУС	ДА/ПВБ, %	σ, МПа	ε, %
ДФП+ДАДФ + ПВБ	70:30	2,40	37
	50:50	2,46	107
	30:70	2,90	204
ДФП+ДАДФ + ПВБ +Лізоцим	70:30	2,27	81
	50:50	2,30	167
	30:70	2,34	207

Показники міцності при розриві ПУС, синтезованих за різного співвідношення ДАДФ:ПВБ знаходяться у діапазоні 2,4-2,9 МПа, а показники відносного подовження при розриві – у діапазоні 37–204 %.

Введення до складу отриманих полімерних матеріалів лізоциму приводить до зниження міцності та підвищення відносного подовження при розриві.

В ряду ПУС з фрагментами кополімеру ПВБ, синтезованих з подовжувачем макроланцюга ДАДФ при збільшенні концентрації ПВБ у структурі ПУС при другому прогріві спостерігається підвищення значень температури склування та зниження стрибка теплоємності (табл.2).

Таблиця 2

Теплофізичні властивості ПУС з подовжувачем макроланцюга ДАДФ

Зразки ПУС	ДА/ПВБ,%	T_c, °С		ΔC_p, Дж/ (г°С)	
		1 прогрів	2 прогрів	1 прогрів	2 прогрів
ДФП+ДАДФ+ ПВБ	30:70	-20,58	-19,83	0,3375	0,3404
	50:50	-21,93	-19,97	0,3779	0,3782
	70:30	-22,51	-23,79	0,4139	0,4175
ДФП+ДАДФ+ ПВБ +лізоцим	30:70	-21,60	-19,94	0,2193	0,2278
	50:50	-15,76	-18,48	0,3213	0,3333
	70:30	-22,55	-26,22	0,3722	0,3745

Введення ферменту до складу ПУС приводить до зниження температури склування та зниження стрибка теплоємності для композицій складу ДФП+ДАДФ+ПВБ+лізоцим, синтезованих за співвідношення ДАДФ:ПВБ 30:70 та 70:30, тоді як для композиції зі співвідношення ДАДФ:ПВБ 50:50 спостерігається підвищення температури склування порівняно з контролем, що вірогідно зумовлено більшою густиною упаковки та більшою сегментальною рухливістю макромолекул.

Висновки. Синтезовано ПУС, які містять у своїй структурі фрагменти кополімеру ПВБ за різного співвідношення подовжувача ланцюга та кополімеру. На їх основі створено полімерні композиційні матеріали з лізоцимом. Проведені фізико-механічні дослідження дали змогу встановити, що введення ферменту приводить до зниження міцності та підвищення відносного подовження при розриві. Встановлено вплив лізоциму в складі ПУС на значення температури склування та стрибка теплоємності композиційних матеріалів.

1. Газодиффузионные мембранные материалы для оксигенации крови и «искусственной кожи» / И. М. Райгородский, И. В. Колганова, А. Д. Кирилин и др. // Крит. технол. Мембраны. – 2002. – № 14. – С. 18-28.
2. *Pat. 4886866 USA*, C08G 18/10. Contact lenses based on biocompatible polyurethane and polyurea-urethane hydrated polymers / J.A. Braatz, C.L. Kehr. – № 312,331; appl. 16.02.1989; publ. 12.12.1989.
3. *Pat. 4935480 USA*, C08L 75/04. Fluorinated polyetherurethanes and medical devices therefrom/ R. Zdrahala, M. Strand. – № 325476; appl. 20.03.89; publ. 19.06.1990.
4. *Takakura T., Kato M., Yamabe M.* Synthesis and characterization of fluorinecontaining segmented poly(urethane-urea)s // Macromolecular Chemistry. – 1990. – Vol. 191, № 3. – P. 625-632.
5. *Грегірчак Н.М., Антонюк М.М.* Іммобілізовані ферменти і клітини в біотехнології: Конспект лекцій для студ. спец. 8.05140101 «Промислова біотехнологія» ден. та заоч. форм навч. – К.: НУХТ, 2011. – 59 с.
6. *X. Zhang, M. Sun, Q.Y. Wang* Screening condition for lysozyme production of marine bacteria S-12-86 // J. Fishery Sci. China – 2007. – Vol.3, № 14 – P.425–429.

ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫЕ АНИОННЫЕ ПРОТОННЫЕ ОЛИГОМЕРНЫЕ И ПОЛИМЕРНЫЕ ИОННЫЕ ЖИДКОСТИ ГИПЕРРАЗВЕТВЛЕННОГО СТРОЕНИЯ

А.В. Стрюцкий

Институт химии высокомолекулрных соединений НАН Украины
Харьковское шоссе, 48, 02160, Киев, Украина
striutskyi@gmail.com

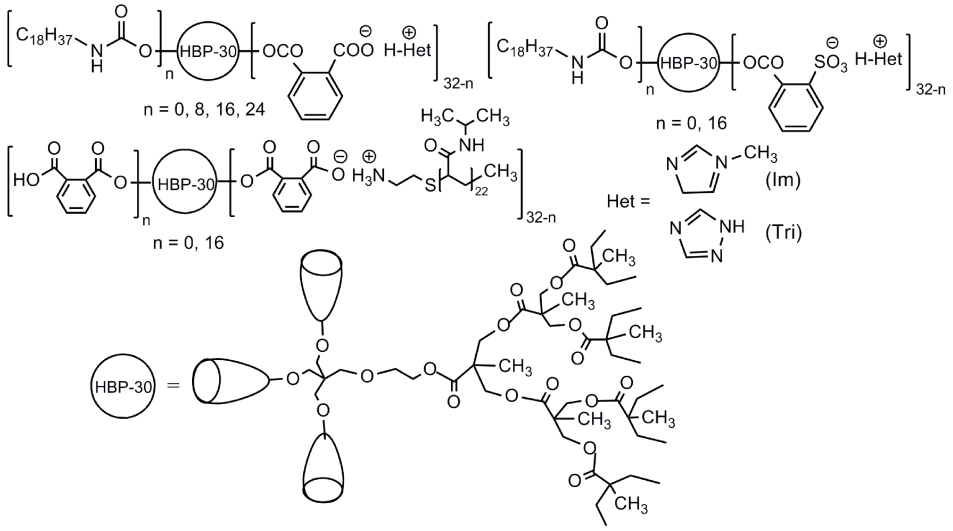
Полимерные ионные жидкости (ПИЖ), полученные на основе реакционноспособных ионных жидкостей (ИЖ), являются новым типом полиэлектролитов, сочетающих в себе уникальные свойства классических ИЖ с возможностями варьирования химического строения и молекулярной архитектуры полимеров [1-7]. Однако соединения данного типа за редким исключением утрачивают способность существовать в жидком состоянии при температурах ниже 100^{o}C [3-7]. Олигомерные ионные жидкости (ОИЖ), занимающие промежуточное состояние между ИЖ и ПИЖ по ММ, сохраняют способность существовать в жидком состоянии при температурах ниже 100^{o}C и сочетают в себе преимущества ИЖ с особенностями олигомерного состояния вещества, в частности значительным влиянием концевых групп на их свойства [3-7]. Разработка ОИЖ как отдельного направления в полимерной химии впервые предложена нами в [6]. ОИЖ и ПИЖ в связи с комплексом их уникальных свойств являются перспективными при создании различных полиэлектролитных систем в качестве ионопроводящих сред для электрохимических устройств [3-7]. С другой стороны, соединения данного типа привлекают значительный научный интерес в аспекте исследований и практического использования в связи с их способностью к формированию различных иерархических структур с морфологией и размерами недоступными классическим ИЖ [3, 8]. Последнее делает их привлекательными для использования в сферах, связанных с использованием надмолекулярних ансамблей различных типов и мембранных структур [3, 8].

Среди известных ОИЖ и ПИЖ особое внимание привлекают соединения гиперразветвленного строения благодаря высокой плотности функциональных концевых групп в их составе, что открывает широкие возможности целенаправленного изменения их строения, в том числе возможности комбинирования различных ионожидкостных и других функциональных групп в одной молекуле, а также другим преимуществам глобулярного строения макромолекул, таким как способность формировать комплексы типа гость-хозяин, низкая вязкость расплавов и растворов, большая термическая стабильность и лучшая растворимость в сравнении с линейными аналогами [4-7]. Наиболее описанными в литературе являются протонные и апротонные гиперразветвленные ПИЖ катионного типа. В то же время анионные гиперразветвленные соединения данного типа практически не описаны.

В данной работе предложен подход к синтезу анионных протонных ОИЖ и ПИЖ гиперразветвленного строения, базирующийся на введении в состав гиперразветвленного полиэфирполиола третьей генерации (содержит 32 концевые гидроксильные группы) различного количества концевых карбоксильных или сульфокислотных групп с последующей их нейтрализацией органическими аминами с различной физической функцией [3-7]. Данный подход реализован в аспекте создания функционализированных амфифильных анионных протонных ОИЖ и ПИЖ гиперразветвленного строения с откликом структуры их ансамблей в растворах и конденсированном состоянии на влияние различных внешних факторов за счет регулируемых гидрофильно-гидрофобных свойств как движущей силы самоорганизации [3-5, 7, 8].

Предложены два пути регулирования гидрофильно-гидрофобных свойств соединений данного типа. Первый основан на введении алкилуретановых фрагментов в состав гиперразветвленного полиэфирполиола реакцией его концевых гидроксильных групп с различным количеством *н*-октадецилизоцианата с последующей обработкой остаточных гидроксильных групп фталевым ангидридом или циклическим ангидридом 2-сульфобензойной кислоты и нейтрализацией кислотных групп полученных производных пятичленными азотистыми гетероциклами (N-метилимидазолом и 1,2,4-1H-триазолом) [4, 5, 7]. Второй связан с различной степенью нейтрализации кислотных групп продукта исчерпывающего ацилирования полиэфирполиола упомянутыми ангидридами олиго(N-изопропилакриламид)ом с M_n 2500 г/моль, содержащим одну концевую аминогруппу. Последний характеризуется нижней критической температурой растворения (НКТР) в воде равной 32^{o}C, что придает ПИЖ на его основе чувствительности к изменению температуры в плане структурной организации иерархических надмолекулярных формирований.

Строение синтезированных соединений доказано методами ИК, ^{1}H и ^{13}C ЯМР спектроскопии.



Исследованы теплофизические свойства синтезированных ОИЖ и ПИЖ и их термическую стабильность. Показано, что введение октадецилуретановых заместителей в их состав способствует смещению значений T_g из отрицательной в положительную область (значения T_g находятся в диапазоне от -16°С до 9°С) и способствует формированию кристаллической фазы (их температура плавления составляет 47-53 °С). При этом величина T_g и температуры плавления кристаллической фазы определяется как природой используемых ионожидкостных групп, так и их соотношением с октадецилуретановой составляющей. Увеличение содержания термочувствительного макрокатиона (олиго(N-изопропилакриламида)) в составе ПИЖ способствует более выраженному повышению величин T_g (значения T_g колеблются в приделах 30-100°С) вследствие значительного повышения жесткости систем, препятствующей процессам кристаллизации. Термическая стабильность синтезированных систем в значительной степени определяется природой используемых ионожидкостных групп и их содержанием и составляет 145-300°С.

Установлена величина протонной проводимости синтезированных октадецилуретансодержащих ОИЖ в безводных условиях, которая находится в диапазоне 10^{-7}-10^{-4} См/см при 100-120°С.

Методами трансмиссионной электронной, сканирующей электронной и атомно-силовой микроскопии, а также методом динамического светорассеяния исследована морфология и размеры самосборок синтезированных ОИЖ и ПИЖ в конденсированном состоянии и водных растворах. Показано влияние температуры, pH и ионной силы на особенности строения их самоассоциированных образований.

Установлено, что синтезированные октадецилуретансодержащие ОИЖ являются мицеллообразующими поверхностно-активными веществами с откликом на изменение величин pH и ионной силы раствора. Характер этого отклика определяется в первую очередь степенью ионности групп. Понижение pH и водных растворов карбоксилатных ОИЖ способствует агрегации мицелл с образованием наноансамблей. Мицеллы, сформированные сульфонатными ОИЖ, при тех же размерах относительно устойчивы к коагуляции в исследуемом диапазоне pH (5,2-11,6). Увеличение ионной силы водных растворов ОИЖ приводит к коагуляции мицелл и наноансамблей. При этом мицеллы и наноансамбли сульфонатных ОИЖ более устойчивы к коагуляции. Агрегативная устойчивость образующихся мицелл и наноансамблей связана с высокими значениями ζ-потенциалов (от -50 до -67 мВ) в указанном интервале изменения pH.

Степенью ионности групп определяется конформация октадецилуретансодержащих ОИЖ на границе раздела вода/воздух. Площадь, занимаемая макромолекулами на поверхности раздела вода/воздух, определенная методом Ленгмюра-Блоджетт, составляет 13,8-18,6 нм². Характеризующимся большей степенью ионности сульфонатным ОИЖ присуща и более развернутая конформация макромолекул. В случае триазолиевых ОИЖ наблюдается увеличение площади их расположения на поверхности воды, что связано с повышением их сольватации за счет иминного атома водорода триазолиевого катиона.

Установлено, что для ПИЖ на основе олиго(N-изопропилакриламид)а характерно НКТР-поведение, причем величина НКТР не изменяется с изменением степени нейтрализации кислотных групп. Показано, что при увеличении содержания термочувствительного макрокатиона в составе ПИЖ при температуре 23°С наблюдается уменьшение размеров их самосборок в водном растворе с 170 нм до 80 нм. Увеличение температуры водных растворов выше 30-35°С вызывает

увеличение размеров агрегатов мицелл более 1 мкм. С использованием изотерм поверхностного давления пленок Лэнгмюра-Блоджетт установлено, что размеры молекул на границе раздела вода/воздух составляет 10-205 нм² и значительно повышается при увеличении как содержания термочувствительной составляющей, так и температуры выше критической.

Методом атомно-силовой микроскопии показано, что в кондесированном состоянии полученные термочувствительные гиперразветвленные ПИЖ формируют агрегаты мицелл размерами до 1 мкм при температурах выше НКТР, в то время как при более низких температурах таких формирований не наблюдается.

Полученные результаты позволяют рассматривать разработанные амфифильные протонные анионные ОИЖ и ПИЖ гиперразветвленного строения как перспективные полиэлектролитные системы с регулируемыми гидрофильно-гидрофобными свойтсвами для использования при формировании ионпроводящих сред в различных электрохимических устройствах, в процессах контролированной доставки лекарственных препаратов, в тканевой инженерии, мембранных и сенсорных технологиях.

Данное исследование выполнено в рамках проектра 16-18 «Термочувтствительные протонные полимерные ионные жидкости» целевой программы научных исследований НАН Украины «Новые функциональные вещества и материалы химического производства», а также при поддержке проектов National Science Foundation DMR 1505234 и CBET1402712 (USA).

1. Long T.E. Ionic liquids in polymer design ionic liquids in polymer design / T.E. Long, Y.A. Elabd, J. Yuan // Macromolecular Rapid Communications. – 2016. – Vol. 37, N14. – P. 1105-1105.
2. Polymeric ionic liquids: broadening the properties and applications of polyelectrolytes / D. Mecerreyes // Prog. Polym. Sci. – 2011. – Vol. 36, N 12. – P. 1629-1648.
3. Architecture, assembly, and emerging applications of branched functional polyelectrolytes and poly(ionic liquid)s / W. Xu, P.A. Ledin, V.V. Shevchenko, V.V. Tsukruk// ACS Appl. Mater. Interfaces. – 2015. – Vol. 7, N 23. – P. 12570-12596.
4. Self-assembly of hyperbranched protic poly(ionic liquid)s with variable peripheral amphiphilicity / V.F. Korolovych , A.J. Erwin , A. Stryutsky, E.K. Mikan, V.V. Shevchenko, V.V. Tsukruk// Bulletin of the Chemical Society of Japan. – 2017. – Vol. 90, N 8. – P. 919-923.
5. Assembly of amphiphilic hyperbranched polymeric ionic liquids in aqueous media at different ph and ionic strength / V.F. Korolovych, P.A. Ledin, A.V. Stryutsky, V.V. Shevchenko, O.A. Sobko, W. Xu, L.A. Bulavin, V.V. Tsukruk // Macromolecules. – 2016. – Vol. 49, N 22. – P. 8697-8710.
6. Protic and aprotic anionic oligomeric ionic liquids / V.V. Shevchenko, A.V. Stryutsky, N.S. Klymenko, M.A. Gumenna, A.A. Fomenko, V.N. Bliznyuk, V.V. Trachevsky, V.V. Davydenko, V.V. Tsukruk // Polymer. – 2014. – Vol. 55, N 16. – P. 3349-3359.
7. Amphiphilic protic anionic oligomeric ionic liquids of hyperbranched structure / V.V. Shevchenko, A.V. Stryutsky, O.A. Sobko, V.F. Korolovich, N.S. Klimenko, M.A. Gumennaya, V.V. Klepko, Yu.V. Yakovlev, V.V. Davidenko // Polymer Sci. B. – 2017. – Vol. 59, N 4. – P. 379-391.
8. Synthesis and applications of stimuli-responsive hyperbranched polymers / D. Wang, Y. Jin, X. Zhu, D. Yan // Progr. Polymer Sci. – 2017. – Vol. 60. – P. 114-153.

СИНТЕЗ АМФИФИЛЬНЫХ ОЛИГОМЕРНЫХ ПРОТОННЫХ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ ГИПЕРРАЗВЕТВЛЕННОГО СТРОЕНИЯ И ОСОБЕННОСТИ ИХ САМООРГАНИЗАЦИИ С ОБРАЗОВАНИЕМ РАЗЛИЧНЫХ ИЕРАРХИЧЕСКИХ СТРУКТУР

А.В. Стрюцкий[1], О.А. Собко[1], М.А. Гуменная[1], Н.С. Клименко[1], В.Ф. Королович[2], В.В. Клепко[1], В.В. Шевченко[1], В.В. Цукрук[2]

[1]Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины
Харьковское шоссе, 48, 02160, Киев, Украина
striutskyi@gmail.com
[2]School of Materials Science and Engineering, Georgia Institute of Technology
Atlanta, Georgia 30332, USA

Олигомеры, занимающие промежуточное положение по величине молекулярной массы являются особой формой конденсации вещества с присущими ей специфическими свойствами [1]. Прежде всего, это способность к самоорганизации, заложенная в самой природе олигомерных молекул, и которая в значительной степени определяется влиянием природы концевых групп [1]. Реализация этой способности при синтезе на их основе блочных полимеров открывает широкие возможности формирования надмолекулярной структуры и свойств последних.

В то же время изменение химической природы концевых групп, придание им определённой физической функции представляет самостоятельное направление в реализации особенностей олигомерного состояния вещества [1]. В этом аспекте особый интерес представляет введение в состав олигомеров концевых ионных групп. Придание таким соединениям свойств полиэлектролитов открыло новые возможности дизайна ионпроводящих сред для различных электрохимических устройств [2-7].

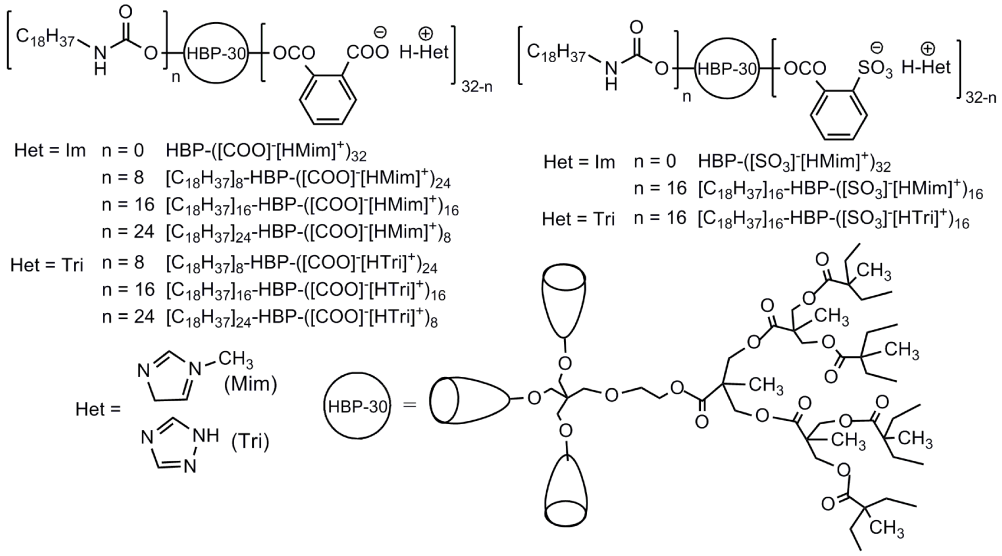
В последнее время выделился отдельный тип ионных групп – так называемые ионно-жидкостные группы [2-7]. На их основе создан новый класс соединений – ионные жидкости характеризующийся рядом уникальных свойств. На основе реакционноспособных ионных жидкостей синтезирован новый класс полимерных электролитов – полимерные аналоги ионных жидкостей (ПИЖ) [2-7]. Они открыли новые области применения ПИЖ как в традиционных, так и новых областях. Однако соединения этого типа за редким исключением теряют способность существовать в жидком состоянии [2-7].

Учитывая указанные выше особенности олигомерного состояния вещества представляется перспективным введение в их состав в качестве концевых ионно-жидкостных групп. До недавнего времени исследование олигомерных ионных жидкостей (ОИЖ) носило фрагментарный характер. В проведенных нами исследованиях по синтезу, структуре и свойствах ОИЖ и с учётом данных литературы нами показана обоснованность выделения их в отдельный тип с соответствующей классификацией [2-7]. Следует также отметить, что ОИЖ сохраняют способность существовать в жидком агрегатном состояния в широкой области температур.

Особое внимание среди ОИЖ привлекают гиперразветвленные ОИЖ (ГРП-ОИЖ) [2-7], что обусловлено их глобулярным строением с высокой плотностью концевых функциональных групп. Последнее открывает большие возможности целенаправленного изменения строения и свойств ГРП-ОИЖ путём изменения химической природы вводимых концевых групп и их различного сочетания. В данном направлении основным объектом синтеза и исследования свойств являются протонные и апротонные амфифильные ГРП-ОИЖ только катионного типа [2-7]. Нами начаты исследования в области протонных ГРП-ОИЖ анионного типа, в частности, обладающих амфифильными свойствами [4-6].

С целью реализации способности такого типа ГРП-ОИЖ к самоорганизации с образованием различных иерархических структур в даной работе нами предложен способ регулирования их гидрофильно-гидрофобных характеристик [4-6]. Изложены методы синтеза протонных анионных амфифильных ГРП-ОИЖ, характеристики их структуры в конденсированном состоянии, особенности их самоассоциации с образованием наноансамблей в водных растворах и на межфазной поверхности в зависимости от pH и ионной силы среды.

Синтез предложенных в данной работе анионных протонных ГРП-ОИЖ с регулируемыми гидрофильно-гидрофобными свойствами основывался на введении алкилуретановых фрагментов в состав гиперразветвленного полиэфирполиола третьей генерации (содержит 32 концевые гидроксильные группы) реакцией его концевых гидроксильных групп с различным количеством *н*-октадецилизоцианата с последующей обработкой остаточных гидроксильных групп фталевым ангидридом или циклическим ангидридом 2-сульфобензойной кислоты и нейтрализацией кислотных групп полученных производных пятичленными азотистыми гетероциклами (N-метилимидазолом и 1,2,4-1H-триазолом) [4-6].



Гидрофильность регулировалась изменением степени ионности (определяется разностью значений pKa соответственной кислоты и основания) ионно-жидкостных групп путём применения в качестве нейтрализующих агентов азотистых гетероциклических соединений различной основности – N-метилимидазола или 1,2,4-1H-триазола. В ряду кислот большей степенью ионности характеризуются сульфонатные ионные группы, а в ряду гетероциклических оснований таковыми являлись имидазолиевые группы. Кроме того, гидрофильно-гидрофобный баланс регулировался также изменением соотношения указанных составляющих.

Химическое строение синтезированных соединений доказано методами ИК, ^{1}H и ^{13}C ЯМР спектроскопии.

Синтезированные ГРП-ОИЖ являются жидкими при комнатной температуре или легкоплавкими веществами растворимыми в полярных и нерастворимыми в неполярных растворителях.

Согласно результатам ДСК в конденсированном состоянии ГРП-ОИЖ являются аморфными или характеризуются появлением кристаллической фазы. Это связано с кристаллизацией *н*-октадецилуретановых фрагментов при увеличении их содержания. Термические характеристики синтезированных ГРП-ОИЖ определяются соотношением гидрофильных и гидрофобных групп и в меньшей мере степенью ионности групп. Показано, что введение *н*-октадецилуретановых заместителей в их состав способствует смещению значений T_g из отрицательной в положительную область (значения T_g находятся в диапазоне от -16°C до 9°C) и способствует формированию кристаллической фазы (их температура плавления составляет 47-53 °C). При этом величина T_g и температуры плавления кристаллической фазы определяется как природой используемых ионожидкостных групп, так и их соотношением с *н*-октадецилуретановой составляющей.

Синтезированные амфифильные ГРП-ОИЖ термостабильны до 173-263°C. Показано, что триазолиевые ОИЖ более термостабильные к термоокислительной диструкции в сравнении с имидазолиевыми аналогами.

Протонная проводимость амфифильных ГРП-ОИЖ, определенная методом диэлектрической релаксационной спектроскопии, составляет 10^{-8}-10^{-4} См/см при 100-120 °C в безводных условиях. Наиболее высокий уровень проводимости достигнут для ОИЖ содержащей карбоксилат имидазолиевые ионо-жидкостнные группы и *н*-октадецильуретановые заместители в соотношении 3 : 1, значение которой составляет $1{,}9\cdot10^{-4}$ См/см при 120°C.

Синтезированные ГРП-ОИЖ по данным динамического светорассеяния (ДСР) и атомно-силовой микроскопии (АСМ) являются мицеллообразующими поверхностно-активными веществами с низкими значениями ККМ 2,4-5,5 мг/мл. При этом, значения ККМ карбоксилатных ГРП-ОИЖ близки к соответственным значениям ККМ сульфонатных аналогов несмотря на различия в степени ионности использованных групп.

В водных растворах при pH 7 по данным ДСР и АСМ синтезированные ГРП-ОИЖ формируют мицеллы размером 12-16 нм, что в 2 раза больше размеров мицелл формируемых соответственными исходными кислотами (5-7 нм). Это обусловлено, как наличием объемных катионов так и меньшей способностью ионно-жидкостных групп образовывать водородные связи по сравнению с кислотными группами.

Повышение значения pH раствора до 11,6 слабо влияет на размеры мицелл ГРП-ОИЖ, так как способствует ионизации кислотных групп.

Понижение же pH до 5,2 сопровождается значительной ассоциацией мицелл карбоксилатных соединений в наноансамбли размерами 160-207 нм. Последнее обусловлено сдвигом кислотно-основного равновесия в сторону недиссоциированных кислотных групп, что уменьшает поверхностный заряд мицелл, а, следовательно, и их стабильность к коагуляции. Такое понижение pH вызывает лишь незначительную коагуляцию сульфоновых ГРП-ОИЖ вследствие большей их степени ионности.

Повышение ионной силы водных растворов карбоксилатных ГРП-ОИЖ введением NaCl до концентрации 0,1 М вызывает агрегацию мицелл с образованием наноансамблей размером 180-210 нм. Дальнейшее увеличение ионной силы водных растворов данных соединений вызывает разрушение двойного электрического слоя таких наноансамблей и как следствие седиментацию. Для водных растворов сульфонатных аналогов седиментация наблюдается только при концентрации дополнительно введенной соли NaCl 0,6 М.

Значения ξ-потенциалов мицелл и наноансамблей данных соединений в водных растворах в интервале pH = 5,2-11,6 по данным метода электрофоретического светорассеяния мало изменяются и составляют от -50 мВ до -67 мВ. Это свидетельствует об агрегативной устойчивости таких надмолекулярных формирований.

Величины средней молекулярной площади (СМП) для синтезированных ГРП-ОИЖ на границе раздела вода/воздух были определенны с использованием метода Лэнгмюра-Блоджетт и составляют 13,8-18,6 нм^2/молекулуа. При этом сульфонатные ГРП-ОИЖ характеризуються большими значениями СМП. Это объясняется большей степенью ионности сульфонатных групп, способствующей более раскрытой на поверхности воды конформации макромолекул. Также следует отметить, что триазолиевые соединения данного типа характеризуються бóльшей величиной СМП в сравнении с таковой имидазолиевых аналогов. Это вызвано лучшей его сольватации водой за счёт водородной связи иминного атома водорода тризолия.

Синтезированные амфифильные протонные ГРП-ОИЖ анионного типа являются перспективными полиэлектролитами при формировании ионпроводящих сред в различных электрохимических устройствах, в процессах контролированной доставки лекарственных препаратов, в тканевой инженерии, мембранных и сенсорных технологиях.

Данное исследование выполнено в рамках проектра 16-18 «Термочувтствительные протонные полимерные ионные жидкости» целевой программы научных исследований НАН Украины «Новые функциональные вещества и материалы химического производства», а также при поддержке проектов National Science Foundation DMR 1505234 и CBET1402712 (USA).

1. Межиковский С.М., Аринштейн А.Э., Дебердеев Р.Я. Олигомерное состояние вещества. М.: Наука. 2005, 251 с.
2. Polymeric ionic liquids: broadening the properties and applications of polyelectrolytes / D. Mecerreyes // Prog. Polym. Sci. – 2011. – Vol. 36, N 12. – P. 1629-1648.
3. Architecture, assembly, and emerging applications of branched functional polyelectrolytes and poly(ionic liquid)s / W. Xu, P.A. Ledin, V.V. Shevchenko, V.V. Tsukruk// ACS Appl. Mater. Interfaces. – 2015. – Vol. 7, N 23. – P. 12570-12596.
4. Self-assembly of hyperbranched protic poly(ionic liquid)s with variable peripheral amphiphilicity / V.F. Korolovych , A.J. Erwin , A. Stryutsky, E.K. Mikan, V.V. Shevchenko, V.V. Tsukruk// Bulletin of the Chemical Society of Japan. – 2017. – Vol. 90, N 8. – P. 919-923.
5. Assembly of amphiphilic hyperbranched polymeric ionic liquids in aqueous media at different ph and ionic strength / V.F. Korolovych, P.A. Ledin, A.V. Stryutsky, V.V. Shevchenko, O.A. Sobko, W. Xu, L.A. Bulavin, V.V. Tsukruk // Macromolecules. – 2016. – Vol. 49, N 22. – P. 8697-8710.
6. Amphiphilic protic anionic oligomeric ionic liquids of hyperbranched structure / V.V. Shevchenko, A.V. Stryutsky, O.A. Sobko, V.F. Korolovich, N.S. Klimenko, M.A. Gumennaya, V.V. Klepko, Yu.V. Yakovlev, V.V. Davidenko // Polymer Sci. B. – 2017. – Vol. 59, N 4. – P. 379-391.
7. Protic and aprotic anionic oligomeric ionic liquids / V.V. Shevchenko, A.V. Stryutsky, N.S. Klymenko, M.A. Gumenna, A.A. Fomenko, V.N. Bliznyuk, V.V. Trachevsky, V.V. Davydenko, V.V. Tsukruk // Polymer. – 2014. – Vol. 55, N 16. – P. 3349-3359.

ТЕРМОРЕАКТИВНІ ПРОЦЕСИ СИНТЕЗУ МЕТАЛОНАПОВНЕНИХ ГІДРОГЕЛЕВИХ НАНОКОМПОЗИТІВ

О.В. Суберляк, О.М. Гриценко

Національний університет «Львівська політехніка»
вул. Ст. Бандери, 12, 79013 Львів, Україна
suberlak@polynet.lviv.ua

Модифікування матеріалів на основі кополімерів полівінілпіролідону (ПВП) наповненням металами різної природи відкриває можливість одержання полімерів із специфічними властивостями – магніто- та електропровідних композиційних гідрогелів. Такі матеріали характеризуються електропровідністю, яка може змінюватись залежно від вмісту вологи, тиску, температури та pH середовища, що відкриває принципово нові можливості їх використання. Головна проблема, яка виникає під час створення композиційних гідрогелів полягає у способі введення металевого наповнювача у полімерну матрицю.

Розповсюдженим методом наповнення полімерних матриць порошками вільних металів є хімічне відновлення відповідних йонів за допомогою гіпофосфіту натрію. Чистота одержаного порошку і його дисперсність суттєво залежать від pH середовища, температури, співвідношення реагентів. Одночасно встановлено, що на кінетику відновлення і топологію процесу суттєво впливає ПВП, присутність якого у полімерній матриці або у вихідній окисно-відновній системі відчутно прискорює процес відновлення, зменшується розмір відновлених частинок і їх дисперсність [1].

Комплексними дослідженнями встановлені умови хімічного відновлення в полімерній матриці, яка є рідкоструктурованим кополімером ПВП з 2-гідроксіетилметакрилатом (ГЕМА), після стадії набрякання гідрогелевих матеріалів у розчині солі металу та гіпофосфіту. Одержані композити, наповнені Ni і Cu, характеризуються рівномірним розподілом частинок металу у комірках полімерної сітки, причому розмір металевих частинок знаходиться в межах 50-300 нм. Одержані композити характеризуються високою електропровідністю за наявності до 5 мас.% вільного металу, що обумовлено високорозвинутою поверхнею частинок. Разом з тим, наповнення відновленням металів в сітці полімеру потребує використання великих кількостей розчинів окисника та відновника, що вимагає додаткової стадії їх регенерації та супроводжується перевитратою реагентів. Крім того, даний метод, як і інші, існуючі на даний час методи одержання металонаповнених полімерів, є, як мінімум, двостадійними і містять стадію синтезу полімерної матриці та стадію відновлення за нагрівання до температури 70-90 °С.

Вирішення цих проблем можливе завдяки одержанню наповнених ГЕМА-ПВП гідрогелів вперше запропонованим методом суміщення процесів полімеризації ГЕМА-ПВП композицій та хімічного відновлення металу з урахуванням екзотермії полімеризації. Цей підхід є особливо привабливим як з практичної, так і з наукової точки зору, оскільки застабілізовані частинки металу утворюються одночасно під час формування полімерної матриці, що дає можливість досягнути кращого, рівномірного їх розподілу та одержання матеріалу з ізотропними властивостями.

Термометричним методом [2] досліджено склад ініціювальної системи – пероксид бензоїлу, водний розчин сульфату феруму (II) і їх сумішей та обгрунтована ініціювальна система, за участі якої полімеризація відбувається з екзотермією до температури 70-90 °С без зовнішнього нагрівання реакційної маси, що є достатнім для перебігу хімічної реакції відновлення йонів металів. В таких умовах відбувається відновлення металів у вигляді нано- та ультрадисперсних частинок, розмір яких, залежно від природи металу та технологічних режимів синтезу, становить 100-500 нм. Для досягнення однакового рівня електропровідності одержаних гідрогелів необхідно у п'ять разів менше наповнювача у порівнянні з аналогічними матеріалами, наповненими порошками металів.

Одержані таким методом металонаповнені композити характеризуються питомим об'ємним електричним опором в межах $10^3 \div 10^7$ Ом·м і магнітними властивостями (коерцитивна сила – 1,4÷2,8 кА·м$^{-1}$, намагніченість – 0,9÷2,35 А·м^2·кг$^{-1}$). Крім того матеріали відзначаються підвищеними вмістом вологи та еластичністю у набряклому стані.

1. Гриценко О. М. Дослідження кінетичних закономірностей хімічного осадження нікелю / О. М. Гриценко, О. В. Суберляк, В. С. Моравський, А. В. Гайдук // Східно-Європейський журнал передових технологій. – 2016. – № 1/6(79). – С. 26–31.
2. Коваль Ю. Б. Встановлення температурного режиму одержання металогідрогелів полівінілпіролідону на стадії полімеризації / Ю. Б. Коваль, О. М. Гриценко, Суберляк О. В., Волошкевич П. П. // Вісник НУ «Львівська політехніка». – 2015. – №812. – С. 372–378.

СИНТЕЗ ЦИКЛОПЕНТАДІЄНОВОГО (КО)ОЛІГОМЕРУ НА ОСНОВІ ВУГЛЕВОДНЕВОЇ ФРАКЦІЇ С9

Р.О. Субтельний, О.М. Оробчук, О.Р. Дрешер, Б.О. Дзіняк

Національний університет "Львівська політехніка"
С. Бандери, 12, 79013, Львів, Україна
roman.o.subtelnyi@lpnu.ua

При піролізі нафтопродуктів (дизельне паливо та / або бензин) утворюється значна кількість (близько 30%) рідких побічних продуктів піролізу (РПП). РПП, у свою чергу, розділяються на окремі фракції, наприклад, С5, С6-8, С9. На основі вуглеводневих фракцій РПП С5 та С9 отримують аліфатичні та ароматичні вуглеводневі смоли, відповідно. Вуглеводневі смоли мають широкий спектр застосувань, зокрема, використовуються як плівкоутворювачі в лакофарбових та антикорозійних покриттях.

