НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
Інститут хімії високомолекулярних сполук

XIII Українська конференція з високомолекулярних сполук

Київ, 7 – 10 жовтня 2013

ТЕЗИ ДОПОВІДЕЙ



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

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

XIII УКРАЇНСЬКА КОНФЕРЕНЦІЯ З ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНИХ СПОЛУК

Київ, 7 – 10 жовтня 2013

XIII UKRAINIAN CONFERENCE ON MACROMOLECULES

Kyiv, October 7 – 10, 2013

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, України

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

Організаційний комітет

Голова Є.В. Лебедєв (*акад. НАНУ, д.х.н., проф., ІХВС НАНУ, Київ*)

Заступник голови Ю.В. Савельєв (*д.х.н., проф., ІХВС НАНУ, Київ*)

Секретар О.Л. Толстов (*к.х.н., ІХВС НАНУ, Київ*)

В.Л. Авраменко (*к.т.н., проф., НТУ "ХПІ", Харків*)
О.О. Бровко (*д.х.н., ІХВС НАНУ, Київ*)
В.В. Вишневецька (*УХТ ім. Д.І. Менделєєва, Київ*)
І.С. Волошановський (*д.х.н., проф., ОНУ ім. І.І. Мечникова, Одеса*)
С.А. Воронов (*д.х.н., проф., НУ "Львівська політехніка", Львів*)
В.В. Клепко (*д.ф.-м.н., ІХВС НАНУ, Київ*)
О.Ю. Колендо (*д.х.н., проф., КНУ ім. Т. Шевченка, Київ*)
В.М. Михальчук (*д.х.н., проф., ДонНУ, Донецьк*)
В.Д. Мишак (*к.х.н., ІХВС НАНУ, Київ*)
Р.А. Рожнова (*д.х.н., ІХВС НАНУ, Київ*)
С.В. Рябов (*д.х.н., ІХВС НАНУ, Київ*)
М.С. Слободяник (*чл.-кор. НАНУ, д.х.н., проф., КНУ ім. Т. Шевченка, Київ*)

Програмний комітет

Голова Ю.Ю. Керча (*чл.-кор. НАНУ, д.х.н., проф., ІХВС НАНУ, Київ*)

Заступник голови В.В. Шевченко (*чл.-кор. НАНУ, д.х.н., проф., ІХВС НАНУ, Київ*)

М.М. Братичак (*д.х.н., проф., НУ "*Львівська політехніка*", Львів*)
М.В. Бурмістр (*д.х.н., проф., УДХТУ, Дніпропетровськ*)
Ю.П. Гетьманчук (*д.х.н., проф., КНУ ім. Т. Шевченка, Київ*)
Ю.Ф. Забашта (*д.х.н., проф., КНУ ім. Т. Шевченка, Київ*)
А.М. Каратєєв (*д.х.н., проф., НТУ "ХПІ", Харків*)
Б.С. Колупаєв (*д.х.н., проф., РДГУ, Рівне*)
В.Г. Сиромятников (*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*)
Ф.Г. Фабуляк (*д.х.н., проф., НАУ, Київ*)
В.В. Шибанов (*д.х.н., проф., УАД, Львів*)
М.І. Шут (*акад. НАПН, д.ф.-м.н., проф., НПУ ім. М.П. Драгоманова, Київ*)

Локальний організаційний комітет

О.Л. Толстов (*к.х.н., ІХВС НАНУ, Київ*)
І.М. Бей (*к.х.н., ІХВС НАНУ, Київ*)
А.С. Бубнова (*м.н.с., ІХВС НАНУ, Київ*)
Н.В. Гудзенко (*к.х.н., ІХВС НАНУ, Київ*)
А.М. Дьякова (*зав. ВНТІ, ІХВС НАНУ, Київ*)
Д.В. Кулєш (*к.б.н., ІХВС НАНУ, Київ*)
В.І. Литвяков (*пров.інж., ІХВС НАНУ, Київ*)
Є.В. Лобко (*м.н.с., ІХВС НАНУ, Київ*)
М.Г. Ткаліч (*асп., ІХВС НАНУ, Київ*)

Тези доповідей XIII Української конференції з високомолекулярних сполук,
Київ, Україна, 7-10 жовтня 2013. – 589 с.

Book of abstracts of XIII Ukrainian Conference on Macromolecules,
Kyiv, Ukraine, October 7-10, 2013. – 589 p.

Рецензенти:

В.В. Шевченко, *чл.-кор. НАНУ, д.х.н., проф.*

В.Л. Авраменко, *к.т.н., проф.*

І.С. Волошановський, *д.х.н., проф.*

Т.Б. Желтоножська, *д.х.н., проф.*

В.В. Клепко, *д.ф.-м.н.*

Р.А. Рожнова, *д.х.н.*

С.В. Рябов, *д.х.н.*

Т.Т. Тодосійчук, *д.х.н.*

В тезах доповідей збережено авторський стиль викладення.