Радикальна коолігомеризація (термічна та ініційована) проводиться при температурі (453-473 К), протягом 6-8 год. Вуглеводнева смола відокремлюється шляхом дистиляції олігомеризату (розчиненого у непрореагованих вуглеводнях фракції.)

Ароматичні вуглеводневі смоли, отримані на основі фракції С9, в представляють собою стирен-циклопентадієнові коолігомери.

Недоліки промислового методу радикальної коолігомеризації С9 фракції (висока температура, складність виділення цільового продукту) можна усунути використовуючи низькомпературну суспензійну/емульсійну ко-олігомеризацію.

Ми запропонували метод двоетапного синтезу на основі фракції С9 рідких продуктів піролізу дизельного палива.:

- перший етап - дисперсійна (суспензійна / емульсійна) коолігомеризація вуглеводнів фракції С9 у інтервалі температур 333-353 К. Тривалість - 3 год, концентрація ініціаторів 0,5-1,0 %мас. На цьому етапі отримують стиреновий (ко)олігомер з виходом ~ 20 % у перерахунку на фракцію С9.
- другий етап - термічна / ініціаційована докоолігомеризація непрореагірованих на першій стадії вуглеводнів. Температура процесу 453 К. Тривалість - 6 год, концентрація ініціатора 1,0 %мас. На цьому етапі одержують циклопентадієновий (ко)олігомер з незначною кількістю ланок стирену та вінілтолуену. Продукт виділявся шляхом атмосферної та вакуумної дистиляції. Вихід (ко)олігомеру ЦПД – 19,8-30,1 %

Сировина – фракція С9 РПП дизельного палива (ТОВ "Карпатнафтохім", м. Калуш, Україна). Характеристика фракції С9: густина - 936 кг/м^3; бромне число - 68 г Br_2/100 г, молекулярна маса - 102, вміст ненасичених сполук до 45%, в тому числі стирен - 17,85%, вінілтолуен - 6,99%, дициклопентадієн - 18,00%, інден 1,25% .

Склад колігомерів визначали на основі даних ІЧ-спектроскопічного аналізу зразків коолігомерів та хроматографічного аналізу фракції С9 та дистилятів.

Результати хроматографічного аналізу свідчать, що на стадії низькотемпературної коолігомеризації в реакцію вступають в основнрму стирен, та його похідні. У реакційній суміші, що залишається після відокремлення співолігомеру та перегонки осаду, є висококиплячий реактивний дициклопентадієн (ДЦПД), інден, залишковий стирен та його похідні.

Невисокий вихід продукту на першій стадії пояснюється тим, що ДЦПД при радикальному процесі є малоактивним у реакціях гомополімеризації та кополімеризації з ароматичними вуглеводнями. Мономеризація дициклопентадієну відбувається при температурах 453-463 К з утворенням двох реактивних циклопентадієнових мономерів, так звана ретродієнова реакція синтезу Дільса-Альдера.З огляду на це обрано температуру другої стадії (докоолігомеризації).

Синтезовані ЦПД (ко)олігомери характеризуються бромним числом - 20,4 ... 23,4 г Br_2 / 100 г, температурою розм'якшення – 350-358 К, молекулярною масою – 640-725, показником кольору - 60-80 мг I_2 / 100 мл.

Досліджено водо- та хімічну стійкість циклопентадієнового (ко)олігомеру. Синтезований запропонованим методом циклопентадієновий (ко)олігомер, у порівнянні із циклопентадієновим олігомером одержаним на основі фракції ДЦПД, продемонстрував вищу стійкість у кислому середовищі (10% розчин хлоридної кислоти).

Встановлено можливість синтезу ЦПД (ко)олігомерів на основі органічних залишків емульсійної та суспензійної коолігомеризації фракції С9 рідких продуктів піролізу дизельного палива. При цьому усунуто стадію виділення ДЦПД фракції та її дистиляції до ЦПД фракції. Синтезовані ЦПД (ко)олігомери за своїми фізико-хімічним характеристиками співставимі із продуктими одержаним на основі фракції ДЦПД.

ФУНКЦІОНАЛІЗАЦІЯ ПОЛІПРОПІЛЕНУ ПОХІДНИМИ АКРИДИНУ З МЕТОЮ НАДАННЯ АНТИБАКТЕРИЦИДНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ МЕДИЧНИМ МАСКАМ «SPUNBOND/MELTBLOWN/ SPUNBOND»

О.П. Сумська, Н.В. Панченко, А.М. Кулик

Херсонський національний технічний університет
Бериславське шосе, 24, 73008, Херсон, Україна
sumskaetdt@gmail.com

Вже в 20 роках 20 століття носіння маски стало обов'язковим для всіх працівників медичних установ. Сьогодні найбільш часто використовуються медичні одноразові маски, які здатні захистити від вірусів та бактерій і служать фільтром від різних забруднюючих повітря речовин. Це медичні маски, ціна яких відносно невисока, що досягається застосуванням сучасних полімерних матеріалів. У ряді публікацій, зокрема в публікації [1] звертається увага, що на даний час немає стандартів щодо захисту особи від біологічних небезпек, і цей дефіцит потрібно усунути як можна швидше.

Класифікація масок здійснюється, насамперед, на підставі їх призначення: процедурні (для щоденного використання) і спеціальні. Перша категорія виробів – це маски медичні тришарові одноразові, які виготовляються з трьох шарів нетканого матеріалу і застосовуються в якості засобу захисту в лікарнях, громадських місцях. В даний час, в якості матеріалів для виготовлення масок використовується система: СМС (SMS) — композитний нетканий матеріал, що складається з синтетичних волокон. Відмінною особливістю є присутність між двома шарами спанбонду матеріалу мельтблауна (spunbond/meltblown/spunbond) [2] (рис. 1) .



Рис. 1. Медична маска «SPUNBOND/MELTBLOWN/ SPUNBOND».

Багатошарова структура матеріалу і застосування індивідуального для кожного шару імпрегнування, призвели до появи матеріалу, що володіє унікальними властивостями. Внутрішній, гідрофільний шар швидко вбирає і пропускає через себе рідину (наприклад, піт), середній шар мельтблаун поглинає і розподіляє їх по всій площі матеріалу, а зовнішній гідрофобний шар перешкоджає проникненню рідини зовні. Це призводить до дуже хороших тактильних властивостей матеріалу, створює відчуття «сухості». Крім того, шар мельтблауна має кращі, порівняно з звичайним спанбондом, бар'єрні властивості, не погіршує природний повітрообмін організму людини.

В якості сировини для виробництва спанбонду використовуються волокна поліпропілену. Його щільність варіюється від 13 до 150 г/м^2. Основою для виготовлення мельтблауна служать поліпропіленові мікроволокна, товщина яких варіюється від 1 до 5 мікрон. Це його основна відмінність від інших нетканих матеріалів. До переваг мельтблауна відносять високу рівномірність, високі фільтраційні характеристики, вологонепроникність. Однак, за своєю природою поліпропіленові волокна не володіють антимікробними властивостями [3]. Тому, для того щоб медична маска на їх основі більш ефективно захищала користувача від мікробіологічного впливу, застосовуються різні технологічні прийоми з обробки матеріалів, з яких виготовлена маска. Зокрема, для отримання антимікробних текстильних матеріалів, які використовують для виготовлення медичних масок, розроблено метод модифікації матеріалу наночастинками срібла із застосуванням обробки ультразвуком [4]. Текстильні матеріали, отримані цим способом, мають високу антимікробну активністю, але значним недоліком даного методу модифікації є те, що модифікований матеріал набуває виражений брудно-сірий колір, що обмежує застосування даної технології. Виконані дослідження щодо використання рослинної сировини для надання антимікробної обробки матеріалів для медичних масок, що обумовлено її доступністю, а також, в більшості випадків, її низькою токсичністю, відсутністю звикання і негативних побічних ефектів, та можливістю тривалого використання [5]. Встановлено, що обробка матеріалів фітопрепаратом на основі екстракту ялівцю звичайного в концентрації 20-25 г/л методом імпрегнування сприяє затримці росту мікроорганізмів, зразки виявилися більш чутливими до грибів типу

Candida albicans, але менш чутливими до бактерій типу Staphylococcus aureus, Escherichia coli.

Звертаючи увагу на вище викладене, основним завданням наукової роботи було розробка технології виробництва матеріалу для медичних захисних масок, основна ознака якої – забезпечення високого антогоністичної дії системи «SPUNBOND/MELTBLOWN/SPUNBOND» щодо санітарно-показової мікрофлори і безпеки впливу на власну мікрофлору людини.

У світовій медичній практиці з успіхом використовують більше 30 препаратів, структурною основою яких є акридинова система. В роботі, як біологічно-активні речовини були обрані органічні солі – бензоати 6,9-діаміно-2-етоксіакридинію. Сполуки синтезовані на кафедрі аналітичної хімії та медичної хімії Національної фармацевтичної академії України, м. Харків. Підтвердження будови сполук, визначення чистоти речовин, дослідження бактеріостатичної та фунгіцидної активності, а також вивчення токсичності проводили в Національній фармацевтичній академії України [6 - 9].

I – R^1 = Cl, R^2 = R^3 = H;
II - R^1 = Br, R^2 = R^3 = H;
III - R^1 = Cl, R^2 = H, R^3 = NO_2;
IV - R^1 = Cl, R^2 = R^3 = NO_2;
V - R^1 = $NHCOCH_3$, R^2 = H, R^3 = NO_2;
VI – R^1 = NH_2, R^2 = NO_2, R^3 = H;
VII - R^1 = Br, R^2 = SO_2NH_2, R^3 = NO_2;
VIII - R^1 = Br, R^2 = SO_2NHCH_3, R^3 = NO_2;
IX - R^1 =Br, R^2 = $SO_2NHC_3H_7$-ізо, R^3 = NO_2;
X - R^1 = Cl, R^2 = SO_2NH_2, R^3 = NO_2;
XI - R^1 = Cl, R^2 = SO_2NHCH_3, R^3 = NO_2;
XII - R^1 = $NHCOCH_3$, R^2 = R^3 = NO_2.

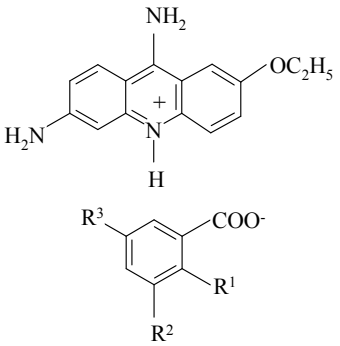


Рис. 2. Бензоати 6,9-діаміно-2-етоксіакридинію.

Сполуки катіонно-аніонної будови до складу яких входять похідні 9-аміноакридину та заміщені бензойної кислоти проявляють широкий спектр фармакологічної дії: антимікробну, фунгістатичну, протизапальну дії. За результатами дослідження, сполука VI проявляє найбільш виражену протигрибкову дію у відношенні Trichophyton rubrum у концентрації 20 мкг/мл, що перевищує за активністю грізеофульвін у 2,5 рази та інгібує ріст Candida albicans у концентрації 11,5 мкг/мл, що у 5,6 разів менше ніж фурацилін. Вказана сполука є менш токсичною, ніж препарати порівняння [6]. Для досліджень щодо застосування препарату у якості агенту для функціоналізації поліпропілену з метою надання антибактерицидних властивостей матеріалам, серед ряду речовин (I - XII) було обрано сполуку VI.

Було виконано імпрегнування спанбонду і мельтблауну бензоатом 6,9-діаміно-2-етоксіакридинію (сполука VI), при варіюванні концентрацій робочого розчину 0,05 - 1 г/л.

Препарат, який обрано для функціоналізації поліпропілену має хромофорну систему, що обумовлює його жовтий колір і колір оброблених зразків. Тому, на першому етапі роботи, де метою було здійснити функціоналізацію поліпропілену, для оцінки результатів обробки матеріалів був використаний спектроскопічний метод. Спектральні характеристики забарвлень були розраховані на підставі спектрів відбиття зразків, які отримані при використанні спектрофотометра «Spektra Scan 5100» ф. Premier Colerscan в комплексі системи, до складу якої входить також комп'ютер і пакет прикладних програм для вирішення задач колориметрії. Спектральні характеристики зразків були оцінені при стандартних випромінюваннях D-65/10. Колірні характеристики розраховані в системі CIEL*a*b*. Результати представлені в таблиці.

Таблиця

Спектральні характеристики кольору зразків, імпрегнованих бензоатом 6,9-діаміно-2-етоксіакридинію

Концентрація г/л	L* Світлота	Координати кольору		C* Чистота кольору	H* Колірний тон	K/S, од. Значення функції ГКМ
		a*	b*			
Мельтблаун						
1	79,230	0,947	29,420	29,435	88,121	7,5484
0,2	93,036	-5,374	21,252	21,921	104,221	1,9268
0,05	91,854	-5,558	19,997	20,755	105,563	1,5482
Спанбонд						
1	81,876	-0,175	34,906	34,906	90,323	10,4117
0,2	91,855	-4,005	18,956	19,374	101,961	4,9166
0,05	90,672	-3,931	17,743	18,173	102,523	4,2019

Висновок: Проведені дослідження свідчать про перспективність застосування нових речовин на основі похідних акридину для надання біологічної активності поліпропіленовим волокнам.

1. Raymond J. Face shields for infection control: A review / Raymond J. Roberge J// Occup Environ Hyg. 2016; 13(4): 235–242. doi: 10.1080/15459624.2015.1095302
2. Спанбонд-мельтблаун-спанбонд (СМС) в медицине. URL: http://www.plast.rccgroup.ru/2017/02/spanbond-meltblaun-spanbond-sms-v-meditsine/ (дата звернення: 29.05.2018).
3. Frolova Y.V., Kirsh I.A., Beznaeva O.V., Pomogova D.A., Tikhomirov A.A. Creation of polymeric packaging materials with antimicrobial properties. Izvestia Vuzov. Prikladnaya Khimia i Biotekhnologiya [Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology]. 2017, vol. 7, no. 3, pp. 145-152. DOI: 10/21285/2227-2925-2017-7-3-145-152
4. Способ изготорвления медицинской маски: пат. 2426484 Ru: № 2010108904/12, заявл. 11.03.2010, опубл. 20.08.2011.
5. Спосіб надання антимікробних властивостей матеріалам для медичних масок: пат. №77533 Україна: МПК (2013.01) D 06M 11/00/. № 2012054443; заявл. 03.05.2012; опубл. 25.02.2013, Бюл. №4.
6. Бризицький О. А. Бензоати 6,9-діаміно-2-етоксиакрідінію, їх синтез та біологічна активність / О. А. Бризицький, С. Г. Ісаєв, О. М. Свєчнікова, Н. І. Філімонова // Медична хімія. – 2002. – Т. 4, № 2. – С. 43 - 46.
7. Близнюк О. А. Похідні акридину, їх синтез, фармакологічні властивості та їх використання в якості барвника текстильних виробів / О. А. Близнюк, Н. В. Кругленко, О. П. Сумська [та ін.] // Матеріали Всеукраїнської науково-практичної конференції студентів та молодих вчених «Актуальні питання створення нових лікарських засобів». – Харків. - 2010. - С. 7.
8. Ісаєв С. Г. Антранілати 9-аміноакридинію: синтез, будова та протигрибкова, протимікробна активність, їх використання в якості барвника текстильних виробів / С. Г. Ісаєв, Н. В. Кругленко, О. П. Сумська [та ін.] // Матеріали VII Національного з'їзду фармацевтів України «Фармація України. Погляд у майбутнє». – Харків.: Національний фармацевтичний університет. – 2010. - Т 1. – С. 52 – 53.
9. Метод одночасного забарвлення та антимікотичної обробки текстильних виробів похідними 9-аміноакридину: Інформ. лист №248-2010. / Склали: С. Г. Ісаєв, Н. В. Кругленко, О. П. Сумська [та ін.]. – К. 2010. – Вип. №31 з проблеми «Фармація». – 6с.

POLYMER-INORGANIC NANO-DISPERSED COMPOSITE MATERIALS FOR ADSORPTIVE SOLAR REFRIGERATORS

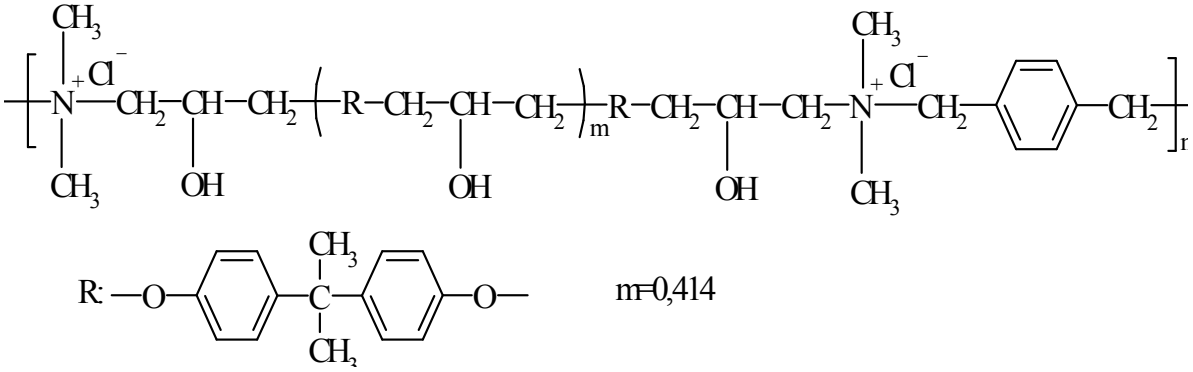
K.M. Sukhyy[1], E.A. Belyanovskaya[1], G.M. Pustovoy[1], R.D. Lytovchenko[1], M.V. Gubinskyi[2]

[1]State Higher Education Institution «Ukrainian State University of Chemical Engineering»
Gagarine av. 8, Dnipro, 49005, Ukraine
ksukhyy@gmail.com
[2]National Metallurgical Academy of Ukraine
Gagarine av., 4, Dnipro, Ukraine, 49600
gubinmv@ukr.net

Alternative to traditional steam compression refrigeration systems are adsorption refrigerating solar installations, so-called solar adsorption refrigerators. These devices include a solar collector, an adsorber, a condenser and an evaporator located near the refrigerating chamber. The work of an adsorption refrigerator is usually carried out in two stages. The first is the adsorption and evaporation of the refrigerant, due to which there is a decrease in the temperature in the refrigerating chamber. The second is regeneration of the adsorbent, i.e. desorption and condensation of the refrigerant. In this case, the adsorbent is heated to the temperature of regeneration by external sources. As refrigerants, water [1],ammonia [2],methanol [3, 4], and other substances [5, 6] are used. One of the key factors that affect the performance of adsorption refrigerators is the properties of adsorbents used.

The present work concerned with developing technique for obtaining of composite nano-dispersed materials and study of correlation between properties of composite and coefficient of energy performance of solar adsorptive refrigerator.

The polymer-inorganic nano-dispersed composite materials were studied. As adsorbents composites 'silica gel – sodium sulphate' are used, they being synthesized from tetraethoxysilane, Na_2SO_4, ethanol (as a solvent), hydrochloric acid (as a catalyst) and polyionenes served as organic modifiers. The structural formulas of polyionenes are given below:



Diameters of composite sorbents granules are 0.5 – 1.5 mm.

The kinetic curves of water sorption by the composite adsorbent and massive salts occur to be in a strong juxtaposition. The initial section of the kinetic curve of the composite adsorbents is practically linear in the coordinates adsorbtion – time$^{0.5}$. This results from the diffusion character of the process, i.e. and the limiting factor is the transport of water through the silica gel pore system. Kinetic equilibrium for massive salts appeared reached much slower than for the composites, initial section of the kinetic curves being S-shaped. The water vapor diffusion coefficient in the pore system as a function of temperature is stated to be linear in semilog coordinates for "silica gel – sodium sulphate". The activation energy of this process is stated to be about 52 kJ/mole.

The processes of exploitation of adsorptive solar chilling device on the basis of composite adsorbents 'silica gel - sodium sulphate' were studied. The main constructive elements of the adsorption refrigerator [7] are, according to Fig. 1, an adsorber (1), a condenser (5), and an evaporator (4) located near the refrigerating chamber (6). On the obverse side of the adsorber, a transparent cellular polycarbonate plastic SAN (8 mm thick) with an integral transmittance of 0.88 is installed, and a composite adsorbent "silica gel - sodium sulfate" is synthesized in accordance with [8]. A refrigerating chamber in volume of 3 m^3 is made of steel grade 30X thickness of 0.5 mm. As heat isolation foam polystyrene was used.

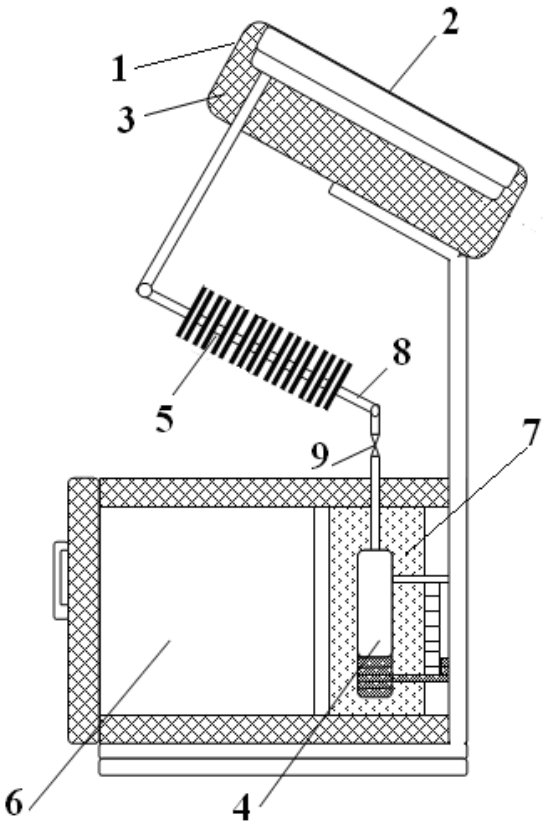


Fig. 1. Adsorptive refregirator: 1 – adsorbent; 2 – transparent insulation; 3 – adsorptive material; 4 – evaporator; 5 – condenser; 6 – refrigerating chamber; 7 – water cold accumulator; 8 – pipe; 9 – tap [7].

The calculation of the coefficient of energy performance was determined as the ratio of the quantity taken in the refrigerating chamber during evaporation of water and the consumption of heat for adsorbent regeneration, that is:

$$\varepsilon = \frac{Q_1}{Q_3} \qquad (1)$$

where ε is coefficient of energy performance; Q_1 - amount of heat to be taken from the refrigerating chamber, kJ; Q_3 – amount of heat that needs to be spent on adsorbent regeneration, kJ.

The results of the calculations are presented in Table 1.

The temperature difference of the adsorbent and the regeneration temperature ΔT_1 is significantly affected by the amount of heat needed for the composite Q_3 to regenerate, and hence the refrigeration coefficient. Its growth results in a monotonous decrease of the coefficient of energy performance. The maximum values of ε are set at ΔT_1 = 65 °C.

It has been established that increasing the content of sodium sulfate in the composite contributes, obviously, to reducing the mass of the composite, and hence the amount of heat that needs to be spent on regeneration of the adsorbent. The maximum values of the coefficient of energy performance correspond to composites containing, in mass. %: silica gel - 20 and sodium sulfate - 80.

Table 1

Coefficient of energy performance of the adsorptive solar refrigerator based on the composite 'silica gel - sodium sulphate'

Adsorbent composition, wt. %		Specific adsorptive capacity [20], kg/kg	Mass of adsorbent, kg.	Coefficient of energy performance at ΔT_1		
Na_2SO_4	Silica gel			ΔT_1 = 65°C	ΔT_1 = 75°C	ΔT_1 = 85°C
80	20	1,349	0,58	1,11	1,09	1,07
60	40	1,060	0,74	1,10	1,08	1,06
40	60	0,771	1,01	1,09	1,07	1,05
20	80	0,482	1,62	1,06	1,04	1,02

So, the coefficient of energy performance is increased with raising sodium sulfate content in the composite. The growth of the refrigeration coefficient is shown with decreasing the difference between adsorbent temperature and regeneration temperature. It has been determined that the maximum values of the coefficient of energy performance of studied solar adsorptive chiller about of 1.11 correspond to the difference between the adsorbent temperature and the regeneration temperature of 65 °C for composites containing about 20 wt. % silica gel and 80 wt% % sodium sulphate.

This work was conducted with partially financing in the framework of budget project № 0118U003343.

1. An analysis of the performance of a novel solar silica gel–water adsorption air conditioning / Z.S. Lu, R.Z. Wang, Z.Z. Xia, Q.B. Wu, Y.M. Sun, Z.Y. Chen // Applied Thermal Engineering. – 2011. – V. 31, I.17–18. – P. 3636 – 3642.
2. Novel ammonia sorbents “porous matrix modified by active salt” for adsorptive heat transformation: 5. Designing the composite adsorbent for ice makers / Alexandra D. Grekova, Janna V. Veselovskaya, Mikhail M. Tokarev, Larisa G. Gordeeva // Applied Thermal Engineering. – 2012. – V. 37. – P. 80-86.
3. Khattab N.M. A novel solar-powered adsorption refrigeration module / N.M. Khattab // Applied Thermal Engineering. – 2004. – V. 24, I. 17–18. – P. 2747–2760.
4. A new zero energy cool chamber with a solar-driven adsorption refrigerator / Md. Parvez Islam, Tetsuo Morimoto // Renewable Energy. – 2014. – V. 72. – P. 367–376.
5. Development and transient performance results of a single stage activated carbon – HFC 134a closed cycle adsorption cooling system / N.D. Banker, M. Prasad, P. Dutta, K. Srinivasan // Applied Thermal Engineering. – 2010. – V.30, I.10. – P. 1126 – 1132.
6. Pressurized adsorption cooling cycles driven by solar/waste heat / Azhar Bin Ismail, Ang Li, Kyaw Thu, Kim Choon Ng, Wongee Chun // Applied Thermal Engineering. – 2014. – V. 67, I. 1–2. – P.106-113.
7. Пат. 86227 Україна, МПК F 25 B 17/00. Адсорбційний холодильник / Сухий К.М., Сухий М.П., Коломієць О.В. [та ін.]; заявник і патентовласник Державний вищий навчальний заклад “Український державний хіміко-технологічний університет”. – № u 2013 05136; заявл. 22.04.2013 опубл. 25.12.2013, Бюл. №24.
8. Sukhyy Kostyantyn M. Structure and adsorption properties of the composites ‘silica gel – sodium sulphate’, obtained by sole gel method [Text] / Kostyantyn M. Sukhyy, Elena A. Belyanovskaya, Yaroslav N. Kozlov, Elena V. Kolomiyets, Mikhaylo P. Sukhyy // Applied Thermal Engineering. – 2014. – Vol. 64. – P. 408–412.

METHACRYLIC COPOLYMERS WITH AZOGROUP MOIETIES ALONG THE CHAIN

V.V. Tarasenko, V.G. Syromyatnikov, I.O. Savchenko, N.O. Davidenko, S.L. Studzinsky

Kyiv National Taras Shevchenko University
60 Volodymyrska Str., 01033, Kyiv, Ukraine
tarasenkovitaliy@ukr.net

The synthesis of polymers with azogroup moieties is very perspective route in polymer chemistry. Rapid development of the modern information technologies and telecommunication systems during two last decades is caused by the significant progress in making polymeric materials with the adjusted properties. In this connection heightened interest is caused with the polymeric compounds consisting of manifold molecular fragments which carry out different functions. Among such systems the main role plays the polymeric compounds containing as side chains photochromic groups which are fragments of many photochromic substances and, in particular, azodyes covalently associated to main polymeric chain. The combination of a polymeric structure with photochromism uncloses ample opportunities for applications of such materials [1-2]. Therefore photochromic azopolymers appear are unique materials for a photonics, an optoelectronics, recording and storages of the information, for development of polarization sensitive holographic media etc. [3-11]. Synthesis of such multifunctional polymers allows joining manifold monomer units in one macromolecule at ample opportunities for changes of its composition and a structure.

One of new directions of applications of photochromic materials is use of their sensitivity in a direction of polarization of labilizing light – the phenomenon of the photoinduced optical anisotropy (POA), or Weigert effect. In this case initially isotropic medium under activity of linearly polarized light gets the anisotropic properties shown in the induced birefringence and dichroism of absorption spectrums in photosensitive molecules.

There are some ways of introducing azofragments into the polymeric chain. Firstly, of course, it is azomonomers synthesis and their homopolymerization. Then it is copolymerization with another monomers. And at last they are polymer-analogues transformations.

In this paper by polymer-analogues transformations of the polymeric matrixes containing active functional groups, new methacrylic copolymers with side chain photochromic azofragments, are obtained. As polymeric matrixes copolymers (3:1) of methacrylic acid with alkylmethacrylates – methyl- (MMA), butyl- (BMA), hexyl- (HMA), octyl- (OMA) and decylmethacrylate (DMA), obtained by free radical copolymerization at presence AIBN as an initiator, have been used. The composition of the obtained copolymers has been proved by NMR^{1}H spectroscopy.

Introduction of azofragments in polymeric matrixes was carried out by condensation of functional carboxygroups attached to matrixes, with corresponding 4-hydroxyazocompounds using as catalysts of N,N′-dicyclohexylcarbodiimide (DCC) and 4-(dimethylamino)pyridine (DMAP) in dry DMF at ambient temperature.

For the synthesized copolymers the possibility of their application for development of polarization sensitive holographic media is investigated.

EXPERIMENTAL

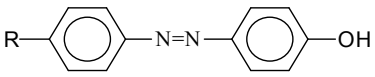
Materials

The general structures of poly-AzoMA are shown in Fig. 1.

^{1}H NMR spectra were recorded with a Varian "Mercury-400" NMR spectrometer with tetramethylsilane as the internal standard in DMSO-d_6 as a solvent.

UV-VIS measurements were performed at room temperature in ethanol solution in a quartz cell with a Varian "Cary-50" spectrophotometer.

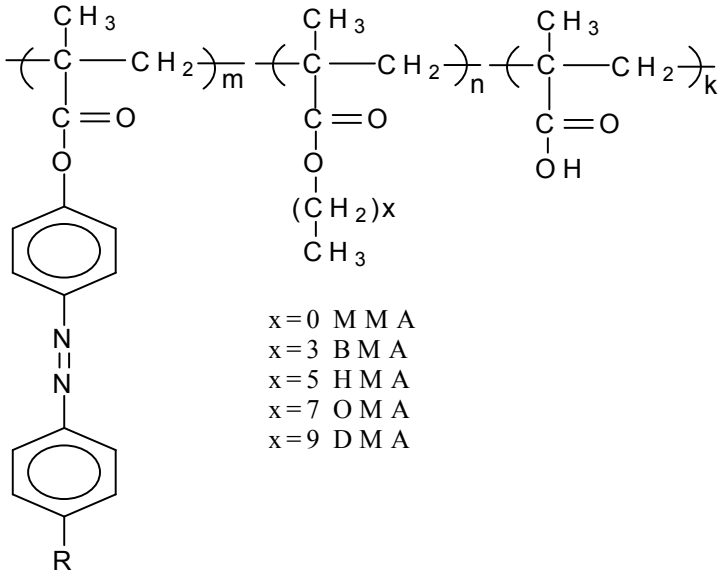
Synthesis and characterization of polymers. Synthesis of methacrylic polymers containing azobenzene fragments in side chains consisted of **3 stages**. In the **first stage**, 4-hydroxyazobenzenes of the general formula:



where R= 4-CH_3, 4-OCH_3, 4-Br were synthesized. As starting substances at synthesis of azodyes 4-substituted derivatives of aniline: 4-methyl-, 4-metoxy- and 4-bromo- anilines were used.

Corresponding azocompounds: ***4-methyl-4'-hydroxyazobenzene (Azo1), 4-metoxy-4'-hydroxyazobenzene (Azo2)*** and ***4-bromo-4'-hydroxyazobenzene (Azo3)***, are obtained.

4-methyl-4'-hydroxyazobenzene (Azo1). 4-methylaniline hydrochloride (6.80 g, 0.047 mol) was dissolved in a mix hydrochloric acid (6.50 mL) and water (100 mL). This mixture was cooled to 0°C in an ice-bath with vigorous stirring. The sodium nitrite (3.30 g, 0.047 mol) was dissolved in water (20.00 mL) and was added during 30 minutes in the reaction mixture was kept at 0-5°C. A solution of phenol (4.40 g, 0.047 mol) and sodium hydroxide (8.10 g, 0.20 mol)



where R= 4-CH_3, 4-OCH_3, 4-Br

Fig. 1. Structures of azopolymers.

in water (100 mL) was added into the cold diazonium salt solution with vigorous stirring.This mixture was kept at 0-5°C. A yellow color developed and yellow crystals of 4-methyl-4'-hydroxyazobenzene was separated in the reaction solution. The resulting azo compound was filtered, washed well with water, dried and recrystallized from ethyl alcohol to give the azo compound Azo1.

Yield 87%; mp 155°C. ^{1}H NMR (DMSO-d_6), δ (ppm): 9.92 (s, 1H, OH), 7.71 (m, 4H, Ar), 7.27 (d, 2H, Ar), 6.86 (d, 2H,Ar), 2.42 (s, 3H,CH_3). UV-VIS (ethanol) λ_{max}: 350, 485 nm. Elem. Anal. Calcd for $C_{13}H_{12}ON_2$: C, 73.58%; H, 5.66%; N, 13.21%. Found: C, 77.98%; H, 6.14%; N, 14.28%.

4-metoxy-4'-hydroxyazobenzene (Azo2) and ***4-bromo-4'-hydroxyazobenzene (Azo3)*** were synthesized by analogues methods from 4-methoxyaniline hydrochloride or 4-bromoaniline hydrochloride, respectively and phenol.

4-metoxy-4'-hydroxyazobenzene (Azo2). Orange crystals; yield 83%; mp 142°C. ^{1}H NMR (DMSO-d_6), δ (ppm): 9.90 (s, 1H, OH), 7.79 (d, 2H, Ar), 7.69 (d, 2H, Ar), 7.03 (d, 2H, Ar), 6.85 (d, 2H, Ar), 3.86 (s, 3H,OCH_3). UV-VIS (ethanol) λ_{max}: 355, 485 nm. Elem. Anal. Calcd for $C_{13}H_{12}O_2N_2$: C, 68.42%; H, 5.26%; N, 12.28%. Found: C, 71.04%; H, 5.80%; N, 12.85%.

4-bromo-4'-hydroxyazobenzene (Azo3). Brown crystals; yield 85%; mp 158°C. ^{1}H NMR (DMSO-d_6), δ (ppm): 10.07 (s, 1H, OH), 7.74 (m, 4H, Ar), 7.65 (d, 2H, Ar), 6.87 (d, 2H, Ar). UV-VIS (ethanol) λ_{max}: 360, 485 nm. Elem. Anal. Calcd for $C_{12}H_9ON_2Br$: C, 51.98%; H, 3.25%; N, 10.11%. Found: C, 54.87%; H, 3.34%; N, 10.82%.

In the **second stage**, polymeric matrixes that are copolymers (3:1) methacrylic acid with alkylmethacrylates – MMA, BMA, HMA, OMA and DMA have been used. Copolymers were obtained by free-radical copolymerization in dry toluene. The copolymerization was carried out in a 10-wt.% toluene solution of the monomers with AIBN as a free radical initiator (1.0 wt.% of the monomers) at 80°C during 8 h. Polymers in a reaction mixture produce precipitates. Precipitated copolymers of methacrylic acid with alkylmethacrylates were filtered off, washed with toluene, and dried at 20°C. Their structures were firstly evaluated using of titration analysis. The structures of these azocontaining polymers were also evaluated using of ^{1}H NMR spectroscopy.

In the **third stage**, by polymer-analogues transformations of the polymeric matrixes containing active functional groups of MAA, methacrylic copolymers with side chain photochromic azofragments were synthesized.

Preparation of polymers. As polymeric matrixes copolymers of MAA with corresponding alkylmethacrylates have been chosen, which also contained 0.0034 mol methacrylic acid in starting mixture. These polymeric matrixes were dissolved in 8 mL of dry DMF (Aldrich) during 24 h. To the obtained solution equimolar quantities of corresponding 4-hydroxyazocompounds, 0.72 g (0.0034 mol) DCC (Aldrich) and 0.144 g (20 wt.% from DCC) of DMAP (Aldrich) were added. The reaction mixture was stirred at 20°C during 5 days, filtered off, and precipitated into isopropyl alcohol. The obtained polymers were dried in vacuum. The relative molar ratios of copolymers were evaluated using ^{1}H NMR spectroscopy which are given in Table 1.

Table 1

Structure of copolymers and content of azofragment in copolymers

Azofragment (M_1)		Comonomer, M_2	Structure of copolymer M_1:M_2:M_3, mol	Content of azofragment, % mol
Polymer, P	Radical, R			
Matrix of MAA-co-MMA 3:1				
P1	$-CH_3$	MMA	1.08:1:1.92	27.00
P2	$-OCH_3$	MMA	1.46:1:1.54	36.50
P3	-Br	MMA	0.51:1:2.49	12.75
Matrix of MAA-co-BMA 3:1				
P4	$-CH_3$	BMA	1.06:1:1.94	26.50
P5	$-OCH_3$	BMA	0.73:1:2.27	18.25
P6	-Br	BMA	1.48:1:1.52	37.00
Matrix of MAA-co-HMA 3:1				
P7	$-CH_3$	HMA	0,83:1:2,17	16,40
P8	$-OCH_3$	HMA	0,79:1:2,21	15,70
P9	-Br	HMA	0,75:1: 2,25	16,16
Matrix of MAA-co-OMA 3:1				
P10	$-CH_3$	OMA	0,63:1:2,37	9,66
P11	$-OCH_3$	OMA	0,66:1:2,34	10,55
P12	-Br	OMA	0,49:1:2,51	7,55
Matrix of MAA-co-DMA 3:1				
P13	$-CH_3$	DMA	0,63:1:2,37	8,40
P14	$-OCH_3$	DMA	0,72:1:2,28	10,02
P15	-Br	DMA	0,53:1:2,47	7,19

Earlier, we presented studies on the development of recording media for polarization holography based on the similar copolymers [12]. At present, the copolymers of described in this paper are studied for the same area of applications.

1. Natansohn A., Rochon P.: Chem. Rev., 2002, 102, 4139.
2. Kumar G.S., Neckers D.C.: Chem. Rev., 1989, 89, 1915.
3. Bian S., Williams J.M., Kim D.Yu., Li L. Balasubramanian S., Kumar J., Tripathy S.: J. Appl. Phys., 1999, 86, 4498.
4. Davidenko. N.A., Savchenko I.A., Davidenko I.I., Popenaka A.N., Shumeluk A.N., Bedarev V.A.: Techn. Phys., 2007, 52, 451.
5. Davidenko N.A., Davidenko I.I., Savchenko I.A., Popenaka A.N., Baath L.B.: J. Appl. Phys., 2008, 103, 094223.
6. Kakichashvili Sh.D.: Polyarizatsionnaya golografiya. Nauka, Leningrad 1989.
7. Nikolova L., Ramanujam P.S.: Polarization Holography. Cambridge, UK: Cambridge University Press 2009.
8. Yoshimura T.: Thin-film organic photonics: molecular layer deposition and applications. Boca Raton – London – New York: CRC Press 2011.
9. Naydenova I. (Ed.): Holograms – Recording materials and applications. Intech: Rijeka, Croatia 2011.
10. Priimagi A., Shevchenko A.: J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys., 2014, 52, 163.
11. Davidenko I.I.: Appl. Opt., 2016, 55, B133.
12. Tarasenko V.V., Syromyatnikov V.G., Davidenko N.A., Davidenko I.I., Pavlov V.A., Studzinsky S.L., Chuprina N.G.: Polimernye materialy i tekhnologii [in Belarus], 2017, 3, 60.

СИНТЕЗ ОЛИГО- И ПОЛИАРИЛОВЫХ ЭФИРОВ С МОНО- И БИФЕНИЛЕНОВЫМИ ПЕРФТОРАРОМАТИЧЕСКИМИ ЯДРАМИ В ЦЕПИ

И.М. Ткаченко

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины
Харьковское шоссе, 48, 02160, Киев, Украина
ttkachenkoim@gmail.com

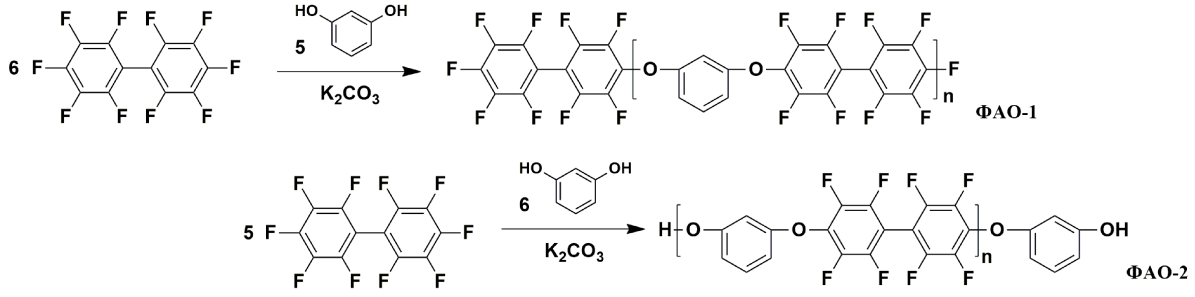
Синтез термостойких полимеров с широкими возможностями их практического применения представляет собой актуальную задачу полимерной химии. Одним из направлений получения таких полимеров является синтез фторированных в ядро полиариловых эфиров (ФПАЭ). Ряд уникальных свойств фторированных полимеров, которые свойственны и ФПАЭ (высокие термическая и химическая стабильность, гидрофобность, низкие значения оптических потерь и коэффициента преломления), в сочетании с простотой синтеза ФПАЭ, делают эти полимеры перспективными для применения в микроэлектронике, оптике, электрооптике, газоразделительных процессах.

Синтез ФПАЭ базируется на реакции поликонденсации перфторированных ароматических соединений с различными по строению мономерами фенольного типа. Декафторбифенил (ДФБ) является основным перфторароматическим мономером для синтеза ФПАЭ, а поэтому регулирование свойств ДФБ-содержащих полимеров осуществляется за счет варьирования гидроксильной компоненты. Одним из интересных способов получения ФПАЭ с новым комплексом свойств является олигомерный подход, который преимущественно используется для получения сетчатых полимеров, а также мультиблочных сополимеров. Синтез типичных сополимерных ФПАЭ также является эффективным инструментом для регулирования их свойств. Однако, кроме варьирования химического строения и количества исходных сополимеров, регулировать свойства конечных полимеров возможно и за счет изменения последовательности сомономерных фрагментов в макромолекуле. Следует отметить, что подход, связанный синтезом статистических и регулярных сополимерных ФПАЕ одинакового химического состава, на данный момент в литературе не описан.

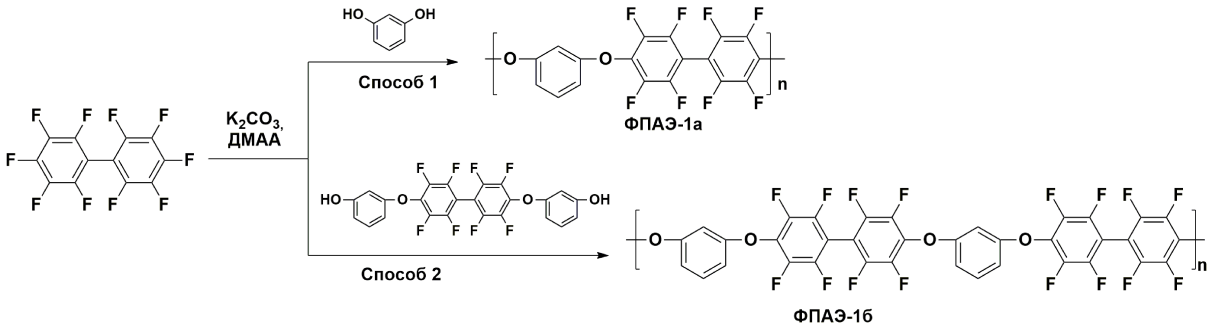
Замещение атомов фтора в ДФБ при синтезе ФПАЭ происходит преимущественно в *пара*-положении. Тем не менее, атомы фтора ДФБ в *орто*-положениях также проявляют высокую активность к нуклеофильному замещению в случае расходования в реакции атомов фтора в *пара*-положениях или в результате различных стерических препятствий. Возможность замещения атомов фтора ДФБ в *пара*- и *орто*-положениях, как правило, ведет к разветвлению растущих полимерных цепей и далее к их сшиванию и, соответственно, образованию сетчатых полимеров. Из этого следует, что для регулирования роста и обрыва полимерных цепей, и тем самым, получения высокомолекулярных линейных ФПАЭ на основе ДФБ, важен непосредственно выбор исходных мономеров фенольного типа с, например, регулируемой реакционной способностью.

Эффективным путем контролируемого синтеза ФПАЕ является использование мономеров, в которых центральные перфторароматические ядра отделены от реакционноспособных групп ароматическими, гетероциклическими и другими фрагментами. В частности, использование таковых мономеров, полученных на основе гексафторбензола (ГФБ), позволяет реализовать потенциал последнего, так как применение индивидуального ГФБ как мономера, в отличие от ДФБ, не позволило получить полимеры с высокими молекулярно-массой (ММ), термическими и механическими показателями. В этом аспекте многообещающие перспективы связаны с дополнительным введением в состав ФПАЭ (в т.ч. и в состав фторированных ароматических олигоэфиров (ФАО)) *мета*-замещенных фрагментов. Ведь известно, что повышение растворимости, ММ и механических характеристик полимеров при сохранении термостабильности достигается за счет введения в их состав *мета*-изомерных звеньев. С этой целью наиболее интересным вариантом представляется использование для синтеза ФАО и ФПАЭ коммерчески доступного резорцина (1,3-дигидроксибензола) или его производных.

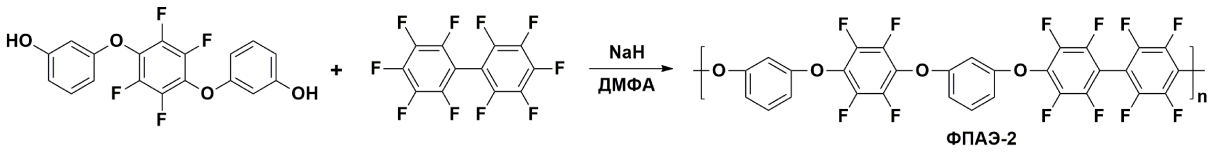
Таким образом, в данной работе представлены подходы к синтезу первых представителей реакционноспособных ФАО, полученных на основе ДФБ и резорцина, с концевыми перфторароматическими (ФАО-1) или гидроксильными (ФАО-2) группами:



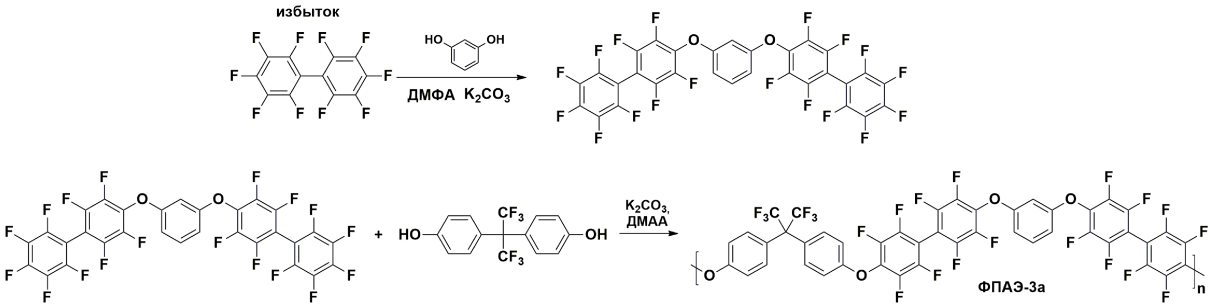
В этом же аспекте разработаны способы синтеза *мета*-замещенных ФПАЭ-1а и ФПАЭ-1б на основе ДФБ с использованием *мета*-производных мономеров фенольного типа разного строения и с различной реакционной способностью:



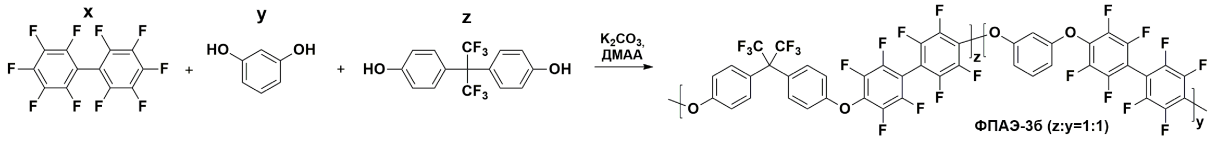
Рассмотрены газоразделяющие и диэлектрические свойства полученных новых *мета*-замещенных ФПАЭ, а также ранее синтезированного ФПАЭ-2, содержащего в своем составе одновременно моно- и бифениленовые перфторароматические ядра:



Также разработан способ синтеза регулярного сополимерного ФПАЭ-3а, сочетающего помимо ядер октафторбифенила и *мета*-фрагментов, также и трифторметильные группы. Стратегия синтеза альтернатного сополимерного ФПАЭ базируется на поликонденсации впервые нами полученного мономера типа А-В-А, где А – остаток ДФБ, а В – резорцина) с бисфенолом АФ – 1,1,1,3,3,3-гексафтор-2,2-бис(4-гидроксифенил)пропаном:

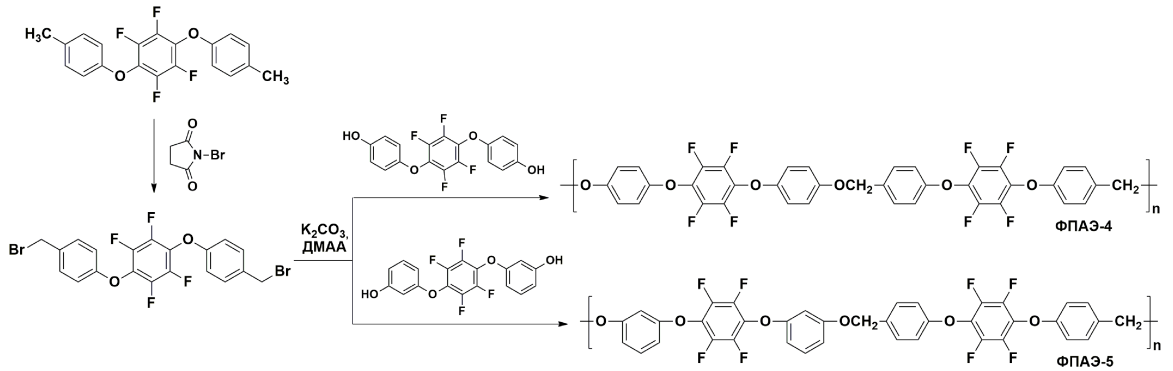


Для сравнения свойств, оптимизирован синтез и соответственно получен известный статистический сополимерный ФПАЭ-3б с аналогичным указанным выше химическим строением ФПАЭ-3:



Изучены диэлектрические свойства сополимеров.

С целью более полной реализации возможностей ГФБ, впервые предложена стратегия синтеза ФПАЭ, которая основана на одновременном использовании двух мономеров, полученных на основе ГФБ. Для этого были использованы мономеры фенольного типа с ОН группами в *пара-* или *мета*-положениях и центральным тетрафторбензольным ядром. Как галоген-активированный мономер использован мономер с тетрафтор-1,4-дифеноксибензольным центральным фрагментом и концевыми бромметиленовыми группами, синтез которого разработан в рамках данной работы:



Структура полученных новых мономеров и полимеров доказана методами ИК, ^{1}H, ^{13}C и ^{19}F ЯМР спектроскопии. Олигомеры и ФПАЭ, кроме ФПАЭ-4, хорошо растворимы в таких растворителях как хлороформ, ТГФ, ДМФА, ДМСО, ДМАА и др. ФПАЭ-4 растворим только в ДМФА, ДМАА и ДМСО при подогреве. В таблице приведены значения характеристической вязкости ([η]) в ДМФА при 30^{o}C, среднечисловой ММ (M_n) и полидисперсности (M_w/M_n) (метод ГПХ в ТГФ), механических характеристик (σ – прочность на разрыв, ε_p – относительное удлинение), а также температуры стеклования (T_c) и температуры 5%-ной потери массы ($T_{5\%}$,) синтезированных олигомеров и полимеров.

Таблица

Молекулярно-массовые, механические и теплофизические характеристики ФАО и ФПАЭ

ФАО/ФПАЕ	[η], дл/г	M_n	M_w/M_n	σ, МПа	ε_p, %	T_c, ^{o}C	$T_{5\%}$, ^{o}C
ФАО-1	0,10	3300	2,12	-	-	93	496
ФАО-2	0,14	4000	2,20	-	-	115	550
ФПАЭ-1а	0,38	45000	4.0	54	1	127	540
ФПАЭ-1б	0,22	18000	2,4	37	1	99	450
ФПАЭ-2	0,36	33000	4,6	38	9	117	450
ФПАЭ-3а	0,48	21000	2,95	30	1	150	520
ФПАЭ-3б	0,53	43000	3,93	46	0,5	156	508
ФПАЭ-4	0,46	—	—	—	—	111	346
ФПАЭ-5	0,69	14000	2,30	45	6	90	331

Для олигомера ФАО-2, в отличие от ФАО-1, значения M_n существенно больше, чем теоретически ожидаемое, что, очевидно, связано с возможностью дальнейшего взаимодействия концевых фенолятных групп ФАО-2 с атомами фтора ОФБ фрагмента. В то же время, значение M_w/M_n для обеих олигомеров практически идентичное. Использование резорцина как исходного мономера при синтезе ФПАЭ-1а позволяет увеличить время его реакции в сравнение с ФПАЭ-1б, что, тем самым, приводит к большим значениям ММ первого полимера. Значение M_n для ФПАЭ-2, содержащего одновременно ядра ТФБ и ОФБ в полимерной цепи, занимает промежуточное значение между таковыми характерными для ФПАЭ-1а и ФПАЭ-1б. Несмотря на то, что величина M_n для регулярного сополимерного ФПАЭ-3а вдвое меньше таковой найденной для статистического сополимера ФПАЭ-3б, значение M_w/M_n для ФПАЭ-3а меньше, что сказывается на улучшенных термостабильности и диэлектрических характеристиках ФПАЭ-3а. В результате нерастворимости полимера ФПАЭ-4 в ТГФ, который используется в ГПХ, его ММ характеристики измерить указанным методом не удалось. Тем не менее, его значение [η] уступает таковому, характерному для ФПАЭ-5 с *мета*-фрагментами в цепи.

Все синтезированные полимеры, за исключением ФПАЭ-4, формируют из растворов в хлороформе или ДМФА прочные прозрачные пленки, механические характеристики которых коррелируют с их значениями M_n. Согласно данным ДСК анализа, олигомеры и ФПАЭ являются аморфными с одним эндотермическим переходом на их ДСК термограммах, который отвечает значению T_c. Все полученные соединения имеют высокую термостабильность, которая, однако, для ФПАЭ-4 и ФПАЭ-5, из-за наличия в их составе метиленовых звеньев, ниже в сравнение с остальными ФАО и ФПАЭ.

THE POROUS STRUCTURES OF THE FLUORINATED POLY(ARYLENE ETHER)S WITH LADDER UNITS AND SPIRO-CENTRES

I.M. Tkachenko[1], N.A. Belov[2], Ya.L. Kobzar[1], V.P. Shantarovich[3], V.G. Bekeshev[3] V.V. Shevchenko[1]

[1]Institute of Macromolecular Chemistry of the NAS of Ukraine
48 Kharkivske shose, 02160 Kyiv, Ukraine
ttkachenkoim@gmail.com
[2]A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences
29 Leninsky Prospect, 119991 Moscow, Russia
[3]N.N. Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences
4 Kosygina str., 119334 Moscow, Russia

For glassy polymers, the gas transport properties depend on the amount and distribution of free volume and on chain mobility [1]. Generally, in order to improve gas transport properties, an approach of introducing fluorinated moieties into a polymer chain can be used. Fluorinated amorphous polymers have shown high free volume and low cohesion energy which favors simultaneously the mobility and solubility of permeates inside the polymer matrix. In addition, fluorinated polymers are not plasticized by organic vapors which usually results in a decreasing selectivity of gas separation [2, 3]. Recently, Budd and coworkers described a novel class of high free volume polymeric microporous materials termed "polymers of intrinsic microporosity" (PIM) whose rigid and randomly contorted structures decrease chain packing efficiently in the solid state [4]. The rigidity is enforced by the polymer being composed of fused rings (ladder fragments) and the nonlinear structure arises from the incorporation of 'sites of contortion' such as spiro-centers.

In a previous communication we have reported the first successful synthesis of fluorinated poly(arylene ether)s (FPAE) having perfluorinated aromatic units as well as both rigid dibenzodioxin and spirobisindane fragments based on core-fluorinated monomers and 5,5',6,6'-tetrahydroxy-3,3,3',3'-tetramethyl-1,1'-spirobisindane [5]. The chemical structures of the prepared polymers (Fig. 1) were determined using ^{1}H, ^{13}C, ^{19}F NMR and FTIR spectroscopy techniques.

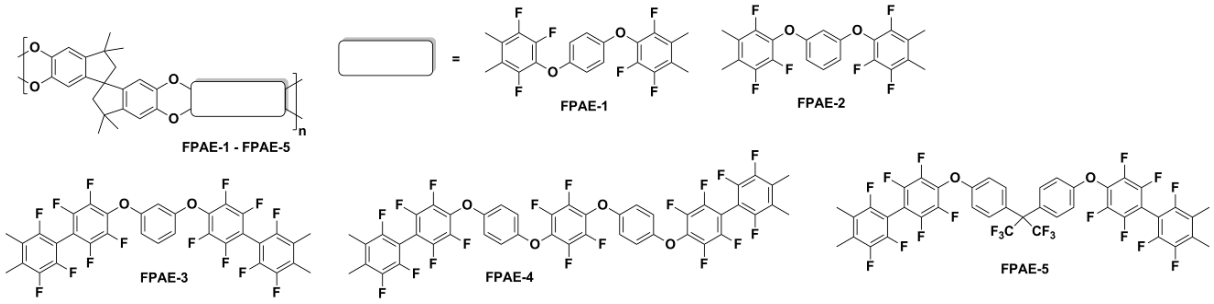


Figure 1. Structures of the prepared FPAEs.

All the obtained polymers were completely soluble in chloroform, tetrahydrofuran, dimethylformamide, and dimethyl sulfoxide. Polymers derived from 4,4'-bis(nonafluorophenyl)-containing monomers have higher average molecular masses (M_w) in the range 47000-88300 and were able to form robust, solvent-cast films. Good thermal stabilities in air (up to 350 °C) were observed in all fluorinated polymers.

Therefore, the present work describes the porous characteristics and specific surface areas of the synthesized fluorinated polymers.

Gas adsorption methods are widely used to describe the porous structure of adsorbents, catalysts, chromatographic supports, and other porous solids of various natures, including polymeric adsorbents. The porous structure of polymers is determined from the data of a nitrogen adsorption isotherm at 77 K using multilayer adsorption models [6, 7], the theory of volume filling of micropores [8, 9] as well as comparative methods [10, 11]. Hence, Fig. 2 shows the adsorption isotherms of FPAE-1 to FPAE-5 polymers. It is obvious that the isotherms of FPAE-1 and FPAE-3 clearly differ from those of the isotherms for samples FPAE-2, FPAE-4 and FPAE-5. According to the classification of Brunauer, Deming, Deming and Teller [7], the adsorption isotherm of FPAE-4 and FPAE-5 samples should belong to the Type II, which is frequently encountered when adsorption occurs on nonporous materials or on materials with macropores or open voids [12]. Certainly, we realize that the presence of the

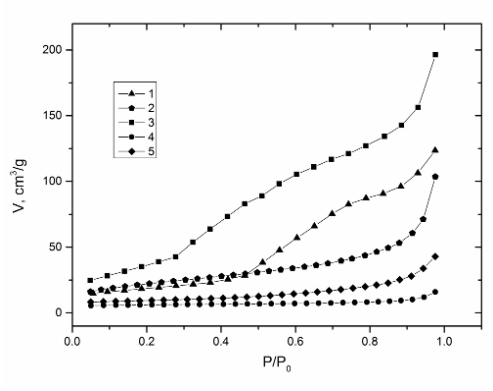


Figure 2. Nitrogen adsorption data of FPAE-1 (1), FPAE-2 (2), FPAE-3 (3), FPAE-4 (4) and FPAE-5 (5).

single ether bonds in the polymer backbone is not typical for structure of PIM polymers. Ether linkages in chemical structures inhibit porosity and decrease micropore volume because the freely movable ether moieties fill the void spaces in the polymers. The linear polymers have relatively "soft" molecular chains; therefore, they can pack efficiently and tightly. However, the isotherms of both FPAE-1 and FPAE-3 polymers exhibit a shape typical to mesoporous materials. In these polymers obvious adsorption steps could be found at relative pressure (P/P_0) above 0.3-0.4, which can be ascribed to the capillary condensation of nitrogen adsorbed in mesopores. Generally, a characteristic feature of mesoporous materials is the hysteresis of adsorption and desorption, which is closed at a relative pressure higher than circa 0.4. Thus, hysteresis is observed for FPAE-1 and FPAE-3 samples but their hysteresis closes at a lower relative pressure (P/P_0). Fig. 3 shows nitrogen adsorption/desorption isotherms of FPAE-1 as an example. It is more likely that a complicated form of the mesopores appeared to hinder the desorption of nitrogen, resulting in the unclosed hysteresis loops. Similar behavior of adsorption and desorption isotherms was observed, for example, for the samples of polyhexafluoropropylene [13]. Therefore, the adsorption isotherms of the obtained FPAEs were used to calculate the mesopore characteristics (diameter, volume and surface area) and their size distributions.

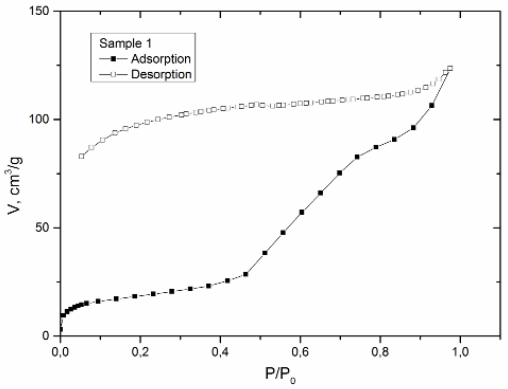


Figure 3. Nitrogen adsorption/desorption isotherms for FPAE-1.

The Brunauer-Emmett-Teller (BET) surface areas as well as the characteristics of mesopores (diameter, volume and surface area) obtained by the Barrett-Joyner-Halenda (BJH) method [10] for all polymer samples are given in Table. According to Fig.2 and Table, FPAE-2 sample differs in intermediate porosity which stands between FPAE-1, FPAE-3 and FPAE-4, FPAE-5. Although the shape of adsorption curve for FPAE-2 does not allow a conclusion on the presence of a big amount of mesopores, it has more developed specific surface S_{BET} and demonstrates more inner surface area (by BJH analysis of adsorption isotherms) in comparison to samples FPAE-4 and FPAE-5.

As we expected, the lowest BET surface area is observed for FPAE-4 that has the highest number of the single ether linkages in its repeating units (4 single ether linkages for FPAE-4 *vs* 2 single ether linkages for FPAE-1 – FPAE-3 and FPAE-5) (Table). The introduction of

Table

Data obtained by the sorption method for specific surface area S_{BET}, mesopore (BJH method) and micropore characteristics (Saito-Foley (SF), Dubinin-Astakhov (DA) and Dubinin-Radushkevich (DR) models)

Polymer	S_{BET} ($m^2\ g^{-1}$)	BJH method			SF model		DA model		DR model		
		mesopores			micropores						
		D^a	V^b	S^c	D^a	V^b	D^a	V^b	D^a	V^b	S^c
FPAE-1	83.1	3.95	0.218	126.6	1.68	0.010	1.78	0.020	1.11	0.015	41.4
FPAE-2	81.4	3.12	0.138	38.2	1.76	0.014	1.92	0.044	1.08	0.024	68.3
FPAE-3	156.8	2.60	0.345	253.4	1.76	0.020	2.14	0.088	1.84	0.051	142.8
FPAE-4	19.6	3.65	0.016	3.7	1.79	0.004	1.64	0.008	0.96	0.006	16.2
FPAE-5	35.5	4.22	0.059	18.7	1.81	0.006	1.82	0.016	1.47	0.011	31.2

[a]*D*, pore diameter (nm); [b]*V* – pore volume ($cm^3\ g^{-1}$); [c]*S* – pore surface area ($m^2\ g^{-1}$).

flexible hexafluoroisopropylidene groups between the rigid phenyl rings in the polymer backbone (FPAE-5) also led to the formation of nonporous materials. However, polymers FPAE-1, FPAE-2 and FPAE-3 without any additional flexible connectors (with the exception of two 2 single ether linkages) show much higher BET surface areas (Table). Moreover, the comparison of resorcinol-containing polymers FPAE-2 and FPAE-3 reveals that introduction of perfluorobiphenyl units is an effective tool for increasing the surface area. The BJH analysis for prepared polymers shows similar results to those of BET studies.

The initial part of the adsorption isotherm corresponds to the adsorption in the micropores for all the polymers studied. Therefore, the micropore size, micropore volume and surface area were calculated by applying the SF method with the cylindrical pore model as well as using the DA and DR models (Table). Thus, as an example, the mesopore size distribution curves calculated from the adsorption branches of the isotherms by the BJH method for FPAE-1 and FPAE-3 were shown in Fig. 4a, whereas Fig. 4b and 4c show the micropore size distribution for FPAE-1 as calculated by the SF and DA models respectively.

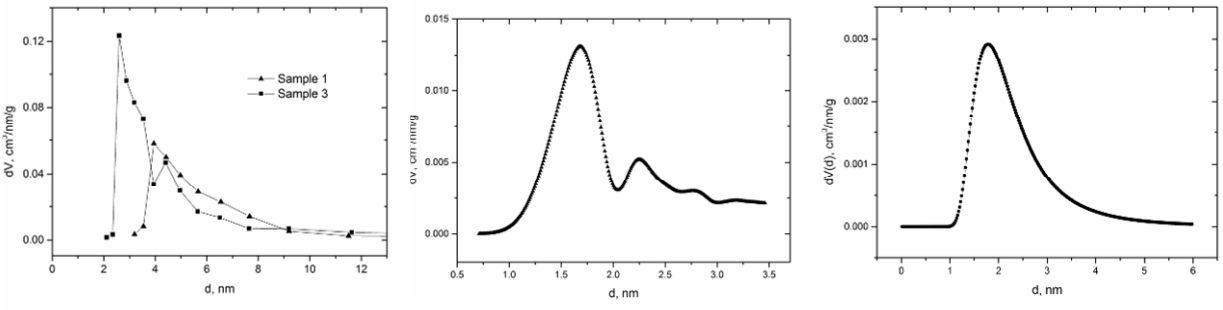


Figure 4. (a) Mesopore size distribution (BJH method) for FPAE-1 (-▲-) and FPAE-3 (-■-); (b, c) micropore size distribution for FPAE-1 as calculated by the SF (b) and DA (c) models.

As summarized in Table, BET surface areas of the synthesized polymers as well as pore size can be changed by using the fluorine-containing monomers. Thus, such polymers, namely film-forming FPAE-3, FPAE-4 and FPAE-5, may have prospects for membrane preparation with controlled permeability and selectivity. Furthermore, and more significantly, the polymer chain design of the obtained FPAEs (the presence of reactive fluorine atoms) enables further chemical modifications through, for example, cross-linking reactions using OH-containing compounds. Thus, it was shown that cross-linking of linear fluorinated polymers by bis-catechol **4** is an efficient way to increase their surface area (up to 1735 $m^2 g^{-1}$) [14].

Thus, the obtained polymers have good prospects for the use as gas separation materials with controlled permeability and selectivity as well as for potential applications in materials science such as gas storage. The presence of highly fluorinated units in the obtained fluorinated polyethers offers interesting opportunities for further functionalization of such polymers (creation of cross-linked materials for a gas storage area).

1. Mater.Today, 7 (2004), 40-46.
2. Mat. Chem. Phys. 183 (2016) 279-287.
3. Macromolecules 41 (2008) 9656-9662.
4. Chem. Comm. (2004), 230-231.
5. J. Fluorine Chem. 195(2017). 1–12.
6. J. Am. Chem. Soc. 60 (1938) 309-319.
7. J. Am. Chem. Soc. 62 (1940) 1723-1732.
8. M.M. Dubinin, Porous structure of carbon and adsorption property of active carbon. In: P.L. Walker (Ed.), Chemistry and physics of carbon, Mercel Dekker, New York, 1966, pp. 51-120.
9. Russ. Chem. Bull. 20 (1971) 3-7.
10. J. Am. Chem. Soc. 73 (1951) 373-380.
11. AIChE J. 37 (1991) 429-436.
12. S.J. Gregg, K.S.W. Sing, Adsorption, surface area and porosity, Academic Press, New York, 1982.
13. High Energ. Chem. 50 (2016) 287-291.
14. Polymer 54 (2013) 5358-5362.

ОДЕРЖАННЯ ТА ЗАСТОСУВАННЯ ОЛІГОЕТЕРУРЕТАНЕПОКСИДІВ ЯК МОДИФІКАТОРІВ ЕПОКСИДНИХ СМОЛ ДЛЯ АДГЕЗИВІВ РІЗНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ

В.Ф. Матюшов, О.Л. Толстов, Є.В. Лебедєв

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
Харківське шосе, 48, 02160, Київ, Україна
tolstov@nas.gov.ua

Клейові композиції на основі епоксидних смол промислового значення мають високу практичну цінність та досі є об'єктом пошукових досліджень та інтенсивного вивчення. Адгезивні композиції з високою перспективою практичного застосування є сумішами промислових епоксидних смол (ЕС) з олігоетеруретанепоксидами (ОУЕ). На даний час відомі суміші ЕС/ОУЕ є несумісними або частково сумісними, мають дуже високу в'язкість та низьку адгезію, що обмежує можливості їхнього використання.

В даній роботі було запропоновано використання ОУЕ модифікаторів епоксидного клею на основі діанової смоли ЕП-828 та, як твердника, діетилентриаміна взятих в еквівалентній кількості. Були досліджені ОУЕ, синтезовані на основі олігооксипропіленгліколю (ООПГ з молекулярною масою $M_в$ в межах від 1000 до 4000 Да), ізофорондіізоціанату (ІФДІ) та гліцидолу (ГЛ). Модифікатори одержували адуктовим (ОУЕ^А) або форполімерним (ОУЕ^Ф) методами за мольного співвідношення компонентів ООПГ:ІФДІ:ГЛ=1:2:2. При синтезі ОУЕ^Ф на першій стадії одержували форполімер з ООПГ та ІФДІ, який далі обробляли епоксидуючим реагентом (ГЛ). При синтезі ОУЕ^А на першій стадії синтезували біфункціональний адукт ІФДІ-ГЛ, якій далі приєднували до ООПГ за рахунок взаємодії між –ОН та –NCO групами.

Синтезовані модифікатори вводили в епоксидну смолу у визначеній кількості (Табл. 1), після чого до суміші додавали ДЕТА та проводили твердіння.

В'язкість по Хепплеру модифікаторів та модифікованих епоксидних композицій вимірювали при 25^{o}С. Адгезію на зсув визначали відповідно до ДСТУ EN 26922:2005. Теплофізичні характеристики систем визначали на приладі TA Instruments DSC Q2000. Кінетику конверсії епоксидних груп в немодифікованій та модифікованій епоксидній композиції досліджували методом ІЧ-спектроскопії. Особливості формування гетерогенної структури епоксидних клейових композицій спостерігали оптичним методом по змінам прозорості плівкових матеріалів у видимій області спектру при λ = 550 нм.

Широкі перспективи використання ОУЕ на основі ІФДІ в першу чергу пов'язані з їх низькою в'язкістю у порівнянні з модифікаторами на основі інших діізоціанатів та полімерними модифікаторами, як наслідок просторової будови уретанових блоків олігомерів, які не здатні до кристалізації (доменоутворення). Встановлено, що для всіх синтезованих ОУЕ характерна висока сумісність з епоксидними смолами у широкому діапазоні концентрацій та стабільність отриманих сумішей протягом тривалого часу.

З метою опрацювання технологічних властивостей слід простежити в'язкість олігомерних модифікаторів та модифікованих епоксидних смол. В'язкість η вихідної ЕП-828

Табл. 1

Склад та адгезийні властивості модифікованих епоксидних смол

Композиція	Модифікатор		Адгезія, МПа	
	тип	вміст, мас.%	твердіння при 20 ^{o}С	твердіння при 100 ^{o}С
сталь СТ-3				
1	-	0	5,6	5,3
2	ОУЕ^Ф-2000	5	3,2	10,4
3	ОУЕ^Ф-2000	15	9,7	-
4	ОУЕ^Ф-2000	30	20,0	-
5	ОУЕ^Ф-2000	50	14,5	23,3
6	ОУЕ^Ф-2000	70	5,3	-
7	ОУЕ^Ф-2000	100	1,3	-
8	ОУЕ^А-3500	15	16,5	13,5
9	ОУЕ^А-3500	30	9,8	16,2
10	ОУЕ^А-4000	15	15,7	12,6
11	ОУЕ^А-4000	30	4,8	10,0
скло (тип Е)				
12	-	0		18,4
13	ОУЕ^Ф-2000	15	26,2	28,6
14	ОУЕ^А-4000	15	32,0	50,0

дорівнює 13,6 Па·с, тоді як η для ОУЕ^{Ф}-2000 та ОУЕ^{А}-2000 складають 31,9 та 27,3 Па·с, відповідно. Іншими словами адуктовий метод синтезу дозволяє одержати модифікатор з меншою (на 15 %) в'язкістю. Суттєвого зниження в'язкості також можна досягти, використовуючи ООПГ з більшою $M_в$ за рахунок меншої концентрації уретанових груп в кінцевому олігомері (для ОУЕ^{А}-4000 показник η дорівнює лише 13,0 Па·с).

Проведені експериментальні дослідження дозволили встановити оптимальний вміст модифікатора в клейовій композиції, що становить 15 %. Епоксидні композиції складу ЕС:ОУЕ = 85:15 (мас.), що мають перспективи практичного застосування, в залежності від будови модифікатора мають такі характеристики:

Модифікатор	-	ОУЕ^{Ф}-2000	ОУЕ^{А}-2000	ОУЕ^{А}-3500	ОУЕ^{А}-4000
η, Па·с	13,6	15,3	15,0	14,7	13,6

Суміші епоксидної смоли та олігомерних модифікаторів є стабільними та зберігають прозорість при тривалому зберіганні. Тверднення модифікованих композицій проводили за двома режимами:

(1) тверднення протягом 7 діб при 20 °С *або*

(2) тверднення протягом 1 доби при 20 °С та 5 год при 100 °С.

Слід зазначити, що при витримуванні при 20 °С протягом 3 год композиції втрачають прозорість та набувають гетерогенної будови. Характер зміни оптичних характеристик плівкових систем на прикладі немодифікованої та модифікованої композиції продемонстровано на рис. 1. Видно, що прозорість немодифікованої епоксидної смоли зберігається протягом всього часу тверднення, тоді як введення олігомерного модифікатору ініціює процеси фазового поділу на початковій стадії тверднення (протягом 3 год від початку реакції зшивання).

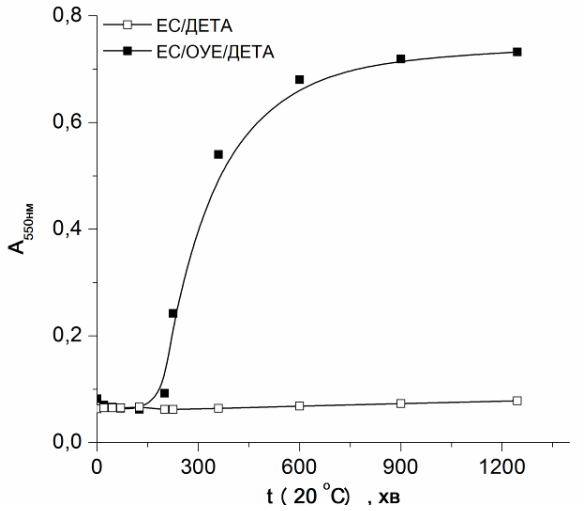


Рис. 1. Вплив часу тверднення епоксидних композицій на їх прозорість при 550 нм.

Дослідження конверсії епоксидних груп з часом реакції тверднення при 20 °С проводили по змінюванню інтегральної інтенсивності смуги поглинання оксиранових циклів при 916 см$^{-1}$ (рис. 2). Для немодифікованої композиції спостерігається лінійний характер зменшення вмісту епоксидних груп, конверсія яких за 7 діб складає близько 60 % (рис.2а). Натомість для композиції, що містить модифікатор, ступінь перетворення епоксидних груп помітно знижується через 1 добу від початку тверднення та сягає близько 50 % через 7 діб (рис. 2б). Найбільш вірогідною причиною такої поведінки модифікованої композиції є суттєве збільшення в'язкості з часом реакції тверднення внаслідок збільшення ступеня мікрофазового поділу. Як буде продемонстровано нижче, микрофазовий поділ суттєво впливає на адгезій ні характеристики модифікованих епоксидних композицій.

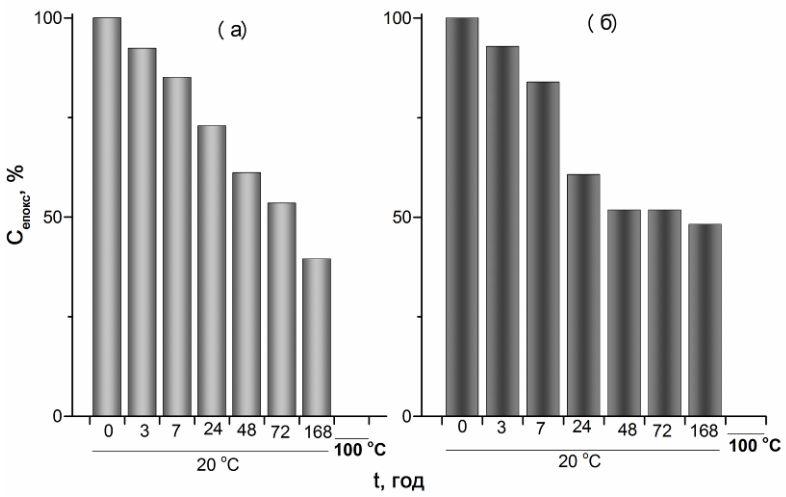


Рис. 2. Залежність концентрації епоксидних груп в немодифікованій (а) та модифікованій (б) епоксидній композиції від часу реакції тверднення.

Експериментальні показники адгезійної міцності на зсув для клейових епоксидних композицій з різним співвідношенням компонентів та з різними за будовою модифікаторами, одержані за двома режимами тверднення відображені в табл.1. Як видно з наведених даних, модифікування за різних умов тверднення дозволяє змінювати в широких межах адгезійні характеристики епоксидних композицій до субстратів різної природи. Найбільшу практичну значимість мають модифікатори на основі високомолекулярних ООПГ, оскільки вони дозволяють отримувати епоксидні композиції з меншою в'язкістю та високою міцністю клейових з'єднань.

Аналіз ДСК термограм (рис.3) свідчить, що епоксидна матриця та модифікатор утворюють окремі фази, які мають власні температури склування ($T_{ск}$ епоксидної матриці становить +100…+110 °С; $T_{ск}$ олігоетерних фрагментів ОУЕ знаходиться в діапазоні −55…−78°С, в залежності від молекулярної маси ООПГ).

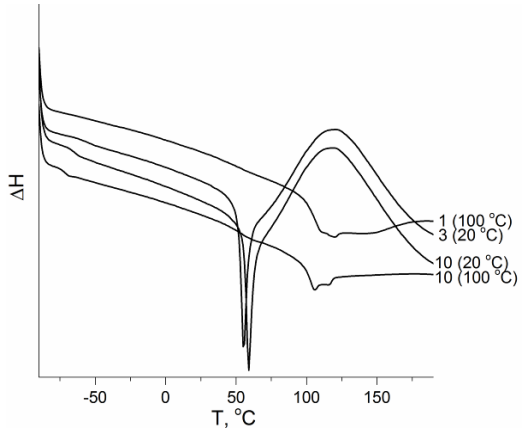


Рис. 3. ДСК термограми епоксидних композицій, одержаних за різних умов.

Ступінь завершеності реакції тверднення суттєво не впливає на показники адгезійної міцності, основний влив на адгезію мають процеси мікрофазового поділу, що забезпечують формування гетерогенних (на рівні мікрометрів) систем та високу енергію взаємодії з поверхнею субстрату.

В результаті виконання роботи розроблено низку олігоуретанепоксидних модифікаторів промислових епоксидних смол та апробовано способи їх застосування для регулювання властивостей клейових епоксидних композицій.

Встановлено, що в'язкість модифікаторів залежить від методу їхнього синтезу. Показано, що введення модифікатора незначною мірою впливає на технологічні властивості композицій, при чому для окремих зразків може бути на рівні вихідної епоксидної смоли. Модифіковані композиції характеризуються підвищеною стабільністю при зберіганні протягом тривалого часу, але в процесі тверднення відбувається мікрофазовий поділ, що приводить до зменшення прозорості композицій та суттєвого підвищення адгезійних властивостей, зокрема міцність з'єднання сталевих поверхонь сягає 20-23 МПа, а скляних – 50 МПа. Варіюванням вмісту модифікатора та умов тверднення можна регулювати адгезійні характеристики клейових композицій.

Робота виконана за фінансової підтримки цільової програми наукових досліджень НАН України "Нові функціональні речовини і матеріали хімічного виробництва" (договір №14-18).

ТЕРМОЧУТЛИВІ КОМПОЗИТНІ ГІДРОГЕЛІ НА ОСНОВІ ПОЛІВІНІЛОВОГО СПИРТУ, ПОЛІ(2-ЕТИЛОКСАЗОЛІНУ) ТА НАНОВОЛОКОН СРІБЛА

О.В. Зінченко, О.Л. Толстов, В.Д. Єжова, Н.В. Бабкіна, Є.В. Лебедєв

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
Харківське шосе, 48, 02160, Київ, Україна
tolstov@nas.gov.ua

Полімери та полімерні матеріали, чутливі до зовнішніх дій, інтенсивно вивчаються протягом останнього часу завдяки широким можливостям їхнього застосування, зокрема як сенсорних матеріалів, носіїв лікарських засобів, поверхонь, що змінюють власні характеристики, інших високотехнологічних матеріалів [1]. Термочутливі полімерні гідрогелі можна використовувати як сенсори температури в приладах спеціального призначення, а виготовлення таких матеріалів на основі біосумісних полімерів дозволяє застосувати їх в медицині та фармацевтиці. Введенням інших структурних модифікаторів та біологічно активних компонентів можна регулювати механічні властивості таких матеріалів, їх біологічну активність та інші корисні властивості.

В представленій роботі було одержано полімерні гідрогелі на основі високогідрофільних та біосумісних полімерів – полівінілового спирту (ПВС) і полі(2-етилоксазоліну) (ПЕОЗ). Для надання композиту протимікробних властивостей та для покращення механічних властивостей в матрицю додавали нановолокна срібла (AgNW), попередньо одержані сольвотермальним методом за методикою, описаною в роботі [1]. Як структуроутворюючий агент з високою реакційною здатністю до гідроксильних груп ПВС використовували діальдегід глутараль (ГА).

Попередньо одержану очищену дисперсію AgNW в необхідній кількості вводили в суміш розчинів ПВС та ПЕОЗ та інтенсивно змішували для рівномірного розподілу наноструктур в об'ємі. Формування просторово зшитої структури матриці проводили додаванням ГА, вміст якого є показником ступеня зшивки гідрогеля, за наявності каталізатора H^+ (рис.1).

Даним способом отримували плівки гідрогелів товщиною близько 2 мм. Вміст структуруючих та функціональних домішок зазначено в табл. 1. Сорбційні властивості (рівноважний ступінь набухання) гідрогелів за різних температур вивчали після їх висушування до постійної ваги при температурі 50 °С при використанні H_2O як сорбату. Динамічний механічний аналіз гідрогелів проводили на приладі DMA Q800 в діапазоні температур від 22 до 90 °С.

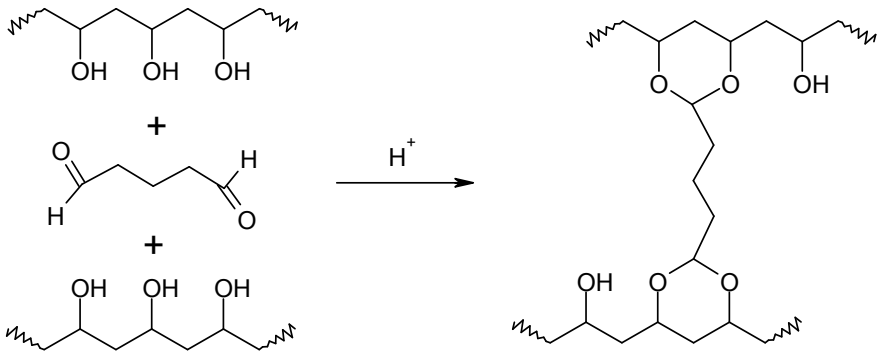


Рис. 1. Схема утворення просторової структури композитного гідрогелю.

Табл. 1

Сорбційні характеристики термочутливих гідрогелів

Зразок	Склад, мас.%			Сорбційні характеристики			ДМА
	ГА	ПЕОЗ	AgNW	$\chi_{макс}$, %	$T_{дег}$, °С	$\Delta\chi$[1], %(відн.)	T_α, С
1	10	0	0	63	-	7	58
2	10	5	0	78	-	36	-
3	10	10	0	105	66	42	-
4	5	5	0	151	69	54	61/74
5	5	5	0,5	253	67	50	54,5
6	5	5	1	260	67	54	-

[1] зміна ступеня набухання при температурі дегідратації (див. рис.2).

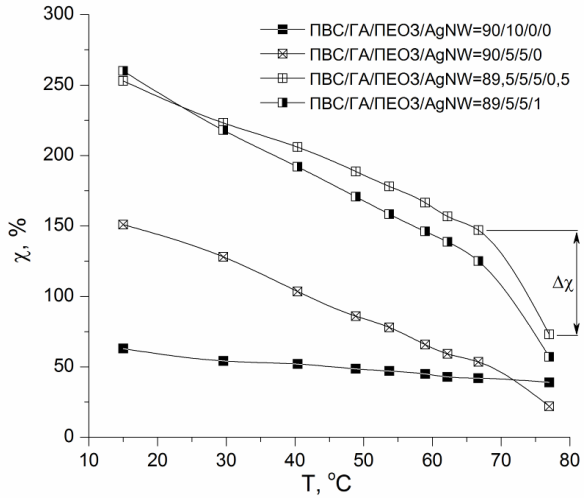


Рис. 2. Залежність рівноважного ступеня набухання гідрогелів від температури.

Всі одержані гідрогелі характеризуються рівноважною сорбційною ємністю (ступенем набухання) межах 60-260 %, який залежить від ступеня зшивання та вмісту функціональних домішок (табл.1, рис.2). Збільшення у 2 рази ступеня зшивання гідрогелю призводить до значного зменшення сорбційної ємності високогідрофільного матеріалу. Слід зазначити, що нановолокна срібла мають дестабілізуючий вплив на структуру композитного гідрогелю. Оскільки при рівному вмісті ПЕОЗ та однаковому ступеню зшивки (5 %) введення в систему AgNW призводить до значного підвищення показника χ, можна вважати, що нановолокна срібла здатні частково руйнувати щільну сітку водневих (Н-) зв'язків між високополярними полімерними складовими матриці. Стабілізуюча активність ПВС по відношенню до металевих наноструктур за рахунок наявності полярних ОН-груп є значно більшою, ніж у ПЕОЗ, що має частково ізольовані амідні групи, тому можна вважати взаємодію між вільними ОН-групами матриці та поверхнею AgNW основним фактором, що спричиняє зменшення рівня взаємодії між ПВС та ПЕОЗ (енергія взаємодії між амідними групами ПЕОЗ та ацетальними групами зшитого ПВС є значно нижчою).

Зі зростанням температури сорбційна ємність гідрогелів лінійно знижується до температури 65 °С, після чого спостерігається стрімке падіння χ, відносний відсоток якого, в залежності від складу системи, дорівнює 36-54 %. Даний ефекти пояснюється наявністю в складі композитних гідрогелів функціональної домішки ПЕОЗ. Полі(2-етилоксазолін) є високогідрофільним полімером та добре розчиняється у воді, утворюючи з молекулами розчинника об'ємні сольватні структури полімер-розчинник. При зростанні температури до 62-78 °С (залежить від молекулярної маси полімеру, його взаємодії з іншими компонентами системи), що є нижньою критичною температурою розчину, відбувається дегідратація набухлих глобул ПЕОЗ та їхня компактизація в щільні клубки макромолекул. В складі композитного гідрогелю підвищення температури до 65-70 °С спричиняє перехід фазової будови матриці від однофазної типу напівВПС, в якій ОН-групи зшитого ПВС за допомогою Н-зв'язків взаємодіють з функціональними групами ПЕОЗ, до фазорозділеної напівВПС, в якій ПЕОЗ виділяється в окрему фазу, а взаємодія між ПВС та ПЕОЗ відбувається лише на межі поділу фаз за тим самим механізмом (рис. 3).

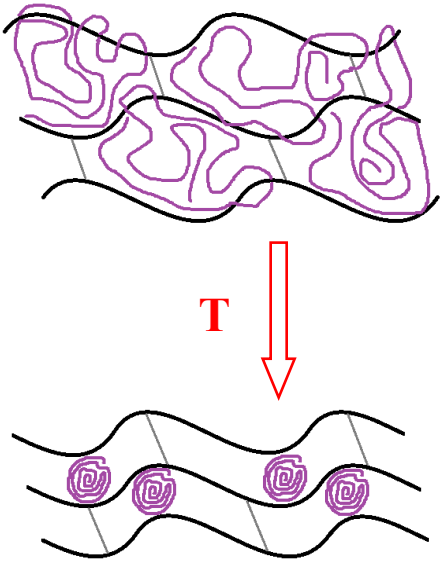


Рис. 3. Схематичне відображення фазового переходу в композитних гідрогелях після досягнення верхньої критичної температури розчину.

Проведено дослідження одержаних композитних гідрогелів методом динамічної механічної спектроскопії. На рис. 4 наведена залежність тангенсу кута механічних втрат tg δ від температури для зразків гідрогелів в рівноважному стані набухання. З даних релаксаційної поведінки видно, що зшитий ПВС, не здатний до кристалізації, має відносно вузький пик температури склування $T_{ск}$ (α-релаксація) за температури ~58 °С. Композитна матриця ПВС-ПЕОЗ, в свою чергу, має широкий пік α-релаксації, який є суперпозицією $T_{ск}$ ПВС (близько 61 °С) та фазового переходу високосольватованих глобул ПЕОЗ в компактизований стан (~74 °С). Введення AgNW зміцнює структуру матриці за рахунок взаємодії з її функціональними групами, що видно по суттєвому зростанню tg δ, але при цьому спостерігається зсув $T_{ск}$ в область низьких температур як результат меншої щільності зшивки матриці та дестабілізації водневих зв'язків.

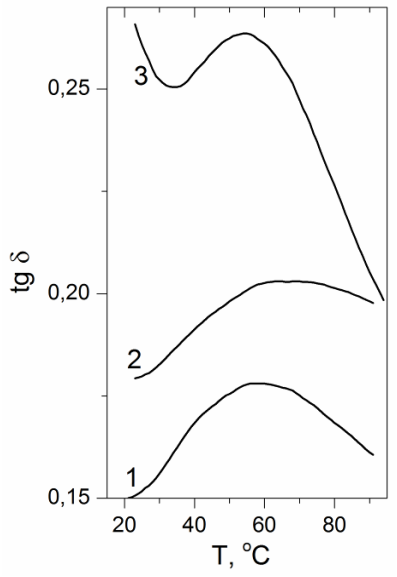


Рис. 4. Температурна залежність tg δ для гідрогелів (мас.%): ПВС/ГА = 90/10 (*1*), ПВС/ГА/ПЕОЗ = 90/5/5 (*2*) та ПВС/ГА/ПЕОЗ/AgNW = 89,5/5/5/0,5 (*3*).

В результаті проведених досліджень були одержані нові термочутливі композитні гідрогелі зі структурою напівВПС на основі полівінілового спирту, полі(2-етилоксазоліну) та нановолокон срібла. Сорбційна ємність одержаних гідрогелів, в залежності від їхньої будови, може сягати 260 %. Наявність термочутливого компоненту забезпечує прояв чітко вираженої фазової трансформації (дегідратації) композитної матриці при температурі 66-69 °С. Введення нановолокон срібла змінює характер міжкомпонентної взаємодії в системі, послаблюючи сітку полімер-полімерних водневих зв'язків. Анізометричний металевий наповнювач також має й армуючий влив на композитні гідрогелі в цілому.

1. Wei M., Gao Y., Lia X., Serpe M.J. Stimuli-responsive polymers and their applications // Polym. Chem. 8 (2017) 127-143.
2. Xue Q., Yao W., Liu J., Tian Q., Liu L., Li M., Lu Q., Peng R., Wu W. Facile synthesis of silver naniwires with different aspect ratios and used as high-performance flexible transparent electrodes // Nanoscale Res. Lett. 12 (2017) 480 (1-12).

ВЛИЯНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ВОЛОКОН НА АБРАЗИВНУЮ ИЗНОСОСТОЙКОСТЬ ОРГАНОПЛАСТИКОВ

А.И. Буря, А.-М.В. Томина, В.И. Теренин

Днепровский государственный технический университет
ул. Днепростроевская 2, 51918, Кам'янское, Украина
ol.burya@gmail.com

В последние годы прогресс в различных областях промышленности: машиностроении, сельском хозяйстве, текстильной и др. связан главным образом с полимерными композиционными материалами (ПКМ) [1], поскольку их применение взамен традиционных материалов (цветных металлов, стали, баббита, бронзы и др.) дает возможность «бесстружечной» обработки (литье, прессование, экструзия) с получением изделий любой формы, что ведет к снижению производственных затрат [2], увеличению их рабочего ресурса, повышению их надежности в эксплуатации (85-90% металлических деталей выходят из строя по причине износа, при этом выводя из строя весь механизм конструкции, что ведет к значительным экономическим потерям), снижению массы, затрат при ремонте и эксплуатации [3,4].

Одним из важных элементом структуры ПКМ являются наполнители, имеющие различные функции: формирование комплекса механических, теплофизических, анти- и фрикционных свойств и т.п. [5], в частности органические волокна (ОВ), обладающие высокой механической прочностью на разрыв, эластичностью, быстрым восстановлением и малыми остаточными деформациями после снятия нагрузки, устойчивостью к многократным нагрузкам и стойкостью к агрессивным средам [6].

ПКМ содержащие ОВ – органопластики (ОП) характеризуются работой при повышенных температурах, стойкостью к динамическим нагрузкам, эрозионным повреждениям и агрессивным средам [7].

Выходя из выше сказанного, актуальной задачей современного материаловедения, является разработка и создание новых органопластиков с повышенными трибологическими и прочностными характеристиками.

Известно, что большое влияние на свойства ПКМ оказывает матрица, поэтому в качестве связующего использовали ароматический полиамид фенилон С – 1, превосходящий по теплостойкости и комплексу физико-механических характеристик большинство пластмасс. Фенилон С – 1 (ТУ 6-05-221-101-71) — тонкодисперсный порошок розового цвета с насыпной плотностью 0,2—0,3 г/см^3, который предназначается для изготовления изделий методом прямого прессования. В качестве наполнителей выступали два органических волокна: полисульфонамидное (Танлон Т700) и лола, производитель соответственно Китай и Россия.

Приготовление композиций на основе фенилона С–1 содержащих 5 – 20% мм волокна Танлон Т700 и лола, осуществлялось методом сухого смешивания в аппарате с вращающимся электромагнитным полем (0,12 Тл) с помощью ферромагнитных частиц, впоследствии извлекаемых методом магнитной сепарации.

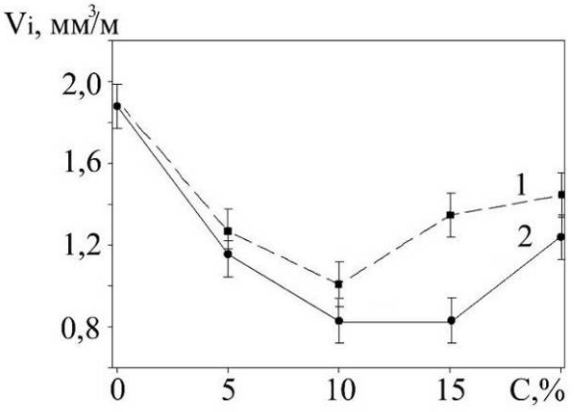
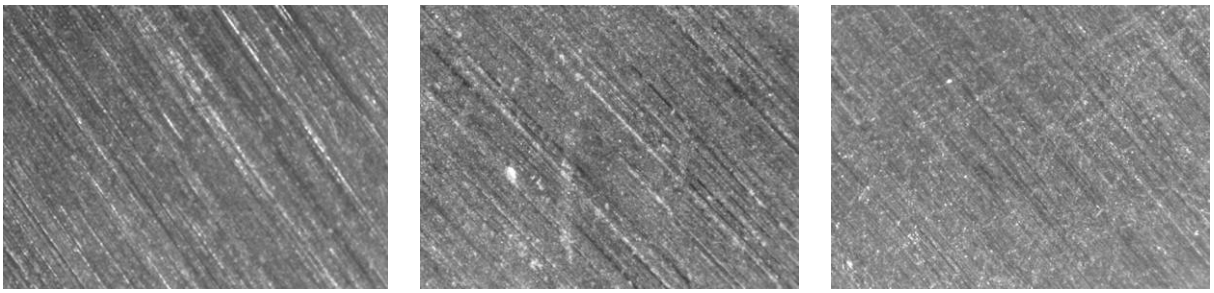


Рисунок 1. Влияние органического волокна полисульфонамида (1) и лола (2) на абразивную износостойкость органопластиков.

Испытания материалов на абразивный износ неподвижно закрепленными абразивными частицами (дисперсность шкурки 40—60 мкм) проводили согласно ГОСТ 11012-69 на испытательной машине Hecker [8]. Плотность образцов определяли аддитивным и гидростатическим методом согласно ГОСТ 15139-69. Исследование поверхности трение осуществили с помощью USB Digital Microscope.

Анализируя результаты исследований, представленных на рис.1, видно, что введение наполнителя в матрицу, повышает его абразивную износостойкость на 22 – 42% для Танлона Т700 и на 34 – 56% для лолы соответственно, о чем свидетельствует также уменьшение борозд истирания рис.2.

Максимальное снижение износа, наблюдается для ОП содержащего 5 – 10 масс. % Танлона, при дальнейшем увеличении доли наполнителя наблюдается его увеличение. Данное изменение исследованных трибологических свойств объясняется тем, что при армировании



а б в

Рисунок 2. Поверхности трения исходного полимера (а) и органопластиков на его основе, содержащих 10 масс. % Танлона Т700 (б) и 15 масс. % лолы (в) (ув. 180).

фенилона органическими волокнами происходят два конкурирующих процесса: упорядочение макромолекул связующего на границе раздела «матрица – волокно» и разрыхление. Подтверждением сказанного с одной стороороны служит тот факт, микротвердость на границе «матрица – волокно», имеет максимальное значение при содержание наполнителя 10 масс.%, при дальнейшем увеличении последнего уменьшается рис.3., с другой стороны тем что расчетная плотность ОП при содержании волокна 5 – 10 масс.% ниже чем эксперементальная (гидростатическая), а в дальнейшем при 15 – 20 масс.% выше за эксперементальную рис.4а.

Что касается волокна лола, лучшими трибологическими свойствами характеризуются ОП содержащие 5 – 15 масс. %, при увеличении степени наполнения до 20 масс. % происходит резкое увеличение абразивной износостойкости, объяснимое возрастанием дефективности материала за счет доминирующего разрыхления на границе «матрица – волокно» рис.3, что сопоставимо с тем, что гидростатическая плотность ОП при содержании волокна 5 – 15 масс.% выше чем расчетная, а в дальнейшем 20 масс.% ниже рис.4б.

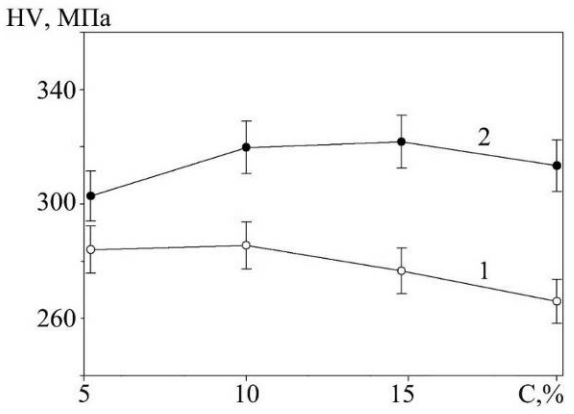
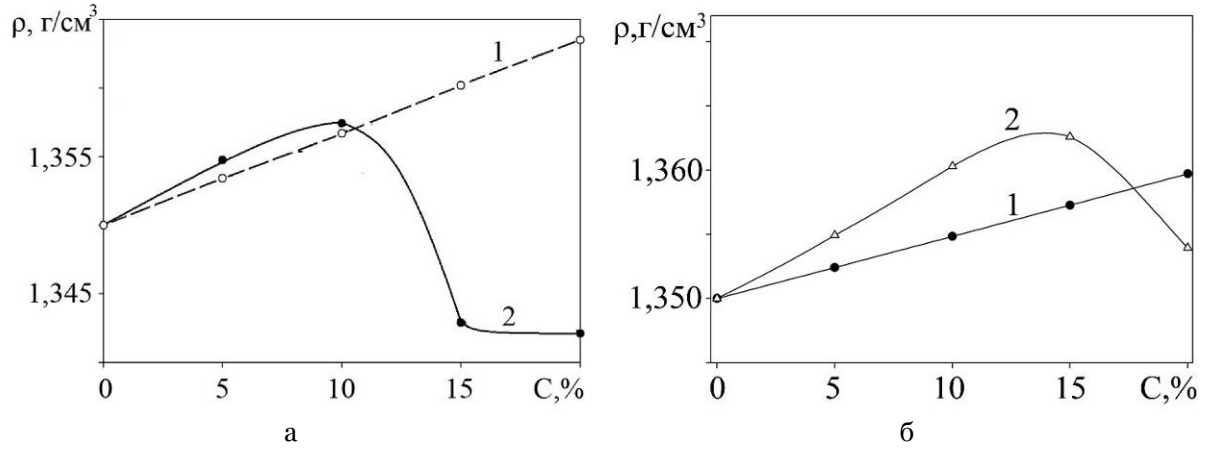


Рисунок 3. Значение микротвердости на границе «полимер – волокно» органопластиков, содержащих: полисульфонамидное (1) и лола (2) волокно.

Анализ результатов трибологических свойств разработанных органопластиков, свидетельствует что использование органических волокон – Танлон Т700 и лола, в качестве наполнителя является перспективным путем повышения абразивной износостойкости исходного полимера: на 22 – 42% и 34 – 56% при армировании Танлоном Т700 и лола соответственно, то позволяет говорить о повышении долговечности деталей из разработанных ОП в узлах трения.



а б

Рисунок 4. Расчетная (1) и гидростатическая (2) плотность органопластиков, содержащих волокно Танлон Т700 (а) и лола (б).

1. Самоармированные полимерные композиты – классификация, получение, механические свойства и применение (обзор) / Д.В. Севастьянов, М.С. Дориомедов, М.И. Дасковский [и др.] // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. – 2017. – Т.52, №4. – 12 с.
2. Каблов Е. Композиты: завтра и сегодня / Евгений Каблов // Металлы Евразии. – 2015. – №1. – С. 36 – 39.
3. Разработка новых органопластиков на основе пентапласта / А.И. Буря, Н.Т. Арламова, А.С. Бедин, Е.В. Мамченко // Композитные материалы: междунар. науч.-техн. сб./ Украинская технолог. акад., Днепродзерж. гос. техн. ун-т; ред. А. И. Буря. – Д.: Федорченко О.О., 2016. – Т.9, № 2. – С. 58 – 62.
4. Деркач А.Д. Исследование свойств силикатно-фуллереновых смазочных композиций / А.Д. Деркач, А.И. Буря, В.Я. Мищенко // Наноструктурные материалы: – II междунар. науч. конф., 19-22 окт. 2010 г.: тезисы докл. – К., 2010. – С. 472.
5. Современные композиционные материалы на основе полимерной матрицы / Ершова О.В., Ивановский С.К., Чупрова Л.В. [и др.] / Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2015. – № 4. – С. 14 – 18.
6. Пахомов П.М. Полимерные волокна прочнее стали / П.М. Пахомов // Химия и жизнь. – 2002. – №6. – С. 10 – 13.
7. Готлиб, Б.М. Технология автоматизированного машиностроения: учеб. пособие: в 2 т. / Б.М. Голиб, А.А. Вакалюк, М.Б. Готлиб. – Екатеринбург: УрГУПС, 2012. Т.1.: Основы традиционной технологии машиностроения. – 307 с.
8. Буря А.И. Исследование влияния волокнистого гибридного наполнителя на абразивную износостойкость композитов / А.И. Буря, О.А. Набережная // Полимерные композиты и трибология (ПОЛИКОМТРИБ-2017): материалы Международной научно-технической конф. (Гомель, Беларусь, 27 – 30 июня, 2017). – Гомель: ИММС НАНБ, 2017. – С. 21.

БІОЛОГІЧНО АКТИВНІ ПОЛІМЕРНІ КОМПОЗИТИ ЯК СТИМУЛЯТОРИ РОСТУ РОСЛИН

Т.В. Травінська[1], О.М. Брикова[1], Л.О. Білявська[2], Л.П. Робота[1], Ю.В. Савельєв[1]

[1]Інститут хімії високомолекулярних сполук НАНУ
travinskaya-tamara@rambler.ru
[2]Інститут мікробіології і вірусології ім. Д.К. Заболотного НАНУ

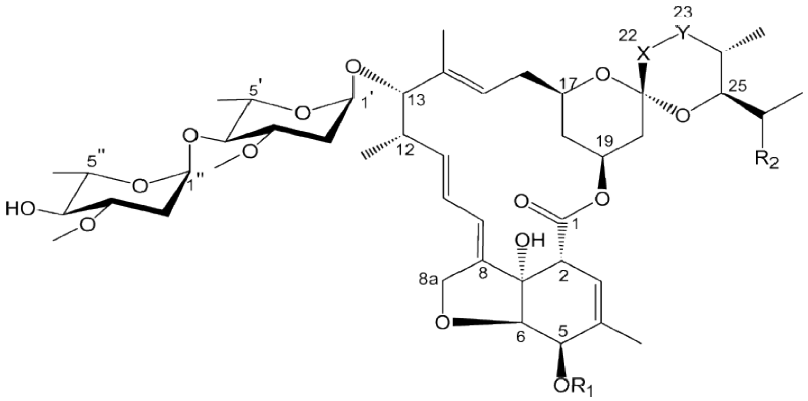
Термін "біологічна активність" охоплює широке коло явищ. З хімічної точки зору до біологічно активних речовин (БАР) відносяться ті, які впливають на біологічні системи, регулюючи їх життєдіяльність. Мінімальні дози і концентрації БАР можуть надавати живим організмам стимулюючу дію. В даний час відомо велика кількість таких речовин, в тому числі ефективних стимуляторів росту і розвитку цінних ознак у рослин. При використанні БАР велика увага приділяється екологічним аспектам, зокрема, біодергадації речовини після застосування. Це питання може бути вирішено при використанні БАР у вигляді хімічних сполук з певним носієм або модифікатором, в якості яких використовуються полімери [1].

Полімерні системи, що містять зв'язані з ланцюгом гидролітичним лабільним зв'язком БАР і поступово руйнуються в умовах функціонування системи, знаходять застосування в якості регуляторів росту і розвитку рослин (фітоактивні полімери) в рослинництві. Для надання полімерам оптимальних властивостей в них вводяться речовини, що надають всій системі здатність до біодеградації, зокрема, полісахариди [2].

В даній роботі такий підхід реалізовано шляхом синтезу та дослідження властивостей ряду іономерних поліуретанів різних складів з хімічно зв'язаними природно відновлювальними складниками рослинного (рицинова олія) та біотехнологічного походження (ксантан) та створенням біологічно активних полімерних композитів (БАПК) фізичним та хімічним модифікуванням цих іономерних поліуретанів біопрепаратом «Аверком нова». Досліджено властивості та біологічна активність створених лабораторних зразків полімерних композитів щодо впливу на ростові процеси сільськогосподарських культур.

Серед біологічних антипаразитарних засобів найбільш ефективними є препарати на основі авермектинів, Вони продукуються ґрунтовими мікроорганізмами - представникам роду *Streptomyces*. Науковцями Інституту мікробіології і вірусології ім. Д.К.Заболотного НАН України селекціоновано вітчизняний високоефективний продуцент авермектину - *Streptomyces avermitilis IMB Ac-5015,* на основі якого розроблено біопрепарат «Аверком нова» (АН) з антипаразатарною, рістрегулюючою та адаптогенною активністю [3].

Структурна формула антибіотика, який продукується *S.avermitilis* IMB Ac-5015:



	R1	R2	X-Y
Avermectin A1a	CH_3	C_2H_5	CH=CH
A1b	CH_3	CH_3	CH=CH
A2a	CH_3	C_2H_5	CH_2-CH(OH)
A2b	CH_3	CH_3	CH_2-CH(OH)
B1a	H	C_2H_5	CH=CH
B1b	H	CH_3	CH=CH
B2a	H	C_2H_5	CH_2-CH(OH)
B2b	H	CH_3	CH_2-CH(OH)

Водні дисперсії ксантанвмісних іономірних поліуретанів (ІПУ/Кс) отримували реакцією ізоціанатного прекурсору на основі поліоксітетраметіленгліколю, ММ1000 (ПОТМГ) і гексаметілендіізоціанату (ГМДІ) з діметілолпропіоновой кислотою (ДМПК) в якості носія іонних центрів. Ксантан, $(C_{35}H_{49}O_{29})_n$, ММ 2000000 - 50000000, вводили в прекурсор у вигляді сухого порошку (2%; 20% від сухого залішку). Нейтралізацію карбоксильних груп фрагментів ДМПК жорстких блоків отриманого ІПУ/Кс здійснювали за допомогою триетиламіну (ТЕА). Далі проводили одночасне подовження і диспергування водою з подальшим видаленням ацетону. Методом звернення фаз отримані плівкоутворюючи опалесцентні дисперсії.

Олієвмісний іономірний поліуретан на основі рицинової олії (ІПУ/РО) у вигляді водної дисперсії отримано реакцією ізоціанатного прекурсора на основі суміші ПОТМГ-1000 та рицинової олії (РО), (де рицинова олія додається в кількості 12%), та ГМДІ у мольному співвідношені 1:2, відповідно, (час реакції 2 години, температура 80°С) з ДМПК. Нейтралізацією карбоксильних груп фрагментів ДМПК отриманого аніоноактивного поліуретана здійснювали за допомогою ТЕА, потім диспергували ІПУ/РО у воді і видаляли ацетон. Олієвмісний іономірний поліуретан з вмістом Кс 2%; 20% отримували аналогічно ІПУ/РО. Ксантан був введений у вигляді сухого порошку на стадії подовження після ДМПК [4].

Полімерні плівки формували при кімнатній температурі на тефлонових підкладках з подальшою сушкою в термошафі при 65 ° С і у вакуумній сушильній шафі при 55 °С до постійної ваги. Як об'єкт порівняння був вибраний ІПУ - матриця, ІПУ/$Кс_2$, ІПУ/$РО_{12}$, ІПУ/$РО_{12}$/$Кс_{20}$ створено поліфункціональні БАПК нового покоління з фітозахисними, рістстимулювальними і адаптогенними властивостями для рослинництва.

Отримані дисперсії, що містять 0,3% сухої речовини, було піддано як фізичному, так і хімічному модифікуванню біопрепаратом – АН. Для модифікування використано 0,01% розчин АН. Визначення дії на рослини АН та його композицій з ІПУ виявило інгібування росту деяких фітопатогенних грибів і, натомість, активацію росту ґрунтових агрономічно-користних сапрофітних бактерії, зокрема, *Azotobacter chroococcum і Bacillus megaterium*. Підтверджено високу нематоцидну активність штаму проти фітонематод: *Meloidogine incognita, Ditylenchus dipsaci, Pratylenchus pratensis, Tylenchobrynchus dubius, Helicotylenchus dihystera, Paratylenchus nanus*. Проведено дослідження ефективності використання одержаних БАПК в лабораторних умовах. Ефективність дії одержаних БАПК різної концентрації (при розведенні їх водою) оцінено по приросту біомаси після передпосівної обробки насіння зернових культур шляхом їх обробки при витратній нормі 200 та 500 мл на тонну (таблиця).

Таблиця

Морфометричні параметри розвитку проростків ярої пшениці «Годувальниця» за передпосівної обробки БАПК

Склад зразка	Довжина				Маса 100 проростків	
	стебло		корінь			
	мм	% до контролю	мм	% до контролю	Г	% до контролю
Контроль	40,68±2,1	100	64,5±2,7	100	2,2	100
АН	61,2±2,6	150,4	74,58±2,9	115,6	3,2	145,5
ІПУ	49,0±2,3	120,4	63,33±2,6	98,17	2,6	118,2
ІПУ/$Кс_2$	42,5±2,2	104,5	40±2,1	62,0	2,2	100,0
ІПУ/$РО_{12}$	57,9±2,5	142,3	80,29±3,0	124,5	2,8	127,3
ІПУ/$РО_{12}$/$Кс_{20}$	75,8±2,9	186,3	61,8±2,62	95,8	2,2	100,0
ІПУ+АН*	65,0±2,7	159,8	58±2,5	89,92	2,97	135,0
ІПУ/$Кс_2$+ АН*	58,75±2,6	144,4	55,8±2,5	86,5	3,42	155,5
ІПУ/$РО_{12}$+АН*	59,14±2,6	145,4	63,81±2,7	98,93	2,6	118,2
ІПУ/$РО_{12}$/$Кс_{20}$+АН*	48,3±2,3	118,7	50,0±2,36	77,52	2,07	94
ІПУ + АН **	71,7±2,8	176,3	76,7±2,9	118,9	3,89	176,8
ІПУ /$Кс_2$+АН**	40,7±2,13	100,1	49,76±2,4	77,15	1,95	88,7
ІПУ/$РО_{12}$+АН**	47,14±2,3	115,9	39,4±2,1	61,09	1,97	89,5
ІПУ/$РО_{12}$/$Кс_{20}$+АН**	57,5±2,5	141,3	50,2±2,4	77,83	2,26	102,7

*Фізичне модифікування (додавання субстанції мікробного походження (СПМ) – Аверком - нова в отримані дисперсії шляхом механічного змішування),** хімічне модифікування (додавання СМП на стадії синтезу полімерних сполук)

Аналіз даних показав позитивний вплив створених БАПК на ріст стебла, коренів и загальний приріст маси оброблених проростків, але необхідно більш детально досліджувати вплив концентрацій та спосіб введення АН на біологічну активність створених БАПК.

Таким чином, створено нові екологічно безпечні, біологічно-активні та біодеградуючи полімерні композити на основі водних дисперсій іономерного поліуретану з використанням поновлювальной природной сировини та біопрепарату Аверком нова, що був одержаний на основі високоефективного продуценту авермектину - *Streptomyces avermitilis IMB Ac-5015,* з пролонгованою фітопротекторною, рістрегулюючою і антагоністичною активністю щодо збудників захворювань рослин різної етіології для підвищення врожайності, якості і екологічності сільськогосподарської продукції.

Дослідження виконуються в рамках цільової програми наукових досліджень НАН України «Нові функціональні речовин і матеріали хімічного виробництва», проект №18 – 18.

1. Коршак В.В., Штільман М.І. Полімери в процесах іммобілізації і модифікації природних сполук. М .: Наука. 281 с., 1984
2. Травинская Т.В, Брыкова А.Н, Бортницкий В.И., Савелье Ю.В. Получение и свойства (био)разлагаемых иономерных полиуретанов на основе ксантана // Полім. Журн. - 2014.- Т36, №4.- С. 393-400.
3. Пат. 69639 Україна, МПК C12N 1/20, C12P 17/02, C12P 17/18, C12P 19/62, C12R 1/465. Штам *Streptomyces avermitilis* – продуцент авермектинів, речовин антипаразитарної дії // Іутинська Г.О., Козирицька В.Є., Валагурова , О.В., Муквич М.С., Білявська Л.О., Петрук Т.В. – Опубл. 15.08.06. – Бюл. № 84
4. Травінська Т.В., Брикова О.М., Савельєв Ю.В. Іономерні поліуретани на основі рослинних олій: отримання та властивості // Полімерний журнал. - 2017.- Т39, №1.- С. 55-61

THE USE OF OIL RECOVERY WASTES IN POLYMER COMPOSITES

G.Z. Turebekova[1], S.A. Sakibayeva[2], G.Zh. Pusurmanova[2], G.Zh. Bimbetova[2], G.F. Sagitova[2]

[1]South Kazakhstan pedagogical university
Turkestan Street, 160000 Shymkent, Kazakhstan
g.ture@mail.ru
[2]M. Auezov South Kazakhstan State University
5 Tauke Khan Avenue, 160012 Shymkent, Kazakhstan

The rubber industry in Kazakhstan has very limited assortment of ingredients for rubber compounds. The important scientific direction of petrochemistry is manufacture of plasticizers, softeners, vulcanizing agents, fillers on the basis of industrial wastes. Sulfur is used in the rubber compounds as the vulcanizing agent, therefore in our work we offer to use refined Tengiz sulfur, gained from the wastes of oil production and refinery wastes, in the vulcanizing system. This allows expand the raw-material base, use heavy stocks of refinery wastes, reduce anthropogenic stress on the environment and solve the problem of manufacture of import-substituting softeners and vulcanizing agents for the rubber-processing industry of Kazakhstan. The feature of Kazakhstan petroleum is high concentration of sulfur compounds, in consequence of which much sulfuric wastes are formed [1-2].

The generally accepted is application of organic and inorganic low-molecular compounds in the receipts of rubber compounds. By theefficacy, polymers and products of low-molecular compounds are divided into softeners and plasticizers. The softeners are low-molecular compounds, which reduce yield temperature and not influence on vitrification temperature of rubber substances. The plasticizers are low-molecular compounds, which reduce vitrification temperature and yield temperature of the rubber substances.The important requirement to the plasticizers and softeners is their low cost. The great significance is also given to the availability of initial raw material used for their manufacture. Different other requirements to the plasticizers and softeners (absence of leachability by water, oils, etc.) are set by specific conditions, in which a manufactured product, containing the plasticizer and softener, will operate [3].

Earlier we carried out experiments of the organic share of the oil sludge, gained from the oil sludge of “PetroKazakhstanOilProducts” LLP in the receipts of the rubber compounds on the basis of rubber substances of general assignment as the softeners, with substantiation of traditionally used softeners – oil PN-6SH and softener ASMG. The results of measurement of processing properties established -that the organic share of the oil sludge causes the plasticizing effect [4].

Optimization of the developed rubber compounds for manufacture of a filler strip for passenger car tire beads wascarried out by serial analysis of influence of content of each of the components separately (sulfur and oil sludge) at the fixed amount of other ingredients on the rubber properties.

In order to identify optimal amount of the organic share of the oil sludge in the content of rubber compounds, the rubber compounds with different content of the organic share of the oil sludge were gained. The plasticizers and softeners were substituted to the organic share of the oil sludge. Also polymeric and colloidal sulfur mixture of Tengiz field was used as the vulcanizing agent in the receipts of the rubber compounds.The rubber compounds’ receipts used at the manufacture of the chafer strip are given in Table 1.

Fine mineral fraction of the oil sludge (1-5 mcm) was used in the receipt of the rubber compound for rubberizing of thefiller strip for passenger car tire beads.

Vulcanizing feature sof the rubber compounds, gainedon “Monsanto” rheometer, provedthefactthatdifferentdosagesoftheorganics hareoftheoilsludgeandsulfurhavedirectinfluence ontherubbercompounds’ vulcanizing kinetics. Addition of the organic share of the oil sludge into the rubber compounds results in reduction of minimal viscosity and stiffness of the elastomeric matrix system. This reduction is directly proportional to the percentage composition of the organic share of the oil sludge. Application of Tengiz sulfur allows preserve duration of the plateau effect, hence preventing over-vulcanization of the filler striprubber.

Optimal ratio of the components, resulting in reduction of the minimal viscosity and increase in the beginning of vulcanizing, characterizing the best processing properties of the rubber compounds, is observed at 7 and 8 mass shares of the organic share of the oil sludge for the rubber compounds, meant for the filler strip. Analysis of the rubber compounds’ vulcanometric curves shows that the optimal time for attaining the vulcanizing of the rubber compound for the rubber compound of the filler strip consists 23 minutes.

Table 1

Receipt of the optimal rubber compound for the rubberizing of thefiller strip for passenger car tire beads

Ingredients	Per 100 mass shares of the rubber substance					
	Control variant	Studied variant				
1	2	3	4	5	6	7
SKI-3	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0
Butyl	60,0	60,0	60,0	60,0	60,0	60,0
Technical sulfur	2,4	-	-	-	-	-
Tengizsulfur	-	1,2	1,6	2,0	2,2	2,4
Sulfonamide “Ts”	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2
Santogard PVI	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
Zinc oxide	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
Stearinic commercial acid	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Softener ASMG	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0
Organic share of the oil sludge	-	4,0	5,0	6,0	6,5	7,0
Oil PN-6SH	4,0	-	-	-	-	-
Acetone anil R	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Diaphene FP	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Technical carbon	70,0	60,0	55,0	50,0	45,0	40,0
Mineral share of the oil sludge	-	10,0	15,0	20,0	25,0	30,0

Physical-mechanical tests of the experimental rubbers have led to the conclusion about the highest appropriateness of using the organic share of the oil sludge in the receipts of the rubber compounds for the filler strip of the boardside panels, as when substituting traditionally used softeners to the organic share of the oil sludge, the rubber properties meet the rates of inspection. The best results are observed at the dosage of 8-10 mass shares of the organic share of the oil sludge for the rubber compounds, meant for the filler strip. Dependencies of the main physical-mechanical indicators of thevulcanized rubbers of the filler strip on the dosage of the organic share of the oil sludge and Tengiz sulfurare given in Table 2.

Table 2

Properties of the vulcanizates on the basis of rubber substances of general assignment for the filler strip with additives of the organic share of the oil sludge and Tengiz sulfur

Indicators	Inspection rates	1-v	2-v	3-v	4-v	5-v
Nominal tensile strength, kgf/cm^2, at least	92	107	104	109	111	111
Relative tensile elongation, %, at least	270	270	300	310	310	295
Shorehardness, c.u.	70	75	77	77	78	75

Insignificant reduction in the tensile indicators and increase in the elastic properties of the rubbers when increasing the organic share of the oil sludge dosage can be explained by plasticization effect mechanism of the organic share of the oil sludge low-molecular compounds, which permeate between macromoleculesby the same token reducing the rubber substance macromolecules’ intermolecular interaction. Insignificantreductioninthestrengthpropertiesoft hesidepanelrubbersis not fundamental, as the main strength for the board side panel structure is given by bead rings from a brass plated wire. Application of Tengiz sulfur allowed preserve the vulcanizing kinetics, which could be reduced when using the organic share of the oil sludge. AlsoapplicationofTengiz sulfur allowed increase hardness of the rubbers which is necessary to increase stiffness of the tire bead.

Thus, the results of the comprehensive tests showed the possibility of substitution of traditionally used in the rubber compounds softeners to the organic share of the oil sludge and use of Tengiz sulfur as the vulcanizing agent. The fillers in the receipts of the rubber compounds for formation of the filler strip can be partially substituted to the mineral share of the oil sludge.

1. Nadirov N.K. Tengiz – a sea of oil – a sea of problems. Almaty: Gylym, 2003.
2. Sulfur – wastes of production or valuable mineral? //Caspian.2002. P. 80-82.
3. Turebekova G.Z., Pusurmanova G.J., Sakibaeva S.A., Orazymbetova A.O. Prospects for the use of waste oil production and refining – sulfur in the production of technical rubbers // Innovation – 2015: Materials of international scientific-technical conference. Tashkent, 23-24 October 2015. P. 51-53.
4. Turebekova G.Z., Shapalov Sh., Sakibayeva S.A., Zharylkasyn P.M., PusurmanovaG.Zh. Application of oil industry wastes (sludges and sulfur) in rubber production // “News of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan. Series of geology technical sciences”, № 6(420), November-December, 2016.P.185-188.

FROM NANOSCALE TO SUBNANOSCALE IN POLYMER COMPOSITES

A.M. Fainleib

Institute of Macromolecular Chemistry of the NAS of Ukraine
48 Kharkivske shose, 02160 Kyiv, Ukraine
fainleib@i.ua

Cyanate ester resins (CER), forming after curing thermally stable densely cross-linked polycyanurates (PCN), have increasingly been used last years in aerospace industry and microelectronics as composite matrices, coatings, adhesives and encapsulants [1, 2]. Recently we revealed the large positive impact of introducing ultralow amounts (0.01 – 1.00 wt.%) of epoxy-functionalized POSS or amino-functionalized MMT nanoparticles on PCN properties [3-6]. The molecular structure, nanostructure, molecular dynamics, and thermal/mechanical properties of the composites obtained at temperatures from 20 to 350 ^{o}C were characterized using FTIR and Far-IR spectroscopies, STEM, EDXS, DSC and DMA methods. The fine dispersing of the nanofillers was fixed. Separate nanoclusters of 1-3 nm in diameter were observed in PCN/epoxy-POSS nanocomposites and single nanolayers and stacks consisting of up to 3-5 nanolayers were observed in PCN/amino-MMT nanocomposites. The fine dispersing of the functionalized nanoparticles was guaranteed by effective reactive mixing. Epoxy and amino groups of the nanofillers are highly reactive towards cyanate groups of CER. It is found that the separate nanoparticles incorporate into the PCN network, and finally, the hybrid network containing additional inorganic nodes is formed. In order to transfer to smaller particles the PCN was synthesized *in situ* by sol-gel method from dicyanate ester of bisphenol E in the presence of the combination of tetraethoxysilane (TEOS) and γ-aminopropyltrimethoxysilane (APTMS, as a coupling agent) leading to formation of 0.01-10 wt. % of silica inclusions [7-9]. Due to interaction of reactive amino or silanol groups of forming silica units with cyanate groups of the forming PCN network, the silica units were covalently embedded into the matrix network.

The most substantial enhancing thermal, relaxation and elastic properties were revealed for the composites with ultralow silica contents, e.g., 0.02-0.1 wt. %. Displacement of the onset of the glass transition range by 80^{o}C to higher temperatures, large rise of activation energy and motional event scale in the glass transition, as well as increasing dynamic modulus by 60% at 20^{o}C and as much as forty times at 260^{o}C were observed. EDXS histograms of Si content and STEM images indicated quasi-regular distribution of silica units in nanovolumes of amorphous matrix in this case. In STEM photos no nanoclusters were fixed. As far as the resolution of the STEM method is > 1nm, one can suppose that the size of the silica nodes formed was ≤ 1 nm. The lower limit for the size of the silica nodes is determined by Si-O bond length of ~ 0.16 nm. Then, the size of such node L must be within the range: 0.5 nm ≤ L< 1 nm.

Only generation of subnanometer-sized silica nodes, i.e., formation of the *hybrid subnanocomposites* could be implied under these conditions. The subnanocomposites (≤ 0.1 wt. % silica) exceed in properties not only neat matrices but also the nanocomposites with 1-10 wt. % silica.

1. *Chemistry and Technology of Cyanate Ester Resins*, I. Hamerton (ed.). London: Chapman and Hall, 1994.
2. *Thermostable Polycyanurates. Synthesis, Modification, Structure and Properties*, A. Fainleib (ed.). N.Y.: Nova Sci., 2011.
3. Starostenko O.M., Bershtein V.A., Fainleib A.M., Egorova L.M., Grigoryeva O.P., Sinani A.B., Yakushev P.N. *Macromol. Symp.* **316**, 90-96 (2012).
4. Bershtein V.A., Fainleib A.M., Egorova L.M., Grigoryeva O.P., Kirilenko D.A., Konnikov S.G., Ryzhov V.A., Starostenko O.M., Yakushev P.N., Yagovkina M.A., Saiter J.-M. *Eur. Polym. J.* **67**, 128-142 (2015).
5. Bershtein V.A., Fainleib A.M., Egorova L.M., Gusakova K.G., Grigoryeva O.P., Kirilenko D.A., Konnikov S.G., Ryzhov V.A., Yakushev P.N., Lavrenyuk N. *Nanoscale Research Lett.* **10**, 165-179 (2015).
6. Bershtein V.A., Fainleib A.M., Yakushev P.N., Egorova L.M., Grigoryeva O.P., Ryzhov V.A., Starostenko O.M. *Polym. Adv. Technol.* **27**, 339-349 (2016).
7. Bershtein V.A., Fainleib A.M., Kirilenko D.A., Yakushev P.N., Gusakova K.G., Lavrenyuk N., Ryzhov V.A. *TOP-2016 Conference, Italy, June 2016, AIP Conf. Proceedings* **1736**, 020045 (2016), 4 pp.
8. Bershtein V.A., Fainleib A.M., Kirilenko D.A., Yakushev P.N., Gusakova K.G., Lavrenyuk N., Ryzhov V.A. *Polymer* **103**, 36-40 (2016).
9. Bershtein V.A., Fainleib A.M., Kirilenko D.A., Yakushev P.N., Gusakova K., Egorova L.M., Lavrenyuk N., Ryzhov V.A. *Eur. Polym. J.* **85**, 375-389 (2016).

ЭПОКСИДНЫЕ СВЯЗУЮЩИЕ ДЛЯ АРМИРОВАННЫХ ПЛАСТИКОВ, ОТВЕРЖДАЕМЫЕ С МАЛОЙ ЭНЕРГОЕМКОСТЬЮ

А.Ю. Филипович, В.К. Грищенко

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины
Украина, г.Киев, Харьковское шоссе, 48
oligomer8@bigmir.net

Процессы производства пластиков на основе эпоксиолигомеров, отверждаемых ароматическими аминами, ангидридами дикарбоновых кислот, фенолформальдегидными смолами и т.д., являются энергоемкими, поскольку для достижения необходимого комплекса эксплуатационных свойств материалов необходимо длительное отверждение при повышенных температурах [1].

Широко применяемые алифатические полиамины способны отверждать эпоксиолигомеры без подвода тепла от внешнего источника, однако получаемые при этом композиции имеют низкую технологичность, а полимеры отличаются недостаточным уровнем прочности и теплостойкости [2].

Нами проведены исследования по использованию аминов различной активности для создания полимерных композиционных материалов (ПКМ), формуемых при 15-25 °С и отверждаемых при умеренных (не выше 100 °С) температурах.

Модифицированный алифатический амин (МА), выбранный авторами, обладает сравнительно невысокой летучестью, сильной разбавляющей способностью, умеренной активностью, процесс их взаимодействия с эпоксиолигомерами слабоэкзотермичен. За счет их использования возможно создать ПКМ, пригодные для получения формоустойчивых пластиков при комнатной температуре, а в дальнейшем при кратковременном нагревании при умеренных температурах за счет доотверждения композиций ароматическими аминами получить прочные и теплостойкие полимеры.

В качестве объектов исследования выбраны метафенилендиамин (МФДА), 4,4´-диаминодифенилметан (ДАДФМ). Отверждающую систему готовили путем совмещения аминов с последующим нагреванием до 70 °С в течение 30 минут. Получаемые смеси имели агрегативную устойчивость не менее 1 месяца и разную стабильность в зависимости от соотношения компонентов. Представляло интерес изучить стабильные системы, содержащие возможно большую долю ароматического амина, образующего теплостойкие полимеры при взаимодействии с эпоксиолигомерами. В дальнейшем смесь МФДА и МА обозначена как отвердитель 1, а смесь ДАДФМ и МА как отвердитель 2.

Сравнительные характеристики полимеров, полученных на основе эпоксидианового олигомера DER331 при отверждении стехиометрическими количествами указанных отвердителей приведены в табл.1. Режим отверждения – 25 °С/24 часа + 100 °С/10 часов.

Из приведенных данных следует, что использование смесевых аминов позволяет получать полимеры по теплостойкости и прочности не уступающие полимерам, отвержденным ароматическими аминами. При этом оказалось возможным снизить температуру и сократить длительность процесса отверждения. Применение таких смесей технологически более удобно, чем применение ароматических аминов, поскольку они являются жидкими продуктами, легко совмещающимися с эпоксиолигомерами при комнатной температуре.

Достаточно высокая жизнеспособность композиций, прочностные и деформационные характеристики полимеров обусловливают пригодность исследуемых отверждающих систем для использования в составе связующих для армированных пластиков. В ходе исследований

Табл.1

Свойства полимеров на основе эпоксидной смолы DER331 и смесевых отвердителей

Отвердитель	МФДА	ДАДФМ	МА	Отвердитель 1	Отвердитель 2
Разрушающее напряжение при изгибе, МПа	128	105	107	130	130
Разрушающее напряжение при сжатии, МПа	130	118	99	135	145
Разрушающее напряжение при растяжении, МПа	95	87	59	80	85
Относительное удлинение, %	3,1	3,1	2,5	3,4	3,4
Теплостойкость по Мартенсу, °С	128	122	50	127	132

установлено, что стеклопластики, изготовленные методом контактного формования с применением отвердителей 1 и 2, имеют сравнительно высокие показатели прочности при изгибе (до 500 МПа), но недостаточно (на уровне 25-30%) сохраняют ее при температуре 100 °С.

Для получения теплостойких стеклопластиков выбран олигомер, имеющий наиболее высокую теплостойкость в ряду исследованных эпоксидов. Для регулирования вязкости композиций использованы различные модификаторы-разбавители. В зависимости от вида разбавителя вязкость композиций при 25 °С по ВЗ-1 составляла 50-80 сек (без модификатора 180 сек).

Использование отвердителей 1 и 2 и выбранных модификаторов-разбавителей позволяет получать высокопрочные полимеры и композиционные материалы, формующиеся при комнатной температуре, отверждающиеся при 100 °С в течение 8-10 часов и сохраняющие до 90% исходной прочности при 100 °С.

Влияние вида эпоксиолигомера на свойства полимеров, отвержденных стехиометрическими количествами отвердителей 1 и 2, характеризуется табл.2.

При отверждении: числитель – с отвердителем 1, знаменатель – с отвердителем 2; режим отверждения, °С/ч: 25/24 + 100/3.

Для получения эпоксидных связующих интерес представляют имидазолиновые отвердители эпоксидных олигомеров. На примере смолы DER331 (табл.3) нами исследованы композиции, содержащие стабильно жидкие, хорошо совместимые с эпоксиолигомерами имидазолиновые отвердители, способные отверждать их как на холоду, так и при нагреве.

Табл.2

Зависимость свойств эпоксидных полимеров от типа эпоксидного олигомера

Показатель	N,N-диглицидиловый эфир п-аминофенола	Диглицидиловый эфир резорцина
Время гелеобразования при 25 °С, мин	600 / 1200	465 / 574
Разрушающее напряжение при изгибе, МПа	145 /122	168 / 148
Разрушающее напряжение при сжатии, МПа	174 / 215	144 / 161
Относительное удлинение, %	2,8 / 3,4	5,7 / 5,4
Теплостойкость по Мартенсу, °С	146 / 118	115 / 86

Табл.3

Свойства полимеров на основе эпоксидной смолы DER331, отвержденной имидазолиновыми отвердителями

Показатель	Отвердитель1	Отвердитель2	Отвердитель3
Разрушающее напряжение при изгибе, МПа	117,0	124,5	113,5
Разрушающее напряжение при сжатии, МПа	116,0	118,0	118,0
Разрушающее напряжение при растяжении, МПа	69,0	73,5	62,0
Относительное удлинение, %	2,3	2,5	2,1
Ударная вязкость, кДж/м²	25,6	19,9	15,3
Теплостойкость по Вика, °С	225	220	101
Время желатинизации при 20 °С, мин	120	160	180

Применение таких имидазолиновых отвердителей дает возможность получать полимеры с улучшенными прочностными и теплофизическими показателями. Низковязкие имидазолиновые отвердители характеризуются более высокой разбавляющей способностью, нежели этиленовые полиамины. Интервал содержания отвердителей в композиции колеблется в диапазоне (40 - 140%) от стехиометрии в зависимости от условий отверждения.

При отверждении при комнатной температуре более высокие результаты получены при отверждении эпоксиолигомера 120-140%-ным количеством отвердителя от расчетного.

Таким образом, в результате проведения исследований показано, что использование

смесей ароматических и алифатических аминов, имидазолиновых отвердителей позволяет получать связующие, пригодные для выпуска композиционных материалов, формующихся при комнатной температуре и отверждающихся при температурах не выше 100 ^{0}C.

1. Лапицкая Т.В., Лапицкий В.А. // Композитный мир-2006.-№7.-С.16-17.
2. Федосеев М.С., Державинская Л.Ф. и др. // Физико-химия полимеров.Синтез,свойства и применение. -2011.-Вып.17.-С.244-253.

СТРУКТУРА ПОЛІІМІДОВМІСНИХ НАНОКОМПОЗИТІВ

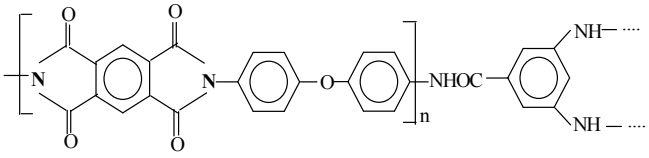
Т.А. Шанталій, С.Д. Несін, І.Л. Карпова, К.С. Драган, М.В. Рухайло, В.В. Клепко

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
Харківське шосе, 48, 02160, Київ, Україна
shantaliitatiana@gmail.com

Органо-неорганічні гібридні системи є важливим класом нового покоління матеріалів, що поєднують властивості неорганічної фази і органічних полімерів. Особлива увага приділяється поліімідним нанокомпозитам [1] тому, що поліміди (ПІ) мають такі цінні властивості як термостійкість, міцність, низький коефіцієнт термічного розширення і діелектричної проникності, стійкість до розчинників. Віднедавна вони застосовуються як полімерні компоненти органо-неорганічних гібридних систем, отриманих методом золь-гель технології, який є одним з методів отримання полімерних нанокомпозитів, що забезпечує рівномірний розподіл неорганічних наночастинок в неперервній полімерній фазі. Змінюючи хімічну будову полімерної матриці за рахунок зміни природи складових частин можна впливати на структуру та властивості нанокомпозитів, тим самим покращуючи термомеханічні, діелектричні та бар'єрні властивості. Наші дослідження присвячені вивченню структури нанокомпозитів з поліімідною матрицею на основі 4,4'-діамінодифенілового ефіру та 3,5-діамінобензойної кислоти.

Для одержання нанокомпозитів, нами був використаний двохстадійний метод синтезу поліімідів, коли на першій стадії утворюється поліамідокислота, а потім протікає її циклодегідратація з утворенням поліміду. Вихідними компонентами виступали діангідрид піромелітової кислоти і суміш діамінів: діамінодифеніловий ефір і 3,5-діамінобензойна кислота. Детально синтез та реакції, які відбуваються при взаємодії цих компонентів описано раніше [2]. Встановлено, що при формуванні композитів, присутність діамінобензойної кислоти у реакційній суміші приводить до проходження побічних реакцій в системі і до розгалуження поліімідного ланцюга.

Структурну формулу одержанного поліміду можна відобразити наступним чином:

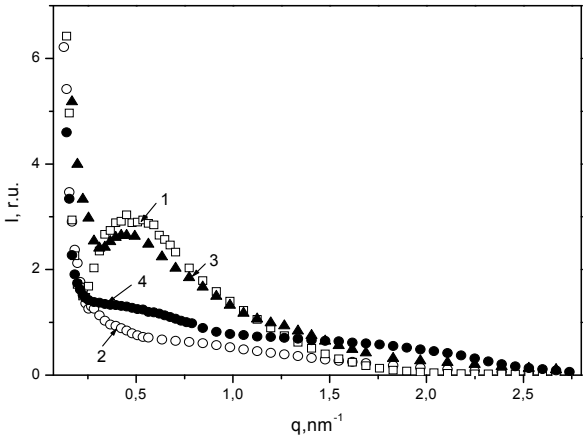


Змінюючи співвідношення 4,4-діамінодифенілового ефіру та 3,5-діамінобензойної кислоти можна регулювати ступінь розгалуження поліімідного ланцюга. За допомогою рентгеноструктурного аналізу нами досліджена структура зразків зі ступенем розгалуження (9:1, 7:3, 1:1) та різним вмістом ТЕОС (5, 20, 50%).

Криві малокутового розсіювання рентгенівських променів отримували в вакуумній камері типу Краткі, з використанням випромінювання мідного аноду, монохроматизованого повним зовнішнім відбиттям від вхідного елемента коліматора із свинцевого скла і нікелевим фільтром [3]. Зйомка проводилась в режимі багатопрохідного покрокового сканування сцинтиляційного детектора в діапазоні кутів розсіювання від 0,03° до 4,0°, що відповідає величинам хвильового вектора, q, від 0,022 до 2,86 нм$^{-1}$ ($q = 4\pi\sin\theta/\lambda$, θ – половина кута розсіювання, λ – довжина хвилі рентгенівського випромінювання, яка для мідного анода становить 0,154 нм). При цьому забезпечується можливість вивчення мікрогетерогенних утворень (ділянок з більшою або меншою, ніж у матриці, густиною, або мікропорожнин) з характеристичними розмірами (що визначаються як $2\pi/q$) від (2 до 280) нм. Попередня обробка кривих МКР проводилась з використанням програми FFSAXS [3]. При цьому використовували процедури видалення фонового розсіювання камерою, приведення розсіювальної інтенсивності до абсолютних одиниць і введення колімаційної поправки.

На рисунку 1 наведені криві малокутового розсіювання поліімідовмісних нанокомпозитів при однаковому співвідношенні 4,4'-діамінодифенілового ефіра і 3,5-діамінобензойной кислоти (1:1, найбільше розгалуження) і різному вмісті ТЕОС. З рисунка видно, що вихідний поліімід (крива 1) з найбільшим ступенем розгалуженості характеризується чітко вираженим дискретним максимумом з вершиною при значенні хвильового вектора розсіяння q = 0,5 нм$^{-1}$, що відповідає брегівській періодичності d=*12,5* нм.

З рисунка 1 видно, що введення мінімальної кількості (5%) ТЕОС (крива 2) радикальним чином змінює профіль малокутового розсіювання. Дискретний максимум, який проявлявся на дифрактограмі вихідного поліміду, повністю зникає, а вся крива



Вміст ТЕОС, % : 1 - 0; 2 - 5; 3 - 20; 4 – 50

Рис. 1 - Криві малокутового розсіювання рентгенівських променів поліімідних композитів при співвідношенні 4,4-діамінодифенілового ефіру і 3,5-діамінобензойної кислоти (1:1) і різному вмісті ТЕОС.

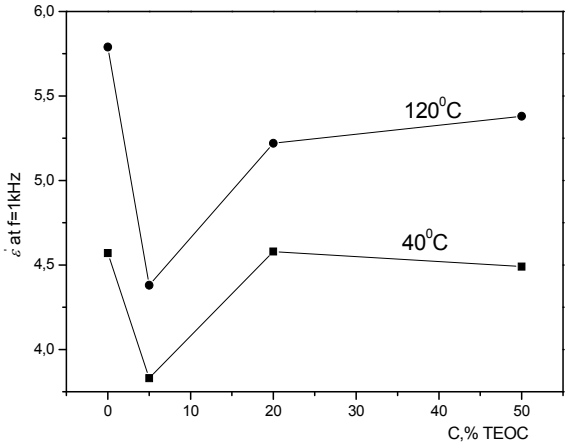


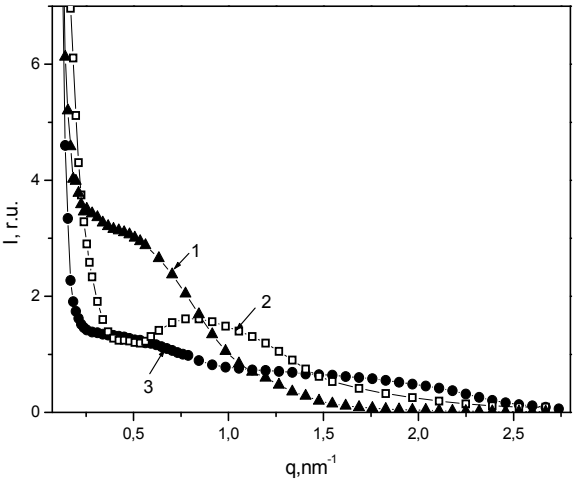
Рис. 2. Залежності дійсної частини комплексної діелектричної проникності ε' для ПІ(1:1) від концентрації ТЕОС при температурах 40 та 120°С.

набуває дифузного характеру без будь-яких проявів наявності періодично-впорядкованої структури з дуже низьким рівнем малокутового розсіювання, що характерно для гомогенних зразків. Збільшення вмісту ТЕОС до 20% знову приводить до появи дискретного максимуму з вершиною при 0,45 нм$^{-1}$, що відповідає періодичності *d=13,96* нм, але інтенсивність максимуму менша, а розсіювання на хвості кривої ще більше ніж у вихідного ПІ (крива 1).

При подальшому збільшенні вмісту ТЕОС до 50% спостерігається виражений максимум при q = 0,5 нм$^{-1}$, що відповідає брегівській періодичності *d=12,5* нм, але інтенсивність максимуму значно менша, а розсіювання на хвості кривої ще більше ніж у вихідного зразка та зразка з вмістом 20%. Такі структурні зміни при введенні невеликої кількості ТЕОС (5%) знайшли своє відображення при дослідженні діелектричних властивостей [2] : було встановлено, що введення 5% ТЕОС у ПІ (1:1) призводить до зменшення майже у півтора рази значень ε' (рисунок 2).

Також при вивченні молекулярної рухливості цих систем за допомогою ЕПР [4] ,було встановлено суттєве зростання інтегральної інтенсивності спектра зонда у зразку з вмістом ТЕОС 5% у порівнянні з вихідною матрицею, що свідчило про значно більшу кількість парамагнітних центрів у об'ємі цього зразка. За однакової маси зразків і однакових умов введення пмз це відповідає більш легкій дифузії молекул ТЕМПО у зразках. Тобто можна говорити про «розпушення» матриці, сформованої у присутності 5% ТЕОС. Було виявлено, що оптимальним складом за розподілом неорганічної складової є зразок з вмістом 5% ТЕОС, якому відповідає і максимальне розпушення системи. Таким чином саме введення малих кількостей ТЕОС у поліімідну матрицю розглядається як один з шляхів одержання композитів з низькою діелектричною сталою.

На рисунку 3 наведені криві малокутового розсіювання поліімідовмісних нанокомпозитів при різному співвідношенні 4,4-діамінодифенілового ефіру і 3,5-діамінобензойної кислоти (1:1, 7:3, 9:1) і однаковому максимальному вмісті ТЕОС (50%).



співвідношення 4,4-діамінодифенілового ефіру і 3,5-діамінобензойної кислоти: 1 - 9:1; 2 - 7:3; 3 - 1:1

Рис. 3 - Криві малокутового розсіювання рентгенівських променів поліімідних композитів з різним співвідношенням 4,4-діамінодифенілового ефіру і 3,5-діамінобензойної кислоти та вмістом ТЕОС 50%.

З рисунка 3 видно, що при максимальному вмісті ТЕОС композити з максимально розгалуженою матрицею характеризується найбільш гомогенною структурою, на відміну від зразків, в яких поліімідна матриця більш

наближена до лінійної структури класичного поліміду.

Розглянувши ці структурні залежності, можна зробити висновок про вплив будови поліімідної матриці і кількості ТЕОС, введеного в систему для формування неорганічної складової, на структуру і, як наслідок, на властивості поліімідовмісних композитів. Для даної системи встановлено, що саме поєднання більшого розгалуження в поліімідній матриці з низьким вмістом неорганічної складової дає нам можливість одержати композити с низьким значенням діелектричної проникності.

1. Бюллер К.-У. Тепло- и термостойкие полимеры. – Москва: «Химия», 1984. – 1056с.
2. Діелектричні властивості імідвмісних нанокомпозитів/ А.О. Фоменко, Шанталій Т.А., В.В. Клепко.// XIII Українська конференція з високомолекуляр-них сполук, Київ, 7-10 жовтня 2013, с.563-565.
3. Рентгенографические методы изучения полимерных систем / [Ю.С. Липатов , В.В. Шилов , Ю.П. Гомза , Н.Е. Кругляк] // Киев: Наук. думка.— 1982. — 396 с.
4. Молекулярна рухливість у поліімідвмісних органо-неорганічних композитах / Н.В. Козак, Шанталій Т.А., К.С. Драган, Л.О.Воронцова, В.В.Клепко // Полімер. журн. - 2015.- Т.37. - №3. - с. 229-234.

ПРОНИКНІСТЬ ПОЛІІМІДОВМІСНИХ НАНОКОМПОЗИТІВ ДЛЯ НІТРОКСИЛЬНОГО ПАРАМАГНИТНОГО ЗОНДУ

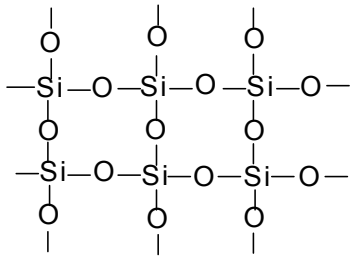
Т.А. Шанталій, Н.В. Козак

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
Харківське шосе, 48, 02160, Київ, Україна
shantaliitatiana@gmail.com

Фізико-механічні властивості, термостійкість і експлуатаційні характеристики поліімідів визначаються будовою макромолекул, а також внутрішньою і міжмолекулярною взаємодією сегментів ланцюга, наявністю зв'язків, що надають молекулам гнучкості, вкладом ароматичних елементів ланцюга. Вивчення нами рядів нанокомпозитів на базі поліімідів [1,2] дозволило встановити вплив полімерної матриці на кінцеву морфологію та властивості неорганічної нанофази.

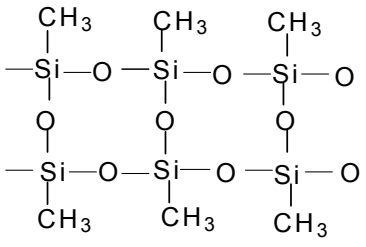
В даній роботі розглядається вплив неорганічної складової, а саме її вміст та будова на проникність поліімідовмісних композитів, що досліджувались за допомогою метода ЕПР. Вихідними компонентами для одержання поліміду були діангідрид піромелітової кислоти і 4,4'-діамінодифеніловий ефір. Шляхом додавання до розчину поліамідокислоти різної кількості суміші ТЕОС:МТЕС при співвідношенні (1:1, 1:2) ((5, 20, 50) % від маси вихідної ПАК) одержували поліімідовмісні нанокомпозити з різним вмістом неорганічної складової. Будову одержаної неорганічної складової можна представити наступним чином:

ТЕОС:

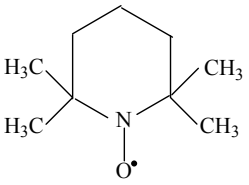


або

МТЕС:



Для дослідження проникності одержаних композитів нітроксильний парамагнітний зонд (пмз) 2,2,6,6'-тетраметилпіперидин-1-оксил (ТЕМПО)



у плівки масою 50 мг вводили різними способами : дифузією з його розчину у дихлорометані або дифузією з насиченої пари ТЕМПО .

За першим способом плівки за н.у. експонували у розчині пмз у дихлорометані концентрацією С= 0,01М протягом доби за температури 20°С, з подальшим вакуумуванням зразків за тієї ж температури для видалення залишків розчинника з об'єму полімеру. Зразки зберігали у закритих ампулах. За другим способом вносили всі досліджувані зразки в герметичну ємність, що містила достатньо невелику наважку нітроксильного радикала і витримували за температури 40°С протягом 2 годин. Після цього зразки витримували при 20°С протягом доби. Зразки зберігали у закритих ампулах. Реєстрацію спектрів ЕПР ТЕМПО у органо-неорганічних композитах проводили за допомогою 3-см радіоспектрометра РЕ-1306, оснащеного аналогово-цифровим перетворювачем (Insoftus) при частоті вибирання потоку даних 5 точок за секунду. Спектри записували в термостатованому резонаторі радіоспектрометра за температури 20°С та -196°С. Калібрувальними зразками були дифенілпікрилгідразил (ДФПГ) зі значенням g-фактора g=2,0036 та йони Mn(2+) в матриці MgO зі значенням g-фактора g=2,0015 та атестованою величиною розщеплення компонент надтонкої структури. Кількісною характеристикою впливу неорганічної складової на здатність зонда до дифузії в полімерну матрицю було відносне значення інтегральної інтенсивності спектра ЕПР пмз що є характеристикою кількості парамагнітних центрів у ПІ, порівняно з вихідною матрицею (I/I_o),.

В таблиці представлені склади зразків та відповідні відносні значення інтегральної інтенсивності ЕПР-спектру пмз.

Шифр зразка	Співвідношення ТЕОС:МТЕС	Вміст ТЕОС+МТЕС,%	I/I_0, дифузія з парів ТЕМПО	I/I_0', дифузія з розчину ТЕМПО
d 12	0	0	1	1
d 198	1:1	5	0,12	1,88
d 199	1:1	20	0,27	1,25
d 201	1:1	50	0,15	2,23
d 203	1:2	5	0,13	3,94
d 204	1:2	20	0,28	2,11
d 205	1:2	50	0,12	2,63

Як видно з таблиці, на дифузію пмз із насиченої пари суттєвий вплив має наявність неорганічної складової:. Введення будь-якої кількості неорганічної складової призводить до різкого зменшення проникності і найбільше значення кількості парамагнітних центрів спостерігається для вихідного («чистого») поліміду Зокрема, найменше значення спостерігається для зразків з найменшим та найбільшим вмістом неорганічної складової (зразки d 198, d 203, d 205). Для обох рядів нанокомпозитів вирізняються системи з вмістом неорганічної складової 20%.

Для зразків, в які пмз вводили дифузією з розчину ТЕМПО у дихлорометані, спостерігається зростання проникності зразків у порівнянні з вихідним поліімідом. Причому, очевидним є прояв впливу структури етоксисиланів, на основі яких одержані нанокомпозити. Найбільше зростання проникності є характерним для зразків з надлишком МТЕС (рис.1), яке призводить до більш розпушеної структури неорганічної фази [1,3].

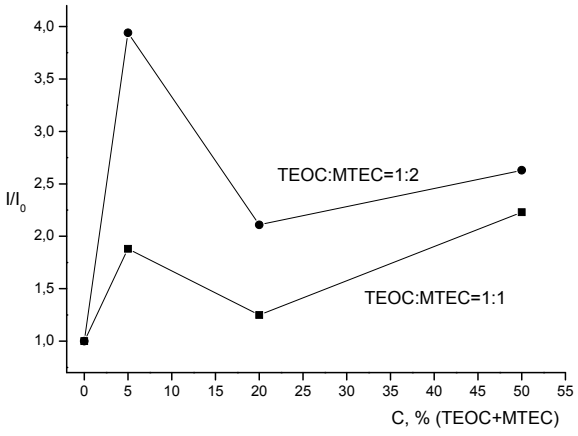


Рис. 1 – Залежність кількості парамагнітних центрів у зразках від вмісту і складу неорганічної складової.

Для обох рядів набухлих у розчиннику нанокомпозитів також вирізняються системи з вмістом неорганічної складової 20%. Слід зауважити, що згідно даних таблиці більшу чутливість до вмісту МТЕС у неорганічній складовій проявляють зразки, які набухали у розчиннику.

На рис. 2 представлено порівняння кількості парамагнітних центрів у зразках, в які пмз вводили різними способами. Як видно з цього рисунка, найменші зміни (близько 3-х порядків) у проникності при набуханні спостерігаються для вихідного ПІ. Тоді як для нанокомпозитів такі зміни складають 4-5 порядків. Одержані дані можуть вказувати на те, що щойно синтезована органічна ПІ матриця є більш рівноважною у порівнянні з ПІ матрицею, яка входить до складу щойно синтезованого нанокомпозита.

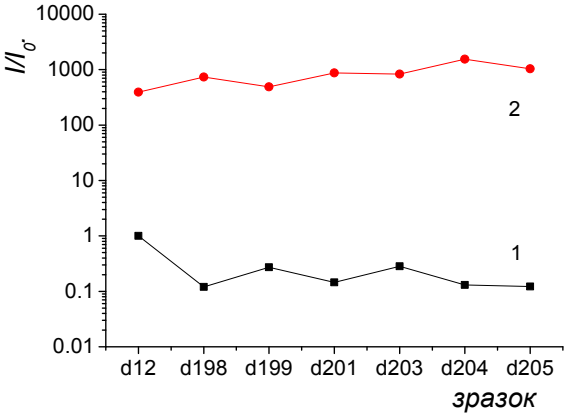


Рис.2 - Залежність проникності зразків нанокомпозитів , які пмз вводили дифузією з парів ТЕМПО (1) та з його розчину у дихлорометані (2).

Внаслідок стеричних обмежень нітроксильні пмз здатні дифундувати головним чином в органічну матрицю досліджених нанокомпозитів. Тому суттєве зростання кількості пмз у набухлих зразках може свідчити про розпушення ПІ компоненти у присутності неорганічної фази. Зроблене припущення узгоджується з результатами досліджень інших поліімідовмісних нанокомпозитів як методом ЕПР, так і рентгенівськими методами [1,3,4].

Таким чином, вивчення впливу неорганічної складової різної будови на проникність поліімідвмісних композитів показало, що змінюючи природу, співвідношення та вміст неорганічного компонента, можна регулювати проникність матриці. Зокрема, для композитів з надлишком трифукціонального етоксисилану

спостерігається збільшена проникність. Вона є максимальною для зразка з вмістом неорганічної складової 5%. Це може бути обумовлене впливом неорганічної складової на структуру як областей, суміжних з неорганічною фазою, так і на всю поліімідну матрицю.

1. Privalko V.P., Shantalii T.A., Privalko E.G. Chapter 4 in : Science and Tech-nology of Polymer-Composites: from Nano- to Microscale (Ed. by K Friedrich, S. Fakirov and Z. Zhang).- Kluwer, 2005, c.63-76.
2. Синтез и свойства нанокомпозитов на основе полиимида и тетраэтоксисилана/ Т.А.Шанталий, К.С.Драган, А.А.Фоменко, В.В.Клепко // Полімер. журн. - 2009.- Т.31. - №4. - с. 353-357.
3. Нанокомпозити на базі імідвмісних полімерів та кремнійорганічної нанофази/ В.П.Привалко, Т.А.Шанталій, Е.Г.Привалко// Наносистеми, наноматеріали та нанотехнології – 2004, Т. 2, № 1, с.303-314
4. Молекулярна рухливість у поліімідвмісних органо-неорганічних композитах / Н.В. Козак, Шанталій Т.А., К.С. Драган, Л.О.Воронцова, В.В.Клепко // Полімер. журн. - 2015.- Т.37. - №3. - с. 229-234.

МЕХАНІЗМ ГОМОПОЛІМЕРИЗАЦІЇ ЕПОКСИДНОЇ СМОЛИ ЕД-20 В ПРИСУТНОСТІ КОМПЛЕКСІВ АМІНІВ З ТРИФТОРИДОМ БОРУ

О.М. Швед[1], Ю.М. Беспалько[1], М.А. Сінельникова[2], К.С. Ютілова[1], О.М. Калінський[1]

[1]Донецький національний університет імені Василя Стуса
вул. 600-річчя, 21, 21021, Вінниця, Україна
shved_e@yahoo.com
[2]Донецький національний університет
вул. Університетська, 24, 83001, Донецьк, Україна

Для отримання полімерних матеріалів із заданим комплексом фізичних та механічних властивостей важливими чинниками є розуміння закономірностей процесу затвердіння та наявність надійних методів їх контролю. При вивченні затвердіння термореактивних систем використовують різноманітні експериментальні методи, такі як ЯМР, ІЧ-спектроскопія, диференційна скануюча калориметрія, диференційний термічний аналіз у сполученні з термогравіметричним аналізом тощо [1-3]. Однак при дослідженні механізмів реакцій органічних сполук, в тому числі й епоксидних смол, вирішальне значення мають кінетичні методи.

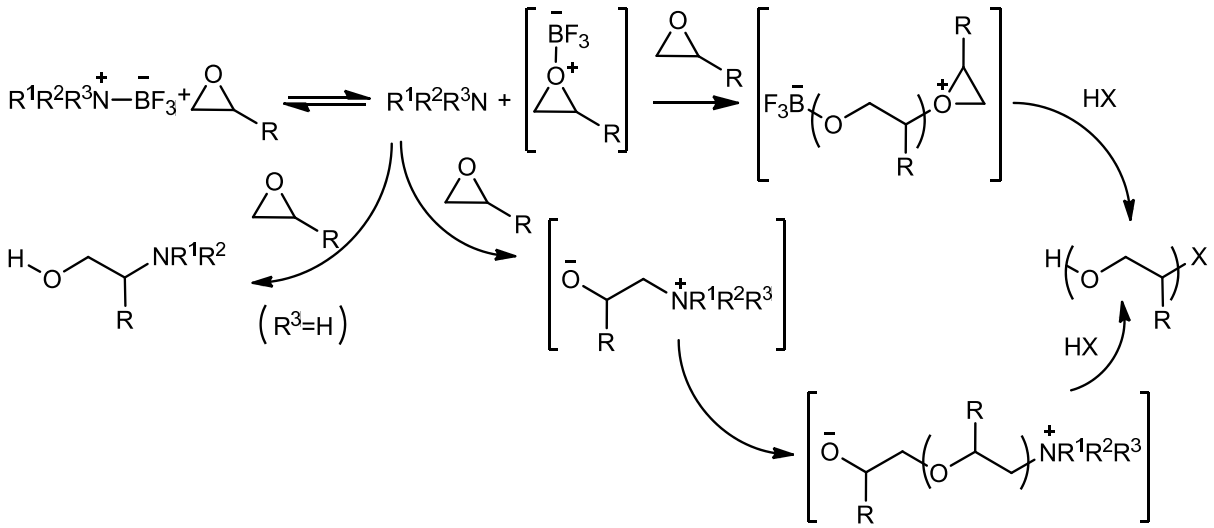
Метою даної роботи є вивчення кінетики й механізму гомополімеризації епоксидної смоли ЕД-20 в присутності комплексів амінів з трифторидом бору.

Об'єкти дослідження: епоксидна смола ЕД-20 на основі дигліцидилового ефіру 2,2'-біс-(4-оксифеніл)пропану, комплекси амінів (піперидин, триетиламін, бензиламін, N,N-диметиланілін, анілін) і BF_3. Синтез комплексів амінів з трифторидом бору здійснювався за відомою методикою на основі $BF_3{\cdot}(Et_2O)$ при 0 °С [4]. В кінетичних дослідженнях концентрації вихідних речовин взяті в моль-еквівалентному співвідношенні амін або комплекс аміна з трифторидом бору (0.250 та 1.00 моль/л): ЕД-20 (1.00 моль/л) – 1:1 і 1:4. В якості розчинника використовували N,N-диметилформамід (ДМФА). Контроль за концентрацією епоксидних груп за ходом процесу здійснювався методом потенціометричного аргентометричного титрування у відповідності до ГОСТ 2084-92. Кінетичні вимірювання проводились за температури 80 °С. Спостережувані константи швидкості реакції розраховані за рівнянням другого порядку (перший порядок за епоксидною сполукою і перший за аміном або комплексом аміна з трифторидом бору).

При аналізі одержаних даних враховано, що на стадії ініціювання комплекс аміна з трифторидом бору взаємодіє з епоксидною смолою з вивільненням аміна [5]. Каталізатори гомополімеризації – комплекси амін·BF_3 – стабілізують за кімнатної температури додаванням надлишку аміна, що також знижує і температуру затвердіння. Таким чином, у випадку каталізу комплексами амінів з BF_3 в системі можна припустити наявність двох потоків реакції затвердіння ЕД-20: 1-й – каталіз гомополімеризації BF_3 і 2-й – затвердіння амінами (а) або каталіз гомополімеризації амінами (б). За результатами дослідження [6] встановлено: при моль-еквівалентному співвідношенні 1:4 у випадку затвердіння епоксидної смоли ЕД-20 первинними та вторинними амінами при зміні основності останніх більш, ніж на 6 порядків спостережувані константи швидкості процесу істотно зменшуються (для аніліна затвердіння здійснюється протягом доби менш, ніж на 5%). Це узгоджується з механізмом нуклеофільного заміщення. Показано, що при затвердінні ЕД-20 амінами загальний порядок реакції за основою другий, і амін, очевидно, виступає не тільки в ролі реагенту, а також і каталізатору даного процесу [7]. У випадку ж каталізу затвердіння епоксидної смоли комплексами первинних або вторинних амінів з BF_3 порядок реакції за комплексом амін·BF_3 – перший, а константи швидкості процесу співставні з такими при затвердінні ЕД-20 амінами. Однак, швидкість затвердіння в присутності комплексів менш чутлива до зміни основності аміна), ніж при затвердінні ЕД-20 амінами, що пов'язано, ймовірно, з наявністю декількох потоків у процесі.

Розраховані значення спостерігаємих констант швидкості затвердіння ЕД-20 у випадку каталізу третинними амінами та їх комплексами з BF_3 не є сталими і зменшуються за ходом реакції, тому в якості кінетичної характеристики процесів використовували величину початкової швидкості реакції. Показано, що гомополімеризація ЕД-20 в присутності третинних амінів перебігає дуже повільно, й у випадку триетиламіна і N,N-диметиланіліна (pK_a=10.87 і 5.06, відповідно) саме каталіз BF_3 дає істотний внесок у перебіг процесу.

На основі проведених досліджень можна припустити наступний механізм перебігу затвердіння ЕД-20 у випадку каталізу комплексами різних амінів з BF_3:



Згідно із запропонованою схемою, комплекси амінів з трифторидом бору спочатку взаємодіють з епоксидною смолою з утворенням комплексу ЕД-20·BF_3 (ініціювання) [8]. Потім під дією BF_3 відбувається процес катіонної гомополімеризації (зростання ланцюга) смоли (1-й потік). Реакційна здатність аміну, що вивільняється на стадії ініціювання, залежить від його природи: (а) первинні і вторинні аміни – затверджують смолу, в той час як (б) третинні аміни – є ініціаторами аніонної гомополімеризації (ініціювання і зростання ланцюга) смоли (2-й потік). Різні механізми взаємодії амінів з епоксидною смолою дозволяють пояснити як монотонне збільшення активності первинних і вторинних амінів зі зростанням їхньої основності (реакція нуклеофільного заміщення), так і аномально низьку активність третинних амінів (аніонна полімеризація). При цьому процес затвердіння смоли високоосновними первинними і вторинними амінами (2-й потік) конкурує з процесом катіонної полімеризації смоли під впливом BF_3 (1-й потік). У разі ж низькоосновних первинних і вторинних, а також третинних амінів, істотний внесок у швидкість перебігу процесу дає саме 1-й потік реакції. Утворення продукту реакції (обрив ланцюга) відбувається через наявність у складі композиції протонодонорних добавок, наприклад, тих, що містяться в смолі залишків спирту (ГОСТ 10587-84).

1. Bandyopadhyay, S. A study of the volumetric setting shrinkage of some dental materials / S. Bandyopadhyay // J. Biomed. Mater. Res. – 1982. – Vol. 16, Iss. 2. – P. 135-44.
2. Vyazovkin, S. Mechanism and kinetics of epoxy–amine cure studied by differential scanning calorimetry / S. Vyazovkin, N. Sbirrazzuoli // Macromolecules. – 1996. Vol. 29, Iss. 6. – P. 1867-73.
3. Lapique, F. Curing effects on viscosity and mechanical properties of a commercial epoxy resin adhesive / F. Lapique, K. Redford // Int. J. Adhes. Adhes. – 2002. – Vol. 22, Iss. 4. – P. 337-46.
4. Brown, C . A. / C . A. Brown, E. L. Muetteries, E . C. Rochow // J. Am. Chem. Soc. – 1954. – Vol. 76, Iss. 9. – P. 2537-2539.
5. Li, Y.-S. Kinetics and Curing Mechanism of Epoxy and Boron Trifluoride Monoethyl Amine Complex System / Y.-S. Li, M.-S. Li, F.-C. Chang // Department of Applied Chemistry. – 1999. – Vol. 37, Iss. 18. – P. 3614–3624.
6. Швед, Е. Н. Кинетические аспекты реакции гомополимеризации эпоксидной смолы ЭД-20 под действием комплексов аминов с трифторидом бора / Е. Н. Швед, М. А. Синельникова, Ю. Н. Беспалько // Вопросы химии и химической технологии. – 2016. – Т. 3, №107. – С. 36-39.
7. Bakhtin S. Nucleophile - electrophile interactions in the reaction of oxiranes with carboxylic acids in the presence of tertiary amines / S. Bakhtin, E. Shved, Y. Bespal'ko // J. Phys. Org. Chem. – 2017. – Vol. 30, №12. – P. 3717-3725.
8. Швед, Е. Н. Кинетическая и квантово-химическая оценка реакционной способности комплексов аминов с трифторидом бора в реакции эпоксидной смолы ЭД-20 с кислотными отвердителями / Е. Н. Швед, Н. М. Олейник, М. А. Синельникова, Ю. Н. Беспалько, Л. А. Колодина // Вопросы химии и химической технологии. – 2009. – Т. 1. – С. 63-66.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ МЕЖФАЗНЫХ ЯВЛЕНИЙ В ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛАХ Ю.С.ЛИПАТОВА – ОТ МИКРОКОМПОЗИТОВ К НАНОКОМПОЗИТАМ

В.В. Шевченко

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины
Харьковское шоссе, 48, 02160, Киев, Украина
valpshevchenko@gmail.com

Современное развитие науки и техники неразрывно связано с дальнейшим прогрессом в области химии и физики высокомолекулярных соединений. Полимерная химия дала принципиально новые полимерные материалы – полимерные композиционные материалы (ПКМ), без которых решение многих вызовов практики было бы просто невозможным. Выдающуюся роль в становлении и развитии теоретических основ создания ПКМ и реализации в практике результатов проведенных фундаментальных исследований принадлежит академику НАН Украины Юрию Сергеевичу Липатову. Именно эти исследования, заложенные им в основу научного направления ИХВС НАН Украины ещё в начале 60-тых годов прошлого века, принесли институту мировую известность и признание.

Основополагающая идея, выдвинутая и развитая Ю.С.Липатовым, заключается в том, что несмотря на принципиальную разницу между исходным макроскопически однородным полимером и макроскопически неоднородным ПКМ на его основе определяющим для реализации их свойств являются межфазные взаимодействия на микроуровне. Для исходных полимеров это межфазные взаимодействия между микрогетерогенными образованиями частей макромолекулярных цепей, а для ПКМ это межфазное (адсорбционное) взаимодействие на границе раздела полимер-твёрдое тело или смесей полимеров. Именно процессы, которые развиваются на границе двух фаз, их химия, физика, физикохимия и механика обеспечивают реализацию в ПКМ ценных свойств, присущих полимерной матрице и наполнителю.

Плодотворность данной идеи была подтверждёна результатами фундаментальных исследований, проведенных в ИХВС НАН Украины под руководством Ю.С.Липатова. Они вылились в предложенную Ю.С.Липатовым физико-химическую теорию межфазных явлений в полимерных композиционных материалах, которая признана мировым научным сообществом. Рассмотрены основные положения трёх составных частей этой теории, а именно – теории адсорбции и адгезии полимеров к поверхностям, теории переходных и межфазных слоёв полимеров на границе раздела фаз и теории усиления полимеров наполнителями.

Основные положения этой теории получили своё дальнейшее развитие и в проведенных под руководством Ю.С. Липатова исследованиях в области полимерных нанокомпозитов. Установлена возросшая роль межфазных явлений в таких материалах вследствие значительного увеличения площади поверхности нанонаполнителя, достигающего трёх порядков. Кратко рассмотрены предложенные в литературе модели, интерпретирующие различные свойства полимерных нанокомпозитов исходя из межфазных явлений.

Приведены примеры практического использования созданных в ИХВС НАН Украины ПКМ разнообразного назначения, включая и экстремальные условия их формования и эксплуатации.

СИНТЕЗ ТА ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІМЕРНИХ МАТЕРІАЛІВ З β-ДИКЕТОНАТНИМИ ГРУПАМИ

О.В. Шевченко

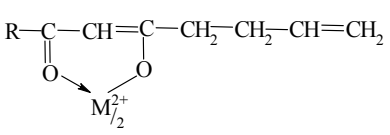
Одеський національний університет імені І.І. Мечникова
вул. Дворянська, 2, 65000, Одеса, Україна
ovchev@ukr.net

Створення металовмісних полімерів – відносно новий напрямок в хімії високомолекулярних сполук. Інтерес до таких матеріалів викликаний подвійним характером таких об'єктів. В них поєднуються властивості, притаманні металам (наприклад, магнітні властивості, термічна стійкість, бактерицидна дія тощо), які доповнюються властивостями полімерної матриці. Тому металовмісні органічні сполуки, а також модифіковані за їх участю традиційні полімери, знаходять широке застосування у різних галузях. Дослідження, які представлені в цій роботі, стосуються синтезу та властивостей вінілових полімерів, які містять β-дикетонати металів, ковалентно зв'язані з макромолекулярним ланцюгом.

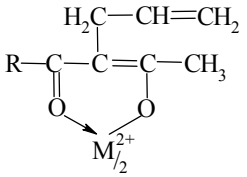
Модифікація вінілових полімерів β-дикетонатами металів здійснювали декількома способами:

1) кополімеризацією ненасичених β-дикетонатів з віниловими мономерами (*метод кополімеризації*);
2) хелатоутворенням солей металів з кополімерними β-дикетонами (*метод комплексоутворення*);
3) комбінацією першого і другого методу (*комбінований метод*).

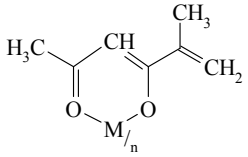
При одержанні β-дикетонатвмісних полімерів за *методом кополімеризації* використовували ненасичені хелати з алільним замісником в α- та γ-положеннях, а також 5-метил-5-гексен-2,4-діонати, які містять подвійний зв'язок в ізопропенільній групі, і він є спряженим з хелатним циклом:



R= –CH_3 : 7-октен-2,4-діонат (ОД);
–CF_3: 1,1,1-трифтор-7-октен-2,4-діонат (ТОД);
–C_6H_5: 1-феніл-6-гептен-1,3-діонат (ФГД)



R= –CH_3 :3-алілпентан-2,4-діонат (АПД);
–CF_3: 3-аліл-1,1,1-трифторпентан-2,4-діонат (АТПД);
–C_6H_5 :2-аліл-1-фенілбутан-1,3-діонат (АФБД)



5-метил-5-гексен-2,4-діонат (МГД)

M^{2+} = *Co, *Ni, Cu

M=*Co^{2+}, *Mn^{2+}, Cu^{2+}, Fe^{3+}, *Zn^{2+}

* Металокомплекси містять $2H_2O$.

Попередньо нами було показано, що ненасичені β-дикетонати перехідних металів є ефективними ініціаторами вінілових мономерів, тому процес кополімеризації проводили без використання додаткових ініціаторів. В цьому випадку металохелат одночасно виступав в ролі ініціатора і мономера. Такі сполуки в світовій літературі мають назву *інімери*. Обмеженість розчинності β-дикетонатів у вінілових мономерах обумовило їх використання в концентраційних межах 10^{-2}-10^{-3} моль/л, які зазвичай використовують для традиційних радикальних ініціаторів. Разом з тим на їх участь, як комономерів, чітко вказувала значна кількість металохелатних груп, яка симбатно збільшувалась зі зростанням концентрації металокомплексів в вихідній комономерній суміші.

На кополімеризаційну здатність ненасичених β-дикетонатів впливають природа металу, будова ліганду та інший комономер, який з ним реагує. У випадку стиролу спряження подвійного зв'язку у складі ліганда з металохелатним циклом сприяє кополімеризації. Металокомплекси МГД є більш активними мономерами за алільні похідні, а серед останніх прослідковуються наступні тенденції: хелати з замісником в α-положенні краще входять до складу макромолекул, ніж γ-аналоги; залежність від радикалу має наступний вигляд: –CH_3> –C_6H_5 >–CF_3. Металомономери з фторованим замісником, який має сильний електронегативний ефект, погано кополімеризуються.

Можливість розчинити МГД-комплекси при більших концентраціях дозволила помітити ще одну особливість полімеризації в присутності ненасичених β-дикетонатів: залежність швидкості процесу від концентрації хелату (в цьому контексті як ініціатора) має нелінійну залежність. Для кожного з ненасичених β-дикетонатів має місце певний концентраційний максимум, вище за який спостерігається уповільнення процесу (рис1).

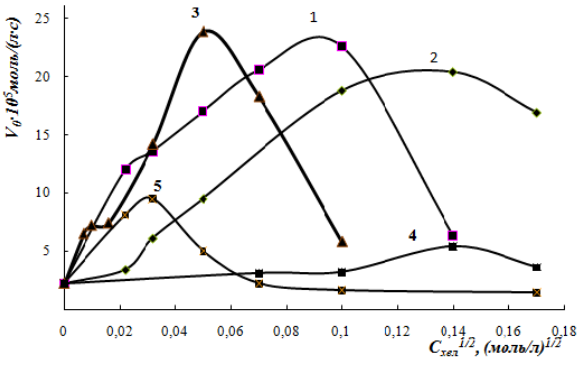


Рис.1. Залежність початкової швидкості радикальної полімеризації стиролу від концентрації МГД-М. Т=85°С. М: 1-Co(II); 2-Mn(II); 3-Fe(III); 4-Zn(II); 5-Cu(II).

Наявність такої залежності обумовлено тим, що β-дикетонати можуть утворювати комплекси як з мономерами, так і зі зростаючими радикалами. У першому випадку цей процес стимулює утворення радикалів та призводить до ініціювання полімеризації, а у другому – інгібірує процес. Положення цього максимуму залежить від природи металу, оскільки комплексоутворення зростаючих радикалів відбувається саме з атомом металу. Від стійкості зв'язку метал-карбон залежить інгібіруча дія β-дикетонатів, а його лабільність відкриває перспективи використання ненасичених β-дикетонатів для контролю за кінетичними та молекулярно-масовими параметрами радикальної полімеризації. Змістити максимум в сторону більших концентрацій (тобто зменшити інгібіруючу дію) можна за допомогою підвищення температури та використавши донорні розчинники.

У випадку кополімеризації метилметакрилату (ММА) з ненасиченими β-дикетонатами подібні залежності також мали місто. Але при використанні хелатів МГД були відмічені аномально низькі швидкості полімеризації, порівняно зі стиролом. Така ж поведінка притаманна і безметальному МГД при його кополімеризації з ММА. Причини цього явища полягають в утворенні малоактивних спряжених радикалів металохелату і у полярному факторі мономеру. Розрахунок мольної долі металохелатних фрагментів у вихідній суміші та кополімерах показав, що останні збагачені металомономером у випадку стиролу в 6 разів та в 12 разів для ММА. Низькі швидкості процесу та наявність значної кількості металу в полімерах приводить в деяких випадках до утворення структурованих полімерів з сітчастою будовою. Запобігти зшивці макромолекул можна при проведені процесу в розчинниках, які мають селективну дію в залежності від природи вінілового мономеру та металокомплексу.

При дослідженні кінетичних параметрів було виявлено, що одночасно зі збільшенням швидкостей полімеризації зростають молекулярні маси полімерних продуктів, що є не характерним для звичайних полімерів, які отримують за допомогою традиційних радикальних ініціаторів. Це вказує на зростання макромолекули одразу з декількох боків, тобто полімерні продукти, що утворюються мають розгалужену будову, що було підтверджено в подальшому методом малокутової рентгенівської дифрактометрії.

Синтез β-дикетонатвмістних полімерів *методом комплексоутворення* проводили в дві стадії. Спочатку кополімеризували ненасичені β-дикетони з іншим мономером (стиролом або ММА), а потім комплексоутворенням кополімерних лігандів з солями металів (Co^{2+}, Co^{3+}, Mn^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Ag^{+}) імобілізували хелатні групи на полімерній матриці. Оскільки найбільш активним мономером виявився МГД, тому основні закономірності хелатоутворення вивчали на прикладі його кополімерів, які досліджувалися ІЧ та ПМР спектроскопією. Було показано, що для найбільш повного зв'язування β-дикетонатних груп, вихідне співвідношення МГД:стирол має дорівнювати 1:30. Для більш рівномірного розподілу комплексоутворюючих груп на першій стадії синтезу необхідно використати компенсаційний метод кополімеризації, який полягає в дозованому додаванні МГД в кополімеризаційну систему.

Визначивши значення приведеної в'язкості вихідного макроліганду та в'язкості розчинів полімерних металокомплексів були зроблені деякі висновки про будову макрохелатів. Всі двовалентні метали в досліджених умовах мали нижчі значення [η], ніж полімер, з якого вони були отримані. Це означає, що хелатоутворення відбувається переважно за рахунок β-дикетонатних груп однієї макромолекули (внутрішньомолекулярна координація). Комплексоутворення металів вищої валентності (Co^{3+}) приводить до взаємодії хелатних вузлів декількох макромолекул, що призводить до підвищення [η]. Методом малокутової рентгенівської дифрактометрії було підтверджено дані віскозиметрії. Схематичну будову β-дикетонатвмісних полімерів, одержаних різними методами представлено на рис.2.

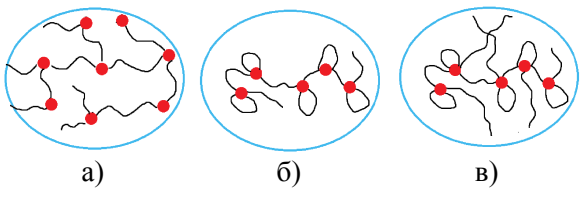


Рис.2 Схематичне зображення будови полімерів, які містять β-дикетонати металів: а) метод кополімеризації; б), в) метод комплексоутворення: з M^{2+} (б) та M^{3+} (в).

Дуже цікавим виявився напрямок синтезу гетерометалічних полімерних матеріалів. Відомості про полімери, які одночасно містять у структурі декілька β-дикетонатів з різними металами в літературі відсутні. Методом кополімеризації отримали полімери з вініл-β-дикетонатами Mn-Co, Mn-Zn, Mn-Cu. Змінюючи співвідношення металомономерних компонентів можна регулювати кількість того чи іншого хелату в полімері. Але цей спосіб дозволяє отримувати полімери з відносно невеликою кількістю металів (до 0,5 мас.%). Метод комплексоутворення дозволяє значно підвищити вміст металів в макромолекулі, проте регулювати його складніше, оскільки кількість того чи іншого металу визначається стійкістю металокомплексу, яка в свою чергу, залежить лише від природи катіону. Порядок додавання солей металів (почергово або сумішшю) майже не впливає на кількісний склад металів, який змінюється в ряду: Cu>Co>Zn>Mn. Третій варіант синтезу, який був розроблений нами, *комбінований метод*, дозволяє запобігти недолікам, які притаманні першим двом способам. Його доцільно використовувати для одержання саме різнометальних β-дикетонатвмісних полімерів. Якщо провести потрійну кополімеризацію вініловий мономер+ненасичений β-дикетонат M_1+ненасичений β-дикетон, а потім до отриманого кополімеру додати сіль металлу M_2, то в такому полімері завжди M_2 буде значно більше, ніж M_1.

Полімери, які містять вініл-β-дикетонати Co(II), Mn(II) та їх суміші є ефективними макроініціаторами (МІ). На їх основі можна одержувати прищеплені та блок-кополімери з розгалуженою будовою. Регулюючи на стадії синтезу кількість металохелатних фрагментів, можна контролювати кількість та довжину щеплень. При цьому для збереження активності β-дикетонатних центрів, найбільш доцільно використовувати МІ, які виділені при невеликих конверсіях (≤ 10%). Також слід зазначити, що макроініціатори β-дикетонатного типу, отримані за допомогою методу комплексоутворення є більш ефективними порівняно з МІ, синтезованими за методом кополімеризації. Це пов'язано з тим, що останні втрачають частину активних хелатних груп ще на стадії синтезу МІ, утворюючи розгалуження.

Кополімери стиролу та ММА з ненасиченими β-дикетонами АТПД, АФБД, ТОД, ФГД та МГД, які отримали при різних об'ємних співвідношеннях мономерів, були використані для досліджень їх люмінесцентних властивостей при утворені комплексів з Tb^{3+}. В ході експерименту з'ясували, що на інтенсивність люмінесценції істотно впливає як природа полімерної матриці, так і будова ненасиченого β-дикетону. Для кополімерів на основі стиролу найкращу здатність до люмінесценції виявили кополімери з АФБД та АТПД, тобто визначальну роль відіграє у цьому випадку γ-положення ненасиченого замісника. Сполуки на поліметилметакрилатній основі загалом, завдяки здатності самої матриці до комплексоутворення, забезпечують вищі значення інтенсивності люмінесценції, ніж β-дикетонвмісні полістироли. Для них ряд активності виглядає наступним чином: АФБД > ФГД > АТПД > ТОД > МГД, тут найефективнішими виявилися аліл-β-дикетони з $-C_6H_5$ замісником.

Досліджено стійкість β-дикетонатвмісних полістиролів та поліметилметакрилатів до термоокиснювальної деструкції. Виявлено, що наявність металохелатних фрагментів, а також розгалуженої будови дозволяють значно підвищити термічну стабільність таких матеріалів порівняно з полімерами, синтезованими за допомогою традиційних радикальних ініціаторів. Параметри деструкції полімерів, одержаних різними методами, різняться, що також опосередковано підтверджує різницю в їх будові.

Полістироли, модифіковані як моно- так і гетерометальними фрагментами МГД-М (М: Cu^{2+}, Ag^{+}, Co^{2+}, Zn^{2+}, Mn^{2+}), можуть бути використані як антимікробні матеріали біоцидної та фунгіцидної дії. Вони виявили високу бактерицидну дію по відношенню до таких мікроорганізмів: Pseudomonas aeruginosa, Escherichia coli, Micrococcus luteus, Staphylococcus aureus та Candida albicaus. При цьому спостерігається певна вибірковість мікрофлори по відношенню до способу отримання зразка, природи металу та його концентрації.

Таким чином, в ході досліджень було показано, що ненасичені β-дикетонати металів є ефективними модифікаторами вінілових полімерів. Наявність хелатних груп в макромолекулах забезпечує таким матеріалам низку корисних властивостей, які можна використати в практичних ціллях.

ВПЛИВ ДЕЯКИХ ЧИННИКІВ НА ХЕЛАТОУТВОРЕННЯ 5-МЕТИЛ-5-ГЕКСЕН-2,4-ДІОНУ, ІММОБІЛІЗОВАНОГО НА ПОЛІМЕТИЛМЕТАКРИЛАТНІЙ МАТРИЦІ

К.В. Буренкова, О.В. Шевченко, А.Д. Лисенко

Одеський національний університет імені І.І. Мечникова
вул. Дворянська, 2, 65000, Одеса, Україна
ovchev@ukr.net

Іммобілізація металокомплексів шляхом комплексоутворення іонів металів з полімерною матрицею, яку попередньо функціоналізували хелатоутворюючими групами, призводить до отримання макромолекулярних хелатів (ММХ), які знаходять широке застосування в різних галузях науки, техніки, медицини та народного господарства. Завдяки розвитку цього направлення останнім часом з'являються нові матеріали для концентрування та розділення іонів металів, нові сорбенти та детоксиканти, іммобілізовані ферменти, напівпровідники тощо. Тому дослідження можливостей синтезу та використання ММХ є актуальними.

Однією з найбільш важливих і масштабних галузей використання ММХ є каталіз різноманітних хімічних реакцій [1], в тому числі і ініціювання радикальної полімеризації. Застосування ініціаторів, у яких активні центри зафіксовані на макромолекулі, як відомо, є одним з методів модифікації високомолекулярних сполук для одержання розгалужених гомо- та блок-кополімерів з поліпшеними властивостями. В наших попередніх дослідженнях було показано, що полістироли (ПС), які містять β-дикетонні групи, реагують з солями перехідних металів, утворюючи ММХ β-дикетонатного типу [2,3]. Такі ММХ здатні ініціювати радикальну полімеризацію того самого або іншого мономеру, тобто є макроініціаторами (МІ). Продукти, які при цьому утворюються, а також самі макромолекулярні β-дикетонати, мають підвищену термічну стійкість [4], та бактерицидні властивості [5,6]. Метою цієї роботи є синтез ММХ β-дикетонатного типу, іммобілізованих на поліметилметакрилаті (ПММА), дослідження чинників, які впливають на цей процес та оцінка можливості використання таких сполук як МІ.

На першому етапі отримали ПММА, модифікований β-дикетонними групами, який в подальшому використали в ролі макроліганду (ML). Для цього здійснювали кополімеризацію 5-метил-5-гексен-2,4-діону (МГД) з метилметакрилатом (ММА) (об'ємне співвідношення комономерів 1:5) за температури 70°С, як ініціатор застосовувався пероксид бензоїлу з концентрацією $5 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Треба зауважити, що зазвичай ММА є більш активним в полімеризаційних процесах, ніж стирол, проте при кополімеризації з МГД спостерігали зворотне. Причини цього явища були досліджені нами окремо та описані в роботі [7]. МГД поводить себе як інгібітор, значно сповільнюючи полімеризацію ММА. Це підтверджують і показники молекулярно-вагового розподілу (МВР) отриманого кополімеру: $M_N=0{,}19 \cdot 10^5$; $M_W=1{,}25 \cdot 10^5$; M_W/M_N = 6,58. Наявність в ІЧ спектрі широкої смуги поглинання в області 1520-1670 $см^{-1}$, яка відповідає валентним коливанням смуг С=О + С=С в єнольному циклі, а також широкої полоси з максимумом 3287 $см^{-1}$ (валентні коливання групи –ОН, зв'язаної водневими зв'язками) підтверджує входження МГД до полімерного ланцюга.

На другому етапі проводили комплексоутворення ML з хлоридом кобальту ($CoCl_2 \cdot 6H_2O$). Для проведення реакції в гомогенних умовах, як розчинник, використали ацетон. До розчину ML по краплях протягом 10 хвилин додавали розчин солі (або навпаки) та ще 20 хвилин перемішували суміш на магнітній мішалці. Потім висаджували у десятикратний надлишок етанолу. Фільтрували на воронці Шотта, потім промивали осад дистильованою водою та спиртом. Умови синтезу та деякі характеристики отриманих ММХ наведені в табл.1.

Таблиця 1

Умови синтезу та деякі характеристики макрохелатів кобальту (II)
Розчинник - ацетон. Температура – 25°С. Час реакції – 30 хв.

№ досл.	C_{ML}, %	$C_{CoCl_2} \cdot 10^2$, моль/л	Вихід ММХ, %	$M_N \cdot 10^{-4}$	$M_W \cdot 10^{-4}$	M_W/M_N	$\omega_{Co} \cdot 10^2$, %	$^{**}N_{Co}$	Спосіб змішування
1	3	34	76	3,70	16,6	4,49	80,8	22,7	Розчин ML додавали до розчину солі
2	1	34	77	3,95	15,5	3,92	43,6	11,4	
3	3	8	54	4,30	40,0	9,30	15,6	10,5	
4	3	8	68	-	-	-	15,0	-	Розчин солі додавали до розчину ML
5*	3	8	93	-	-	-	35,0	-	
6*	3	8	91	4,00	48,0	12,0	30,0	24,4	Аналогічно №1-3

* умови аналогічні № 3,4, але ММХ не піддавали промиванню водою та спиртом;
$^{**}N_{Co}$ – число атомів Со в одній макромолекулі.

Як видно з результатів табл. 1, всі одержані ММХ мають значно більші молекулярні маси (м.м.), ніж вихідний ML. Збільшення M_N відбувається ~ в 2 рази (отже в 2 рази зменшується кількість макромолекул), тоді як M_W змінюється не так суттєво. Це вказує на те, що хелатні структури утворюються за рахунок взаємодії β-дикетонатних груп, які знаходяться в різних макромолекулах. Зв'язування відбувається в такий спосіб, якщо хелатоутворюючі фрагменти розташовані в макромолекулі досить щільно, і взаємодія сусідніх груп призводить до значного напруження.

Досліди №1 та №2 здійснювали в однакових умовах, проте використали різні концентрації вихідного ML. При цьому в обох випадках спостерігали зниження показника полідисперсності, що свідчить про взаємодію «великих» (з великою м.м.) та «малих» (з невеликою м.м.) макромолекул, тому ММХ мають більш рівномірний МВР порівняно з ML. Для більш розведеного розчину доля «великих» молекул, які реагують, зменшується.

Зменшення концентрації металу (досл.№1 та 3) закономірно призводить до зниження кількості металу в ММХ. Проте слід враховувати, що не весь метал, який потрапляє до ланцюга, утворює хелати. За великої кількості металу в суміші можливе утворення змішанолігандних (один ліганд β-дикетонатний, інший – хлорид аніон) металокомплексів, крім того ПММА матриця також може досить міцно зв'язувати солі металів, хоча ці зв'язки не є ковалентними. Якщо метал потрапляє до макромолекули іншим способом, ніж у вигляді хелату, він не може бути ініціюючим центром в прищепленій полімеризації, тобто швидкість процесу щеплення може бути мірою кількості β-дикетонатних фрагментів.

За однакових умов (досл.№3 та 4) порядок змішування вихідних компонентів майже не впливає на кількість металу в макромолекулі. Проте виявилося цікавим те, що коли сіль знаходиться в надлишку (у випадку коли розчин ліганду додають по краплях до розчину солі) (досл. №1 та 3), відбувається, як було зазначено вище, переважно взаємодія «великих» та «малих» макромолекул. За малих концентрацій солі в тих же умовах реагують переважно «великі» молекули (досл. №3 та 6), що призводить до значного збільшення м.м. та показника полідисперсності.

В ході експерименту було помічено, що додаткове промивання зразків водою, а потім спиртом (від надлишку солі), приводить до значного зниження виходів ММХ. Вочевидь, у разі промивання відбувається втрата частини ММХ, які мають невеликі молекулярні маси, та є розчинними в спирті. Як видно з даних табл.1, вихід зменшується приблизно на 30%, при цьому втрачається половина металу, який входить до складу ММХ. Тому нас зацікавило, як впливатиме цей факт на активність макроініціювання.

Отримані ММХ використали як МІ прищепленої полімеризації стиролу. Для цього їх розчиняли в стиролі у кількості 2 ваг. % та полімеризували за температури 85°С. В результаті отримували прищеплені кополімери ПММА-блок-ПС. Результати експерименту представлені в табл.2.

Як видно з даних, наведених в табл.2, початкова швидкість (V_0) прищепленої кополімеризації збільшується зі зростанням вмісту металу в МІ, за винятком МІ-1. Цей зразок має найбільший вміст металу, проте V_0 для нього близька до МІ-2 з вдвічі меншою кількістю кобальту. Причому прищеплений кополімер, який отримали за допомогою МІ-1, має зшиту будову. Це означає, що кількість β-дикетонатних фрагментів в них однакова, а, принаймні, половина атомів кобальту, які містяться у МІ-1, входять до складу змішаних комплексів. Такі комплекси не здатні до ініціювання, проте вони можуть обривати зростаючі ланцюги, що приводить до значного збільшення м.м. та утворення зшитих продуктів. Значення $m_{ПВ}$ є кількісною характеристикою МІ, вони також симбатно пов'язані з кількістю металу в МІ, тоді як склад кополімеру майже не залежить від

Таблиця 2

Кинетичні параметри прищепленої полімеризації стиролу ММХ та характеристики отриманих продуктів. Температура 85°С.$С_{ММХ}$=2%

*№ МІ	$V_0 \cdot 10^5$, моль/(л·с)	S, %	τ, хв	$M_N \cdot 10^{-5}$	$M_W \cdot 10^{-5}$	M_W / M_N	$m_{ПВ}$, г	$m_{МІ}$: $m_{ПС}$	$\Delta M_W \cdot 10^{-5}$	$M_W^{ПЛ} \cdot 10^{-5}$
1	8,7	10,0	161	зшитий			0,0669	1:4	-	-
2	9,3	8,4	146	1,50	13,0	8,67	0,0542	1:4	11,5	1,00
3	2,9	7,9	424	1,60	11,0	6,88	0,0178	1:4	7,0	0,67
4	2,7	7,0	447	-	-	-	0,0061	1:3	-	-
5	4,1	8,6	311	-	-	-	0,0419	1:4	-	-
6	3,8	7,2	329	1,21	20,0	16,53	0,0304	1:3	15,2	0,62
МІ відсутній	1,9	5,7	394	-	-	-	-	-	-	-

* № МІ співпадає з № досл. в табл.1

$m_{ПВ}$ – питома вага прищеплень –вага прищеплених ланцюгів на 1 г мономеру, г;

ΔM_W – різниця між M_W прищепленого кополімеру та M_W МІ;

$M_W^{ПЛ}$ - M_W одного прищепленого ланцюга, $M_W^{ПЛ} = \Delta M_W / N_{Co}$.

вмісту атомів кобальту. Розрахунок середньої м.м. одного прищепленого ланцюга ($M_W^{ПЛ}$) вказує на те що вони є меншими, ніж м.м. вихідних МІ, крім того, їх довжина залежить від м.м. ММХ.

Досліди за участю МІ-3 та МІ-6, які відрізнялися кількістю металу за рахунок втрати низькомолекулярної частини ММХ після додаткового промивання, виявили, що втрата половини атомів кобальту призводить до зниження на 42% швидкості макроініціювання. Отже можна зробити висновок, саме наявність низькомолекулярних ММХ вносить вагомий вклад в активність МІ. В таких металокомплексах хелатні групи стерично є більш доступними для мономеру, адже відомо, що у разі ініціювання низькомолекулярними β-дикетонатами, стадією, що лімітує швидкість ініціювання, є утворення комплексу між мономером та β-дикетонатом [8]. Цей висновок підтверджують і значення показника полідисперсності: у МІ-3 він зменшується в процесі щеплення, а у МІ-6 збільшується за рахунок зростання м.м. «малих» макромолекул.

Таким чином, в ході проведеного дослідження в різних умовах були синтезовані ММХ β-дикетонатного типу іммобілізовані на ПММА матриці. Виявлено, що умови синтезу суттєво впливають на кількість атомів металу в полімерному ланцюзі та на спосіб їх зв'язування з макромолекулою, що відбивається на активності таких ММХ, як МІ, в реакції прищепленої кополімеризації стиролу.

1. Помогайло А.Д.. *Катализ иммобилизованными комплексами*. М.: Наука, 1991. 448 с.
2. Шевченко О.В., Волошановский И.С., Буренкова Е.В.*Синтез макрохелатов с β-дикетонатными фрагментами*. Вісник ОНУ. Хімія. 2009. Т.14, № 4. С.119-126.
3. Шевченко О.В., Буренкова Е.В., Волошановский И.С. *Комплексообразование - способ синтеза макроинициаторов, содержащих в цепи фрагменты β-дикетоната кобальта*. Вопросы хим. и хим.технологии. 2010. № 5. С.31-34.
4. Волошановский И.С., Шевченко О.В., Буренкова Е.В., Бербат Т.И. *Термоокислительная деструкция полиметилметакрилатов, содержащих в цепи β-дикетонатные фрагменты*. Журн. общ. химии. 2008. Т.78, № 7. С.1163-11167.
5. Волошановский И.С., Зинченко О.Ю., Шевченко О.В., Буренкова Е.В. *Бактерицидные свойства полимерных пленок с β-дикетонатными группами по отношению к грамотрицательным микроорганизмам*. Вісник ОНУ. Хімія. 2011. Т.16, № 4. С.50-56.
6. Shevchenko O.V., Zinchenko O.Yu., Voloshanovsky I.S., Burenkova K.V.. *Effect of some metal β-diketonates on the bactericidal actvity of polymer films against gram-positive microorganisms***.** Visnik ONU. Himija. 2012. Bd.17, № 4. pp. 42-48.
7. Шевченко О.В., Волошановский И.С., Буренкова Е.В. *Причины кинетических и структурных особенностей полимеризации метилметакрилата, инициированной метакрилоилацетонатом кобальта (II)***.** Вісник ОНУ. Хімія. 2013. Т.18, № 2. С.49-56.
8. Низельский Ю.Н. *Каталитические свойства β-дикетонатов металлов*. Киев: Наукова думка., 1983. 126 с.

ОДЕРЖАННЯ ТА ВЛАСТИВОСТІ КОМПОЗИТНИХ ГІДРОГЕЛІВ НА ОСНОВІ ПОЛІАКРИЛАМІДУ, НАПОВНЕНИХ МІНЕРАЛЬНИМИ НАНОЧАСТИНКАМИ

О.М. Шевчук, Н.М. Букартик, М.Р. Чобіт, В.С. Токарев

Національний університет "Львівська політехніка"
вул. С. Бандери, 12, 79013, Львів, Україна
oshevch@polynet.lviv.ua

Нові технології спираються на розробки нових матеріалів, які можуть бути, зокрема, інноваційною комбінацією відомих компонентів. Так, структурне поєднання сітки полімерного гідрогелю з наночастинками (метали, неметали, оксиди металів) покращує функціональності композитного матеріалу при застосуванні в різних галузях, у тому числі каталізі, електроніці, біосенсориці, доставці ліків, нано-медицині і т.п. [1, 2]. Крім того, таке поєднання може призвести до синергічного покращення властивостей кожного компонента: наприклад, механічної міцності гідрогелю з одночасним зниженням ступеня агрегації наночасток [3, 4]. Цей взаємний позитивний вплив і пов'язані потенційні застосування викликали сплеск інтересу в останнє десятиліття у багатьох дослідницьких групах.

Було розроблено різноманітні нанокомпозитні гідрогелі з різним типами наночастинок (НЧ), вбудованих в сітку гідрогелю. В той же час, попри існування цілої низки способів формування нанокомпозитних матеріалів, розвиток науки і техніки вимагає створення простих і доступних, та удосконалення існуючих способів одержання полімер-мінеральних композитів з покращеними характеристиками.

Тому метою даної роботи було одержання нанокомпозитних полімерних матеріалів на основі структурованих гідрогелів з вбудованими мінеральними наночастинками методом полімеризаційного наповнення та дослідження їх колоїдно-хімічних та фізико-механічних властивостей.

Як мінеральні наповнювачі було використано наночастинки гідроксиапатиту (ГАП), а також оксидів TiO_2 та ZnO. Структуровані нанокомпозитні поліакриламідні гідрогелі з вбудованими мінеральними наночастинками отримували наступним чином. На першій стадії одержували мінеральні НЧ, модифіковані реакційноздатними кополімерами (РК) на основі пероксидного мономеру 5-трет-бутилперокси-5-метил-1-гексен-3-іну (ПМ), малеїнового ангідриду (МА) та бутилметакрилату (БМА). Напівпровідникові НЧ TiO_2 та ZnO отримували модифікацією їх поверхні РК з 1%-го ацетонового розчину РК при співвідношенні тверда фаза : розчин = 1 : 3 при температурі 298 К. Час модифікації – 2 год.

Синтез пероксидованого гідроксиапатиту проходив згідно реакції:

$$10\ CaCl2 + 6\ (NH_4)_3PO_4 + 2\ NH_4OH \rightarrow$$

$$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 + 20\ NH_4Cl$$

У реакційну суміш додавали розчин реакційноздатного кополімеру, який адсорбувався на новоутвореній поверхні наночастинок ГАП, забезпечуючи її модифікацію та активацію.

На другій стадії проводили прищеплену полімеризацію акриламіду, ініційовану пероксидними групами РК, попередньо іммобілізованими на поверхні НЧ. Для цього готували розчин АкАм у воді, у який додавали мінеральні НЧ. Співвідношення компонентів [АкАм]:[H_2O]:[НЧ]=1:1:1 мас для НЧ TiO_2 та ZnO або 1:1:1,5 у випадку НЧ ГАП. Отриману пасту гомогенізували і завантажували в ампулу. Температура полімеризації 353К, час – 8 год. Для підвищення ступеня зшивки в розчин АкАм додавали структуруючий агент N,N'-метилен-біс-акриламід (МБА) в кількості 0,5-2%. У випадку синтезу наповнених гідрогелів на основі НЧ ГАП полімеризацію ініціювали персульфатом амонію, який попередньо розчиняли у воді.

Таким чином, полімеризаційним/реакційним наповненням було одержано структуровані гідрогелі на основі поліакриламіду з вбудованими наночастинками гідроксиапатиту (ГАП), попередньо модифікованими реакційноздатним кополімером ПМ-МА або низкомолекулярними модифікаторами поверхні, що містять подвійні зв'язки, здатні до полімеризації – олеїновою кислотою (ОК) чи лляною олією (ЛО). Показано, що фізико-механічні характеристики отриманих нанокомпозитів визначаються природою модифікатора НЧ (рис. 1). З термо-механічних кривих видно, що нанокомпозит на основі НЧ ГАП, модифікованих пероксидовмісним РК ПМ-МА не розм'якшується навіть при Т=405К, що свідчить про формування високоструктурованого і жорсткого нанокомпозитного матеріалу. Найнижчу термо-механічну стійкість демонструє зразок на основі немодифікованого ГАП. Це пояснюється тим, що у випадку немодифікованих мінеральних НЧ через велику різницю між поверхневими енергіями

гідроксиапатиту та полімерної матриці та низьку сумісність цих компонентів відбувається агломерація наночастинок, і, як результат, знижується рівномірність їх розподілу в полімері, що й призводить до погіршення фізико-механічних властивостей нанокомпозитного матеріалу.

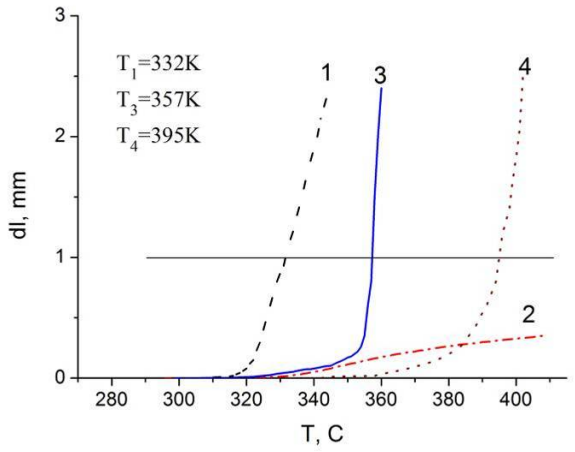


Рис. 1. Термомеханічні криві нанокомпозитів на основі НЧ ГАП: немодифікованих (1) та модифікованих РК ПМ-МА (2), ОК (3), ЛО (4).

Композити на основі НЧ ГАП, модифікованих низькомолекулярними реакційноздатними модифікаторами займають проміжне становище за своїми фізико-механічними властивостями, причому зразок на основі НЧ ГАП, модифікованих лляною олією, характеризуються вищим значенням теплостійкості по Віка. Це може пояснюватись вищим вмістом подвійних зв'язків у цій сполуці в порівнянні з олеїновою кислотою, які можуть приймати участь в реакціях структурування.

В результаті модифікації наночастинок TiO_2 та ZnO, які використовуються як широкозонні напівпровідники (зокрема, в фотовольтаїчних комірках), пероксидвмісними модифікаторами отримано мінеральні наночастинки з тонким адсорбційним полімерним шаром, пероксидні фрагменти якого здатні ініціювати радикальні процеси (табл. 1).

Модифіковані таким чином наночастинки було використано як наповнювач-ініціатор при синтезі наноструктурованих поліакриламідних гідрогелів. Видно, що за відсутності додаткового зшиваючого агенту гель-фракція одержаних композитів є низькою, і структурований гідрогель, здатний до набрякання у воді, не утворюється. Тому в подальшому при синтезі наповнених зшитих гідрогелів в реакційну суміш вводили додатковий зшиваючий агент МБА, що дозволило отримувати структуровані нанокомпозитні гідрогелі з високим ступенем зшивки. За відсутності додаткового структуруючого агенту гель-фракція, розрахована на полімер, становить близько 50-65%, а при застосуванні МБА, в залежності від його вмісту – 85-97%. Слід відзначити, що здатність до набрякання зразків, наповнених ZnO є суттєво вищою, ніж для гідрогелів, наповнених TiO_2 (табл. 1). Це, очевидно, пояснюється меншим розміром НЧ TiO_2, що, при однаковому масовому вмісті пероксидованого наповнювача веде до зростання кількості центрів структурування, і, як наслідок, до формування гідрогелю з вищим ступенем зшивання і, відповідно, гіршою здатністю до набрякання.

Результати досліджень фізико-механічних властивостей отриманих гідрогелів з вбудованими наночастинками TiO_2 та ZnO добре узгоджуються з даними, отриманими при вивченні здатності гідрогелів до набрякання (табл. 2).

Таблиця 1

Умови синтезу та характеристики гідрогелів на основі НЧ TiO_2 та ZnO, модифікованих пероксидовмісними РК ПМ-БМА-МА (29:27:44)

№	Природа НЧ	$A_{РК}$, мг/г	$C_{МБА}$, % мол	Гель-фракція, %		Ступінь набрякання, %
				Загальна	Відносно полімеру	
1	TiO_2	24,4	0	74,5	49,1	-
2			0,5	96,0	92,0	301
3			1	98,5	97,0	172
4			2	95,1	90,2	154
5	ZnO	20,0	0	83,0	66,1	
6			0,5	91,8	84,5	870
7			2	96,3	92,7	309

Таблиця 2

Залежність фізико-механічних властивостей наповнених гідрогелів на основі поліАкАм та модифікованих РК мінеральних НЧ від складу композиту

	Наповнювач	$C_{МБА}$	S, мм²	F, Н	P, кПа	ε, %
1	TiO_2	0	25,5	33,7	1321	665
2		0,5	25,5	53,4	2093	422
3		1,0	26,4	91,7	3472	42
4		2,0	25,5	89,5	3509	34
5	ZnO	2,0	25,5	12,8	501	899

Так, зі збільшенням концентрації додаткового структуруючого агенту МБА зростає міцність при розриві (Р) з одночасним зменшенням відносного видовження при розриві (ε), що може пояснюватись збільшенням густоти зшивки і жорсткості полімерного гідрогелю. В той же час, навіть за відсутності МБА, попри низьку величину гель-фракції, отримані гідрогелі характеризуються достатньо високими фізико-механічними властивостями.

Таким чином, розроблено методи одержання та синтезовано методом полімеризаційного наповнення нанокомпозитні гідрогелі на основі поліакриламіду та мінеральних НЧ гідроксиапатиту, TiO, ZnO, попередньо модифікованих реакційноздатними полімерами. Отримано структуровані нанокомпозитні гідрогелі з високим ступенем зшивки. За відсутності додаткового структуруючого агенту гель-фракція, розрахована на полімер, становить близько 50%, а при його застосуванні, в залежності від його вмісту – 92-98%. Показано, що фізико-механічні характеристики отриманих наповнених нанокомпозитів значною мірою визначаються природою, розміром мінеральних НЧ та природою реакційноздатного модифікатора поверхні НЧ.

1. Bari S.S., Chatterjee A., Mishra S. Biodegradable polymer nanocomposites: An overview // Pol. Rev.- 2016.- V. 56 (2).- P. 287–328.
2. Gaharwar A.K., Peppas N.A., Khademhosseini A. Nanocomposite hydrogels for biomedical applications // Biotech & Bioeng.- 2014.- V. 111(3).- P. 441–453.
3. Haraguchi K., Takehisa T. Nanocomposite Hydrogels: A Unique Organic–Inorganic Network Structure with Extraordinary Mechanical, Optical, and Swelling/Deswelling Properties // Advanced Materials. – 2002. – V. 14 (16). – P. 1120-1124.
4. Merino S., Martín C., Kostarelos K. et al. Nanocomposite hydrogels: 3D polymer–nanoparticle synergies for on-demand drug delivery // ACS Nano.- 2015.- V. 9 (5).- P. 4686–4697.

СТРУКТУРНО-МЕХАНІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛІМЕРНИХ АУКСЕТИКІВ НА ОСНОВІ ФРАКТАЛЬНО–ПЕРКОЛЯЦІЙНОЇ МОДЕЛІ

Т.М. Шевчук, М.А. Бордюк

Рівненський державний гуманітарний університет
Степана Бандери, 12, 33028, Рівне, Україна
t.shevchuk81@gmail.com

Введення в полімерну матрицю наповнювача призводить до зміни властивостей утворених гетерогенних систем. У таких системах змінюються фізико-механічні властивості, зокрема можна отримати полімерні матеріали з від'ємним коефіцієнтом Пуассона. Питання створення ауксетиків, вивчення їх властивостей, моделювання їх структуроутворень розглядаються в значній кількості робіт. Значна увага звертається і на полімерні системи з від'ємним коефіцієнтом Пуассона. Моделюються макромолекулярні системи в яких, при дії зовнішнього силового поля, надмолекулярні утворення та структурні елементи макромолекул дають деформаційний відгук, що зумовлює від'ємний коефіцієнт Пуассона. Отримання та використання полімерних аускетиків на основі нано-, мікро-,мезо- і макроскопічних підходів має наукове та прикладне значення.

Широкого вжитку, в останні роки, отримала теорія фракталів, яка дозволяє не тільки описати процеси структурувань в речовині, але й спрогнозувати фізико-хімічні властивості.

Для мікроструктури полімерів характерні два крайніх випадки: а)високий ступінь впорядкування, отриманий за рахунок природного або штучного самоупорядкування; б) невпорядкованість структури – хаос. У фрактальному аналізі розглядаються і проміжні структури полімерів, які отримуються в умовах термодинамічної нерівноважності (нерівноважні процеси). Такі системи (фрактальні структури) характеризуються певним рівнем проміжного порядку. Оскільки полімерні системи володіють локальним рівнем проміжного порядку, важливим питанням є встановлення взаємозв'язку між ступенем такого порядку і фрактальною вимірністю.

Запропоновані моделі суцільного середовища для полімерів не завжди є доречними, тому що в процесі їх синтезу з'являється мікро-, мезо- і макродефекти, а коли полімери зазнають впливу силових полів вони утворюють підсистемну блочну структуру, яка володіє автомодельністю.

Так як полімерні системи є термодинамічно нерівноважними структурами і їх структурування відбувається в процесі нерівноважних процесів, то для їх досліджень використовують фрактальний аналіз і принципи синергетики.

Об'єктом дослідження використовувався наповнений термопластичний поліуретан (ТПУ) з критичним вмістом наповнювача (для систем ТПУ+Fe складав 52%, ТПУ+W – 48%, ТПУ+Mo – 43%). За результатами акустичних досліджень для ТПУ-систем визначався коефіцієнт Пуассона (1).

Таблиця 1

Коефіцієнт Пуассона, фрактальні розмірності, параметр Грюнайзена ТПУ-систем

Полімерна система	ν (1)	ν (2)	d_f	γ_L (d=3)	γ_L (d=2)	γ_L (d=1)	γ_A	D_f	$D_{f,\nu}$
ТПУ+48об.% W	-0,397	-0,423	1,206	0,336	0,759	-2,927	0,283	1,557	1,557
ТПУ+43об.% Mo	-0,365	-0,402	1,270	0,367	0,870	-2,352	0,308	1,578	1,578
ТПУ+52об.% Fe	-0,236	-0,251	1,528	0,519	1,619	-1,447	0,423	1,679	1,679

При критичному вмісті наповнювачів ТПУ-системи мали від'ємний коефіцієнт Пуассона (таблиця 1). Моделювання процесів поширення ультразвукових хвиль у таких системах як деформаційних ефектів, що розповсюджуються у вигляді еліпсоїдів обертання, дало можливість визначити теоретичні значення коефіцієнта Пуассона за швидкостями v_l, v_t та відповідними характеристичними частотами Дебая (2).

На нано- та мікрорівні наповнені полімери володіють високим ступенем самоорганізації, існуванням ближнього та кластерного порядків. ТПУ-системи, на основі такого підходу, можна розглядати як проміжні структуроутворення між повністю впорядкованими та хаотичними. Такий підхід до структури ТПУ-систем дає можливість розглядати їх як фрактальні і використовувати фрактальні підходи до аналізу наноутворень та надмолекулякулярної організації в них, а також властивостей.

Для таких систем, згідно синергетичного підходу, розраховували фрактальну розмірність структуроутворень:

$$d_f = (d-1)(1+\nu),$$

де d – евклідова розмірність простору, ν – коефіцієнт Пуассона.

Значення фрактальних розмірностей ТПУ-систем (таблиця 1) вказують на те, що структуроутворення в них мають лінійний характер, у яких виявляються площинні ефекти. На макрорівні такі системи можна моделювати як лінійні регулярні структури – квазіодномірні ґратки. Вузли таких ґраток складають частинки наповнювача, які з'єднані ланцюгами полімерів, що перебувають у витягнутій або складчастій конформації. Оскільки, $d_f > 1$, то в такому одномірному надкристалі присутня міжмолекулярна взаємодія між ґратками за рахунок структурних елементів макромолекул ТПУ. Результати розрахунків d_f свідчать, що для системи ТПУ+Fe в більшій мірі виявляються площинні ефекти.

Встановлення взаємозв'язку між d_f і ν дає змогу виразити решітковий параметр Грюнайзена як:

$$\gamma_L = \frac{d_f}{2(d - d_f)}.$$

На основі цього співвідношення визначали решітковий параметр Грюнайзена для об'ємних ефектів (об'ємних взаємодій d=3), площинних (d=2) та лінійних (d=1). Як свідчать результати розрахунків (таблиця 1), при реалізації об'ємних взаємодій між структурними елементами макромолекул (атомними групами, мономірними ланками), ангармонічні ефекти найбільше виявляються в системі ТПУ+Fe. Такий же характер ангармонізму фіксується за виявлення площинних взаємодій. Лінійні ефекти в ТПУ-системах характеризуються від'ємними параметрами Грюнайзена. Такі значення γ_L свідчать про нестійкість квазіодномірної ґратки до деформацій зсуву, розмиванням кластерного порядку, зміні ближнього порядку між структурними елементами макромолекул та виявом мембранного ефекту. Зміни в структуроутвореннях на лінійному рівні в досліджених макромолекулярних системах призводять до вирівнювання швидкостей поширення поздовжніх та поперечних ультразвукових хвиль ($\upsilon_l = \upsilon_t$).

Виникаючий ангармонізм між структурними елементами макромолекул в ТПУ-системах при поширенні ультразвукових хвиль оцінювали на основі акустичного параметра Грюнайзена:

$$\gamma_A = \frac{3(1+\nu)}{2(2-3\nu)}.$$

Розрахунки γ_A свідчать, що його значення близькі до γ_L у випадку d=3.

У рамках моделі наповненого полімеру та фрактального підходу (межовий шар у наповнених полімерах розглядається як наслідок взаємодії двох фракталів – полімерної матриці та поверхні наповнювача) визначали геометричні розміри межового шару ($l_{м.ш.}$).

У рамках моделі перколяційного кластера (кластерної моделі аморфного полімеру) розглядали різні рівні структурної організації полімерних ауксетиків. Сукупність впорядкованих областей в полімерній матриці (кластерів) складає каркас перколяційного кластера (сітка фізичних зачеплень) і характеризує першу підмножину з критичним індексом перколяції β. Області безладу (розпушена матриця) полімеру – друга підмножина з критичним індексом перколяції. Перколяційні індекси γ, t характеризують частки наповнювача, його нескінченні гілки і каркас занурений в полімер. Для визначення критичних індексів перколяції використовували співвідношення:

$$\beta = \frac{1}{d_f}; \qquad \nu_0 = \frac{2}{d_f}; \qquad \gamma = \frac{3}{d_f}; \qquad t = \frac{4}{d_f}.$$

Перколяційний нескінченний кластер полімерних ауксетиків характеризували термодинамічними критичними показниками:

$$\alpha = 2 - 2\beta - \gamma; \qquad S = \frac{t}{\nu_0} + d - 2; \qquad \theta = \frac{t-\beta}{\gamma}.$$

Характеристика S властивостей перколяційного кластера в самоподібному режимі, яка описує швидкість зростання опору фрактала з збільшенням його просторового масштабу зростає від значень S=2 (при d=2) до значень S=3 (при d=3). Величина аномальної дифузії, яка дозволяє враховувати вплив масштабу на коефіцієнт дифузії для розглянутих ТПУ-систем не змінюється і становить 1,5.

Значення фрактальних розмірностей, критичних індексів перколяції для полімерних ауксетиків істотно відрізняється від відповідних характеристик наповнених полімерів з ν > 0.

Для підтвердження цього твердження, визначали ступінь підсилення полімерних ауксетиків використовуючи перколяційні підходи. Якщо припустити, що за поширення ультразвукових хвиль приймає участь в деформаційних процесах тільки сітка полімерних кластерів з критичним індексом перколяції то:

$$\frac{E_C}{E_П} = 1 + 11(\varphi_н)^{\beta}.$$

На випадок участі у цих процесах макрорешітки, в якій деформації передаються через ланцюжок фракталів з критичним індексом перколяції t, будемо мати:

$$\frac{E_C}{E_П} = 1 + 11(\varphi_{ГС} + \varphi_н)^{t}.$$

Зіставлення значень теоретичних розрахунків згідно цих співвідношень і значень ступеня підсилення ТПУ-систем, отриманих за результатами експериментів, вказують на те, що в деформаційних процесах, які обумовлюють від'ємний коефіцієнт Пуассона, беруть участь частки наповнювача, граничного та міжфазного шару. Переважний розмір частинок наповнювача полімерних ауксетиків становить 0,9-1,0 мкм.

Використання фрактально-перколяційного моделювання структуроутворень полімерних ауксетиків дає можливість визначити структурно-мікроскопічні характеристики ТПУ-систем. Порівняння максимальних значень розмірів кластерів у перколяційній моделі та періодів макрорешітки вказує на їх кореляцію. Значення критичних індексів перколяції дозволили розрахувати механічні параметри таких систем. ТПУ-системи з від'ємним коефіцієнтом Пуассона можна моделювати як макрорешітку (перколяційний кластер) між вузлами якої здійснюється зв'язок через взаємодії фракталів.

ВПЛИВ ФОТОСЕНСИБІЛІЗАТОРА НА КІНЕТИКУ ЕПОКСИАКРИЛАТНИХ ВПС, СФОРМОВАНИХ В УМОВАХ ДОВКІЛЛЯ

Н.В. Ярова, Т.Ф. Самойленко, О.О. Бровко

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
Харківське шосе, 48, 02160, Київ, Україна
ynv25@ukr.net

Використання природного світла для ініціювання реакції синтезу полімерних композитів є актуальним не лише з наукової, а й з практичної, економічної точки зору та відповідає екологічним принципам енергоощадності та зменшення забруднення довкілля. Такий спосіб отвердднення полімерних матеріалів, зокрема, дозволяє відмовитись від джерел штучного УФ-випромінювання, необхідних для полімеризації поза приміщеннями, наприклад, при формуванні або відновленні захисних покриттів для елементів сонячних батарей. Перпективним є дослідження перебігу фотополімеризації при опроміненні зразків сонячним світлом в умовах довкілля в різні пори року. При отвердненні композицій у прохолоднішу погоду, при якій зникає сприятливий температурний вплив сонячного випромінювання на катіонну фотополімеризацію, і у хмарну погоду, при якій знижується інтенсивність природного УФ-випромінювання, постає проблема підвищення ступеня перетворення при фотополімеризації, ініційованій сонячним світлом. Цю проблему можна вирішити, додаючи до реакційної системи певну кількість фотосенсибілізатора, який підвищує чутливість ініціатора до УФ-випромінювання певної довжини хвилі.

В даній роботі проведено кінетичні дослідження фотополімеризації під дією сонячного світла епокси-акрилатних композицій на прикладі взаємопроникних полімерних сіток (ВПС) із триетиленглікольдиметакрилату (ТЕГДМ) та циклоаліфатично-аліциклічного епоксиду УП-650Т у співвідношенні акрилатної й епоксидної складових 50/50 мас. % (ВПС-ЦА) :як з уведенням фотосенсибілізатора катіонної полімеризації ізопропіл-9Н-тіоксантен-9-он (ІТК), так і без нього. Основні умови фотополімеризації та значення ступеня перетворення відповідних функційних груп компонентів ВПС через 40 хв. опромінення сонячним світлом наведено в таблиці.

Як видно з таблиці, ефективність перебігу фотополімеризації при опроміненні зразків сонячним світлом істотно залежить від умов довкілля. Як і передбачалося, найбільшою повнотою характеризується полімеризація під дією світла високої інтенсивності за високої температури. Порівнюючи ступені перетворення функційних груп за сонячної, але досить прохолодної погоди (навесні), та хмарної, але досить теплої погоди (восени), можна зробити висновок, що переважний вплив на повноту фотополімеризації має все ж таки інтенсивність сонячного УФ-випромінювання, хоча підвищення температури довкілля теж має значення. Внаслідок температурної чутливості катіонної полімеризації ефективність твердднення епоксидної складової більше залежить від погодних умов, ніж акрилатної, оскільки ступінь полімеризації ТЕГДМ залишається високим навіть при формуванні ВПС взимку. Через 40 хв. опромінення взимку для полімеризації епоксидної складової ще триває індукційний період, а низький ступінь перетворення епоксигруп, як буде показано далі на рисунку, ще зростатиме. Проте, занадто низька початкова швидкість та довготривалість індукційного періоду полімеризації за катіонним механізмом можуть негативно вплинути на експлуатаційні властивості готових виробів. Тому, при отвердненні композицій у прохолоднішу погоду, при якій зникає сприятливий температурний вплив сонячного випромінювання на катіонну фотополімеризацію, і у хмарну погоду, при якій знижується інтенсивність природного УФ-випромінювання, постає проблема підвищення ступенів перетворення при фотополімеризації, ініційованій сонячним світлом. Цю проблему можна вирішити, додаючи до реакційної системи певну кількість

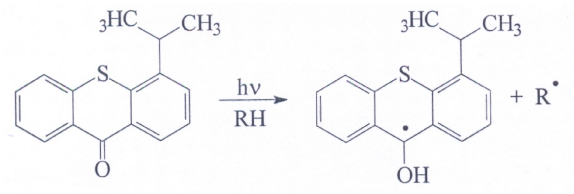
Таблиця

Результати полімеризації ВПС-ЦА в різні пори року

Пора року	Погода	I, мВт/см²	t, °C	α, %		
				Подвійні зв'язки	Циклоаліфатичні епоксигрупи	Аліфатичні епоксигруп
Літо	Сонячно	0,95±0,07	40±5	93,8	98,9	80,2
Весна	Сонячно	0,31±0,09	13±1	92,3	95,1	70,2
Осінь	Хмарно	0,15±0,05	21±1	90,5	34,3	16,0
Зима	Хмарно	0,05±0,01	1	77,7	10,0	16,0

фотосенсибілізатора, який би підвищив чутливість ініціатора до УФ-випромінювання певної довжини хвилі.

Одним із найбільш поширених фотосенсибілізаторів катіонної полімеризації є ізопропіл-9Н-тіоксантен-9-он (ІТК), який ефективніше, ніж онієві фотоініціатори, поглинає світло в інтервалі 350-400 нм, де розташовані максимуми випромінювання як сонця, так і ртутної УФ-лампи. Катіон, який безпосередньо ініціює реакцію фотополімеризації, утворюється внаслідок окисно-відновної реакції між ІТК і ТСГФФС. Крім того, вільні радикали, утворені при фотолізі ІТК здатні водночас ініціювати і фотополімеризацію за вільнорадикальним механізмом.



Отримані кінетичні криві наведено на рисунку.

Результати дослідження показують, що реакція полімеризації може бути реалізована і взимку, хоча й з повільніше (кінетичні криві виходять на плато набагато пізніше, ніж при полімеризації влітку). Введення ІТК істотно підвищує кінцевий ступінь перетворення функційних груп, особливо епоксидних (на 8,4 та 15,0 % для циклоаліфатичних і аліфатичних епоксигруп відповідно). При введенні фотосенсибілізатора ступінь перетворення подвійних зв'язків через 150 хв. складає 93,6%, аліфатичних епоксигруп – 64,4 %, а циклоаліфатичних епоксигруп – 95,2 %, що практично відповідає результатам, отриманим при опроміненні УФ-лампою протягом 40 хв.

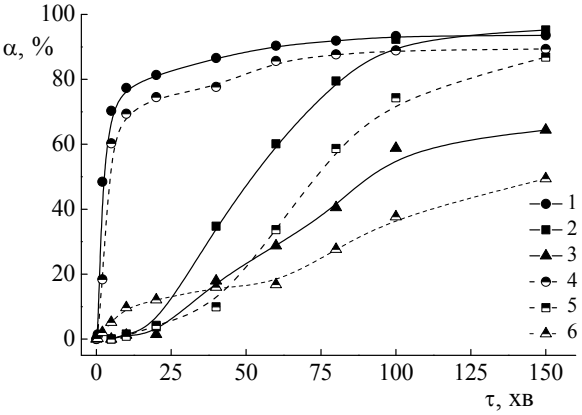


Рисунок. Кінетичні криві перетворення у ВПС-ЦА:
1 – подвійних зв'язків з введенням ІТК;
2 – подвійних зв'язків;
3 – циклоаліфатичних епоксигруп з введенням ІТК;
4 – циклоаліфатичних епоксигруп;
5 – аліфатичних епоксигруп з введенням ІТК;
6 – аліфатичних епоксигруп.

В результаті проведених досліджень в умовах зовнішнього природного середовища було сформовано одночасні епокси-акрилатні ВПС та доведено ефективність використання сонячного світла як альтернативного джерела УФ випромінювання для твердннення даних систем за наявності такого сенсибілізатора як ІТК навіть взимку.

КІНЕТИЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ЕПОКСИУРЕТАНОВОГО СПОЛУЧНОГО ДЛЯ БІОКОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ

Л.М. Ященко, Н.В. Ярова, Т.Ф. Самойленко, О.О. Бровко

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
Харківське шосе, 48, 02160, Київ, Україна
ynv25@ukr.net

Нині виготовлення композиційних матеріалів на основі рослинних волокнистих наповнювачів є актуальним завдяки природному походженню, доступністю, дешевизною, не токсичністю, здатності розкладатися в умовах довкілля. Також вони забезпечують високу механічну міцність, легкість, гнучкість і здатність до звукоізоляції. Серед доступних у наших кліматичних умовах рослин для синтезу волокнистих композитів варто відзначити технічну коноплю як джерело целюлозних волокон, здатних зміцнити полімерні матеріали, та швидко відновлювальний природний ресурс, який часто використовують у будівничій сфері. Як сполучні для природних рослинних волокон найчастіше застосовують епоксидні, які характеризуються високою адгезією, теплостійкістю, відсутністю летких продуктів отвердненння. Проте, водночас епоксиди виявляють підвищену крихкість і низьку ударостійкість. Одним зі способів усунення цих недоліків і регулювання властивостей епоксидних матеріалів є їх модифікація реакційноздатними олігомерами, зокрема, ізоціанатами, що зумовлює утворення епоксиуретанів.

На сьогодні одним з найважливіших способів отримання епоксиуретанів є синтез на основі епоксид-ізоціанатних композицій, в яких гідроксильні групи епоксидного олігомера взаємодіють з NCO-групами ізоціанатів. При цьому важливо дослідити реакції, які відбуваються як при формуванні полімерного сполучного, так і при його взаємодії з наповнювачем, підібрати оптимальний режим твердненння, що дозволить цілеспрямовано регулювати процеси та отримувати полімерні матеріали з необхідними властивостями.

В даній роботі, як полімерне сполучне при формуванні композиційного матеріалу, синтезували епоксиуретан, для синтезу якого використали поліізоціанат марки «Lupranat M 20S» (ПІЦ), епоксидну смолу ЕД-20, рідке натрієве скло з силікатним модулем 2,9-3,0, відсоток вільної води становив – 56,0 % (РС). Епоксиуретанова композиція містить компоненти в еквівалентному співвідношенні.

Температуру реакції під час експерименту змінювали від 100 до 140 та 160°С.

Як волокнистий наповнювач використовували конопляну кострицю (подрібнена частина рослинного стебла коноплі, отримана під час його первинної обробки). Конопляна костриця являла собою частинки розміром 0,05 – 5,0 мм. Форму і розміри частинок оцінювали за допомогою оптичного мікроскопа МБИ-6 в прохідному світлі. Композиційні полімерні матеріали з 60%-ним вмістом наповнювача, яким була конопляна костриця, виготовляли за температури 160 °С методом пресування.

Кінетику формування епоксиуретанової системи ПІЦ/РС/ЕД-20 та наповненого композиційного матеріалу досліджено методом інфрачервоної (ІЧ) спектроскопії з Фур'є перетворенням. Спектри зразків реакційної суміші, нанесеної тонким шаром на пластину NaCl, та готових композиційних матеріалів, попередньо перемелених і спресованих в таблетку з KBr, реєстрували через певні проміжки часу у діапазоні частот від 4000 до 600 $см^{-1}$ (рис.). Попередньо нами були проведені ІЧ-спектроскопічні дослідження взаємодії складових у модельних системах – ПІЦ/РС і ПІЦ/ЕД-20, а потім, враховуючи отримані результати, – у епоксиуретановому сполучному ПІЦ/ЕД-20/РС і у наповненому композиті на його основі.

Проведені дослідження показали (рис., спектри 1-5), що при формуванні епоксиуретанового сполучного у системі одночасно з реакцією уретаноутворення при взаємодії ізоціанатних груп ПІЦ з гідроксильними групами РС відбувається циклотримеризація ізоціанатних груп та утворюються ізоціануратні фрагменти, як додаткові вузли зшивання тривимірної сітки; реакції взаємодії ізоціанатних груп ПІЦ з гідроксильними групами, наявними у структурі ЕД-20 та ізоціанатних груп ПІЦ з вторинними гідроксильними групами, які утворюються внаслідок розкриття епоксигруп ЕД-20 з утворенням уретанових; тримеризації ізоціанатних груп з утворенням фрагментів ізоціануратів, а також взаємодії епоксидних груп з гідроксильними з утворенням етерних і вторинних гідроксильних груп.

Проте, важливо було не лише дослідити хімізм тих реакцій, які відбуваються під час синтезу полімерного сполучного, але й тих, які виникають під час формування композиційного матеріалу. Як видно з рис.

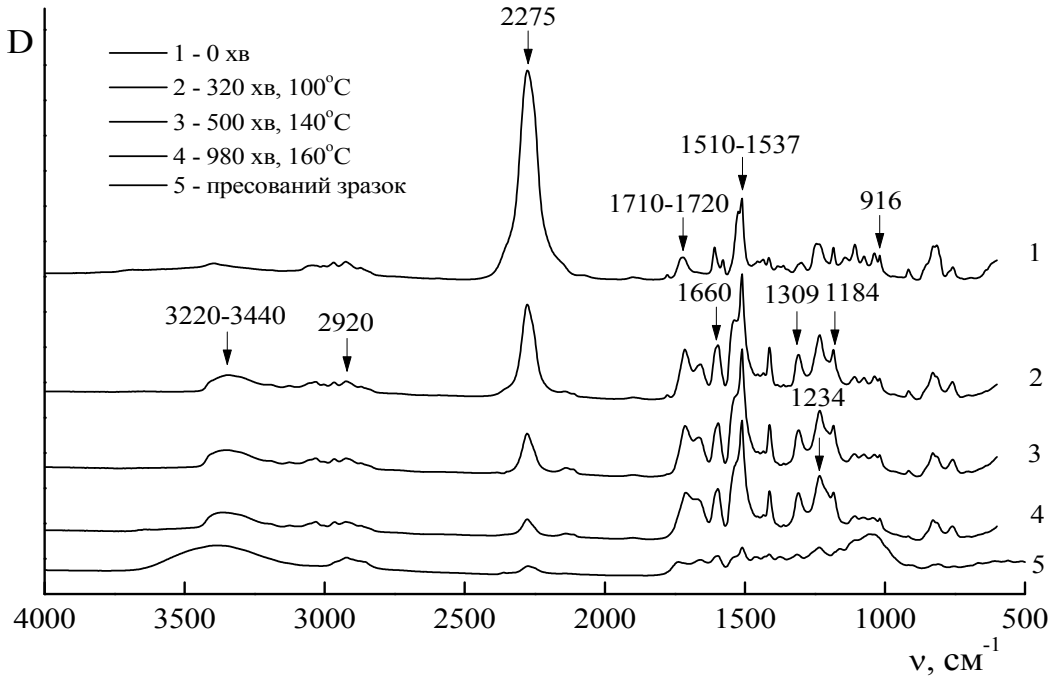


Рис. ІЧ-спектри системи ПІЦ/РС/ЕД-20 і пресованого композита.

(крива 5), має місце значне зниження інтенсивності смуги поглинання 2275 см$^{-1}$ (залишкові ізоціанатні групи), смуги поглинання епоксидних груп з максимумом при 916 см$^{-1}$, та прописується широка смуга з прихованими максимумами, що накладаються один на одного, в області 3200 - 3400 см $^{-1}$, що вказує на взаємодію між епоксиуретановим сполучним і гідроксильними групами конопляної костриці. Для підтвердження цього в ІЧ-спектрі композиційного матеріалу в області 3600-3000 см$^{-1}$ при розділенні якого за допомогою методу Гауса, виділено піки при 3445 та 3345 см$^{-1}$, які характеризують вільні та зв'язані водневими зв'язками NH-групи, відповідно. Відсутність смуги поглинання валентних коливань $\nu_{он}$ з максимумом при 3400 см$^{-1}$,які є в конопляної костриці дає змогу підтвердити взаємодію між функційними групами епоксиуретанового сполучного та гідроксильними групами, наявними у її складі.

Ступені перетворення ізоціанатних та епоксидних груп у системі ПІЦ/РС/ЕД-20 наведено в таблиці, аналіз яких показує, що за той самий час і за тієї самої температури ізоціанатні та епоксидні групи, на відміну від модельних систем, вичерпуються значно швидше. Це підтверджує наявність сумарної хімічної взаємодії ізоціанатних груп з гідроксильними групами у складі РС і ЕД-20, а також їхню участь у розкриті епоксидних циклів.

Таблиця

Ступені перетворення функційних груп у системі ПІЦ/РС/ЕД-20 та пресованому зразку

Час, хв	Температура, °С	Ступінь перетворення функційних груп, %	
		Ізоціанатних	Епоксидних
320	100	46,2	7,6
500	140	75,9	42,7
980	160	89,5	79,4
Біокомпозит		95,8	97,3

Аналіз наведених в таблиці значень ступеня перетворення ізоціанатних та епоксидних груп у пресованому зразку композиційного матеріалу, показує практично повне вичерпання ізоціанатних та епоксидних груп.

Таким чином, в процесі дослідження встановлено, що при формуванні епоксиуретанового сполучного послідовно проходять реакції уретаноутворення та тримеризація ізоціанату. Вивчено вплив температури реакційного середовища на перебіг хімічних реакцій при формуванні епоксиуретанового сполучного. На основі синтезованого епоксиуретанового сполучного отримано полімерний композиційний матеріал, що містить як волокнистий наповнювач конопляну кострицю. Визначено оптимальну температуру формування полімерного композиційного матеріалу, яка становить 160°С і при якій відбувається практично повне вичерпання функційних груп епоксиуретанового сполучного та конопляної костриці.

АВТОРСЬКИЙ ПОКАЖЧИК

AUTHOR INDEX

Aliyeva S.B. <**9**>
Alosmanov R.M. <9>
Azizov A.A. <9>

Bei I.M. <259>
Bekeshev V.G. <294>
Belov N.A. <294>
Belyanovskaya E.A. <285>
Bimbetova G. <309>
Boiteux G. <190>
Bondaruk O.M. <124>
Budzinska V.L. <259>
Buniyatzadeh I.A. <9>

Davidenko N.O. <288>
Dulebova L. <199>

Espuch E. <269>

Fainleib A. <269>
Fainleib A.M. <221, **311**>

Gajdos I. <199>
Garbacz T. <161>
Geraschenko I.I. <124>
Grande D. <221, 269>
Grigoryeva O.P. <221>
Grigoryeva O. <269>
Gubinskyi M.V. <285>

Iakubchak O. <212>
Ignatovskaya M. <212>

Kanbur Y. <**123**>
Karabanova L.V. <**124**>
Klymchuk D. <212>
Kobzar Ya.L. <146, 294>
Kovalchuk A.I. <**146**>
Kunitskaya L.R. <106>
Kurioz Yu.I. <146>

Lytovchenko R.D. <285>

Maharramov A.M. <9>
Maksin V. <212>
Mishurov D.O. <50>

Nazarenko V.G. <146>
Nesin S.D. <124>
Nosach L.V. <124>

Partsevskaya S.V. <106>
Permyakova N. <**212**>
Permyakova N.M. <106>
Pruvost S. <190>
Purikova O.G. <**221**>
Pustovoy G.M. <285>
Pusurmanova G. <309>
Rogalsky S. <269>

Sagitova G. <309>
Sakibayeva S. <309>
Savchenko I.O. <288>
Serdiuk V.O. <**249**>
Shantarovich V.P. <294>
Shekera O.V. <146>
Shevchenko V.V. <146, 294>
Shevchuk O.M. <249>
Şişmanoğlu S. <123>
Slisenko O.V. <**259**>
Starostenko O. <**269**>
Studzinsky S.L. <288>
Sukhyy K.M. <**285**>
Syromyatnikov V.G. <288>

Tarasenko V.V. <**288**>
Tayfun Ü. <123>
Tkachenko I.M. <146, **294**>
Turebekova G. <**309**>

Vashchuk A. <269>
Voronin E.F. <124>
Voronkin A.A. <**50**>

Yılmaz G. <123>

Zheltonozhskaya T. <212>
Zheltonozhskaya T.B. <**106**>

Абдуразаков М. <**11**>
Авраменко В.Л. <61, 130>
Аксіментьєва О.І. <103, 264>
Алексєєва Т.Т. <**14**, 27>
Ананиашвили Н. <67>
Антоненко О.И. <64, 117, 160>
Антоненко О.І. <30>

Атаханов А.А. <11, 21>
Атовмян Е.Г. <**16**>
Ахранович О.Р. <**18**, 188>
Ашуров Н.Ш. <**21**>

Бабич О.В. <**24**, 200>
Бабій П.П. <**23**>
Бабіч О.В. <30>
Бабкина Н.В. <56>
Бабкіна Н.В. <**27**, **30**, 40, 127, 300>
Баран Н.М. <193>
Баранцова А.В. <**31**, 47, 74, 80>
Безродная Т.В. <160>
Безродный В.И. <160>
Бей І.М. <**34**>
Беспалько Ю.М. <321>
Білявська Л.О. <306>
Бойко В.А. <113>
Бойко В.В. <171>
Бойко В.П. <**37**, 147>
Бондарук О.М. <**40**>
Бордюк М.А. <333>
Бортницький В.І. <94>
Бохван С.І. <**43**>
Брикова О.М. <**44**, 306>
Бровко О.О. <74, 76, 336, 338>
Будзінська В.Л. <34>
Будішевська О.Г. <97, 158>
Букартик Н.М. <330>
Буренкова К.В. <327>
Бурка О.А. <264>
Буря А.И. <303>
Бусько Н.А. <31, **47**, 80>

Валовий В.П. <147>
Ванін В.В. <152>
Ващенко О.В. <130>
Ващук К.І. <192>
Воронін Є.Ф. <40>
Воронов А.С. <97>
Воронов С.А. <97, 158>
Воронцова Л.А. <30>
Вортман М.Я. <**53**>
Вострес В.А. <158>

Гаврилова В.С. <**56**>
Гаголкіна З.О. <**57**, **58**>
Галатенко Н.А. <172>
Галечко Г.М. <103>
Гаргай Х.І. <97>
Гарькавый Д.Ю. <**61**>

Гачечиладзе М. <67>
Гелеш А.Б. <113>
Гетманчук И.П. <**64**, 117>
Гиоргадзе Н. <**67**>
Глієва Г.Є. <141, 171>
Глоба Н.И. <**69**>
Головко І.О. <257>
Голуб О.С. <155>
Гомза Ю.П. <40, 108, 210>
Гончар О.М. <**72**>
Гончаренко Л.А. <87>
Гончарова Л.А. <**127**>
Горбач Л.А. <**74**, **76**>
Гранчак В.М. <254>
Грекова А.В. <115>
Гресь О.В. <**77**>
Григор'єва О.П. <266>
Гриценко О.М. <280>
Грищенко В.К. <31, 37, 47, 74, 80, 312>
Гудзенко Н.В. <31, 47, **80**>
Гуменецький Т.В. <134>
Гуменная М.А. <**83**, **86**, 262, 277>
Гуменюк В.А. <**157**>
Гуріна Г.І. <133>

Давиденко В.В. <56, 64>
Давискиба П.М. <254>
Даниленко І.Ю. <266>
Данильченко С.М. <110>
Демченко В.Л. <**87**, **88**>
Дзіняк Б.О. <135, 281>
Дзюбенко Л.С. <239>
Динжос Р.В. <**92**>
Діденко К.С. <**89**>
Дмитрієва Т.В. <**94**>
Дончак В.А. <**97**>
Драган К.С. <315>
Дрешер О.Р. <281>
Дудок Г.Д. <258>
Дутка В.С. <**100**, **103**>

Ебіч Ю.Р. <217>

Єжова В.Д. <300>

Желтоножська Т.Б. <210>
Жильцова С.В. <56, **108**>

Зінченко Є.І. <**110**>
Зінченко О.В. <300>
Знак З.О. <**113**>

Игнатова Т.Д. <**117**>
Ищенко А.А. <**120**>

Іванченко П.О. <**115**>
Ігнатова Т.Д. <30>

Калін Д.О. <**121**>
Калінкевич О.В. <110>
Калінкевич О.М. <110>
Калінський О.М. <321>
Карабанова Л.В. <40, 127>
Карандашов О.Г. <**130**>
Каратєєв А.М. <**133**>
Карпова І.Л. <315>
Карсим Л.О. <171>
Катрук Д.С. <**134**>
Кириллов С.А. <69>
Кирюхин Д.П. <165>
Кичигина Г.А. <165>
Кісельова Т.О. <272>
Кічура Д.Б. <**135**>
Клепко В.В. <43, 57, 58, 86, 89, 108, 168, 170, 277, 315>
Клименко Н.С. <86, 262, 277>
Климчук Д.О. <210>
Кобзарь Я.Л. <**137**, **140**, 143>
Кобріна Л.В. <**141**, 209>
Ковальський Я.П. <103>
Ковальчук А.И. <**143**>
Козак Н.В. <14, 89, 160, 318>
Козлова Г.А. <172>
Козяков П.В. <**147**>
Колосов О.Є. <**150**, **152**>
Колосова О.П. <152>
Колупаєв Б.Б. <**154**>
Колупаєв Б.С. <**155**>
Коляда Т.Ю. <**156**>
Коновалова В.В. <233>
Королович В.Ф. <277>
Костик О.А. <**158**>
Косянчук Л.Ф. <30, 64, 117, **160**>
Кот А.Г. <133>
Коченко О.В. <110>
Кочетова Я.В. <47>
Красінський В.В. <**161**>
Кримовська С.К. <94>
Кузьменко М.Я. <156, 157>
Кузьменко С.М. <156, 157>
Кулєш Д.В. <**162**>
Кулик А.М. <282>
Кулик Т.В. <239>
Кулікова І.О. <197>

Купянський Г.Д. <202>
Кучеренко А.М. <199>
Кущ П.П. <**165**>
Кущенко С.М. <215>

Лебедєв Є.В. <297, 300>
Левицька Х.В. <258>
Левицький В.Є. <134, 192>
Левчук В.В. <155>
Лемешко В.Н. <53>
Леонова Н.Г. <108>
Липицький С.Г. <215>
Лисенко А.Д. <327>
Лисенков Е.А. <**168**>
Литвинчук П.М. <202>
Литвяков В.І. <227>
Лихочвор І.М. <257>
Лобко Е.В. <86>
Лобко Є.В. <**170**, 219>
Логвиненко П.М. <**171**>
Ложичевська Т.В. <176>
Лукашевич С.А. <**172**>
Луцик О.Д. <74, 76>
Лыга Р.И. <235>
Ляшук Т.Г. <**175**, 257>

Мазур О.О. <**176**>
Макогон В.М. <**178**>
Максимцев Ю.Р. <154>
Малышева Т.Л. <**181**, **184**>
Мамуня Е.П. <56>
Мамуня Є.П. <**187**, 190, 194>
Марковська Л.А. <18, **188**>
Марсагишвили Т. <237>
Маруженко О.В. <**190**>
Масюк А.С. <**192**>
Матюшов В.Ф. <297>
Махровський В.М. <92>
Мачавариани М. <67>
Мельник Ю.Я. <**193**>
Метревели Д. <237>
Милованова О.И. <69>
Михальчук В.М. <235>
Мишак В.Д. <147, 245, 247>
Мідяна Г.Г. <37>
Міненко М.М. <43>
Місюра А.І. <**194**>
Міщенко Г.В. <**197**>
Моравський В.С. <**199**>
Мошковская Н. <265>
Мужев В.В. <**200**, 247>
Мышак В.Д. <200>

Невмержицька Г.Ф. <94>
Неймаш В.Б. <**202**>

Несін С.Д. <40, 43, 315>
Нестерівська С.П. <178>
Нестеров А.Е. <200>
Нестерова Е.Ю. <**205**>
Нечаєва Л.Ю. <230>
Носач Л.В. <40>
Носков Ю.В. <207>

Образков А. <265>
Оверчук Д.В. <154>
Огурцов Н.А. <**207**, 220>
Оленич Р.Р. <113>
Ольховик І.В. <202>
Орел Л.А. <88, **209**>
Оробчук О.М. <281>
Остапюк С.Н. <56>

Паляниця Б.Б. <239>
Панченко Н.В. <282>
Паньків М.П. <199>
Пархоменко Н.Й. <18, 188>
Парцевська С.В. <**210**>
Поварчук В.Ю. <202>
Подгорная Л.П. <130>
Полоз О.Ю. <**215**, **217**>
Попович Т.А. <197>
Порохня О.А. <**219**>
Пуд А.А. <207, **220**>
Радченко О.А. <**224**>
Радько В.М. <154>
Рассоха А.Н. <**225**>
Рашидова С.Ш. <21>
Рева У.В. <155>
Резанова Н.М. <239>
Решетняк О.В. <178>
Робота Л.П. <**227**, 306>
Рогальський С.П. <141>
Рогуцький І.С. <202>
Рожнова Р.А. <162, 172, 230, 272>
Руденчик Т.В. <162, **230**, 272>
Рухайло М.В. <43, 315>
Рябов С.В. <87, 88, 141, 171, 209, 224>

Савельєв Ю.В. <18, 44, 188, 227, **232**, 306>
Савельєва О.А. <18, 188>
Савін С.М. <176>
Савченко М.О. <**233**>
Сайфутдинова М.В. <**235**>
Самойленко Т.Ф. <336, 338>
Самхарадзе З. <**237**>
Сап'яненко О.О. <**239**>
Семенюк Н.Б. <258>
Семеренко Ю.А. <**242**>
Семиног В.В. <**245**, **247**>
Сергеєва Т.А. <76>
Сергеєва Л.М. <76>
Сидоренко О.В. <**252**>
Сисюк В.Г. <**254**>
Сідлецький В.О. <**257**>
Сінельникова М.А. <321>
Сінельніков С.І. <209, 224>
Скляр А.М. <110>
Скорохода В.Й. <193, **258**>
Скорохода Т.В. <258>
Слісенко О.В. <34>
Собко О.А. <**262**, 277>
Солтис М.М. <**264**>
Старокадомский Д. <**265**>
Старостенко О.М. <**266**>
Сташенко К.В. <**272**>
Стецишин Ю.Б. <97>
Стрюцкий А.В. <86, 262, **274**, **277**>
Стьопкін В.І. <202>
Суберляк О.В. <161, **280**>
Суберляк С.А. <193>
Субтельний Р.О. <**281**>
Сумська О.П. <**282**>
Сыровец А.П. <64>

Татишвили Г. <67>
Теренин В.И. <303>
Ткач В.А. <197>
Ткаченко А. <265>
Ткаченко И.М. <140, 143, **291**>
Токарев В.С. <23, 330>
Толстов А.Л. <181>
Толстов О.Л. <77, **297**, **300**>
Томина А.-М.В. <**303**>
Травінська Т.В. <44, **306**>
Турдикулов И.Х. <11>

Файнлейб О.М. <266>
Фальченко З.В. <31>
Филипович А.Ю. <**312**>
Фіалко Н.М. <92>

Хакбердиев Э.О. <21>
Хвостиков А.В. <156>

Цебрієнко Т.В. <14, 27>
Цукрук В.В. <277>
Цхакая Е. <237>

Чекайло М.О. <121>
Черкашина А.Н. <225>
Чобіт М.Р. <23, 121, 330>
Чопик Н.В. <161>
Чуенко А.И. <53>
Чумікова Г.М. <227>

Шанталій Т.А. <**315**, **318**>
Шаповал К.О. <193>
Шахабутдинов С.Ш. <21>
Швед О.М. <**321**>
Шевченко В.В. <86, 140, 143, 252, 262, 277, **323**>
Шевченко О.В. <**324**, **327**>
Шевчук О.М. <**330**>
Шевчук Т.М. <**333**>
Шекера О.В. <140, 143, 252>
Шеренковский Ю.В. <92>
Шматок Ю.В. <69>
Штомпель В.І. <14, 44, 58, 209>
Шумский В.Ф. <64, 117>

Югай С.М. <21>
Ютілова К.С. <321>

Яковлев Ю.В. <170, 219>
Яремко З.М. <264>
Ярова Н.В. <**336**, **338**>
Яцишин М.М. <178>
Ященко Л.М. <338>