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
м. Київ 2013

ЗМІСТ
CONTENT

Пленарні доповіді *Plenary lectures*	6
Усні доповіді *Oral presentations*	21
Стендові презентації *Poster presentations*	130
Публікації *Publications*	354
Авторський покажчик *Authors index*	585

ПЛЕНАРНІ ДОПОВІДІ

PLENARY LECTURES

СОЗДАНИЕ ПОЛИМЕРОВ, РАЗРУШАЮЩИХСЯ В УСЛОВИЯХ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ НА ОСНОВЕ ПРИНЦИПОВ «ЗЕЛЕНОЙ ХИМИИ»

Ю.В. Савельев

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины, Киев

Создание экологически безопасных полимерных материалов и технологий их получения и использования – одно из приоритетных направлений полимерной химии, обусловленное необходимостью разработки полимеров высокой функциональности, поиском новых альтернативных видов сырья ввиду исчерпания углеводородных ресурсов и разработкой безопасных способов утилизации накопленных полимерных отходов.

Задача «зеленой химии» – минимизировать техногенные факторы, наносящие вред окружающей среде: несовершенные химические технологии и последствия использования химических продуктов человеком. И если экология пытается устранить вредные последствия химических производств, то «зеленая химия» - создать производства, материалы и технологии их использования, исключающие эти вызовы окружающей среде. В этом смысле принципы «зеленой химии» тождественны принципам глобального устойчивого развития, список которых включает в себя в т.ч.: ресурсосберегающие технологии; ограничение потребления (а следовательно и производства) токсических продуктов; новые безопасные материалы и технологии защиты сельскохозяйственных растений; загрязнение окружающей среды.

Используемые методы синтеза новых материалов должны быть максимально направлены на создание веществ, обладающих максимально низкой токсичностью по отношению как к человеку, так и вообще к окружающей среде. При этом функциональные характеристики создаваемых материалов не должны ухудшаться во имя снижения их токсической активности.

Разрабатываемые материалы не должны накапливаться в окружающей среде по окончании их использования и должны подвергаться разрушению под влиянием различных факторов окружающей среды – от фрагментации и до минерализации.

Исходя из этого основными принципами исследований являются следующие.

1. Экологически безопасные химические технологии, исключающие (или минимизирующие) использование вспомогательных соединений (растворителей, ПАВ и т.п.) и продукты, получаемые на их основе. 2. Материалы и ресурсосберегающие технологии устойчивого сельскохозяйственного производства, как источника безопасных продуктов питания и энергетически ценного сырья для производства биотоплив. 3. Материалы, разрушающиеся в условиях окружающей среды по окончании их использования, получаемые на основе возобновляемого сырья и продуктов переработки различных (в т.ч. полимерных) материалов. 4. Материалы биомедицинского назначения (разрушающиеся в специфических условиях тела человека, продукты распада которых безопасны для его организма).

Эффективным методом решения проблемы разрушения полимерных материалов по окончании срока их использования является использование при их создании природных соединений, для разрушения которых природой наработаны эффективные механизмы. Однако полимерные материалы, полученные путем механического совмещения синтетического и природного компонентов, на самом деле являются условно разрушающимися, поскольку в большинстве случаев разрушается лишь природный, а не синтетический, компонент, что чаше всего является следствием отсутствия взаимодействия между компонентами системы. Разрушение полимера – сложный процесс, проходящий под воздействием биотических и абиотических факторов, действующих синергически, что в конечном итоге приводит к фрагментации полимера за счет деструкции макромолекул и превращения их в низкомолекулярные соединения, способные участвовать в естественном круговороте веществ в природе.

Нами предлагается подход к решению этой проблемы путем встраивания в архитектуру макромолекулы полиуретанов фрагментов природных углеводов: моно-, ди-, полисахаридов и растительных масел (в т.ч. их гидроксилсодержащих триглицеридов), а также полисахаридов микробного происхождения - биополисахаридов, продуцентами которых являются ряд бактерий разных родов. Производство последних, как продукта микробиологического синтеза, характеризуется климатической и сезонной независимостью, простотой и, в некоторой степени, экономичностью. Создание нового поколения полимерных материалов, разрушающихся под действием биотических и абиотических факторов – глобальная проблема как з точки зрения фундаментальной науки и современного материаловедения, так и с точки зрения «зеленой химии» и экологии.

NEW CATALYTIC SYSTEMS FOR CONTROLLED SYNTHESIS OF FUNCTIONAL POLYMERS BASED ON VINYL MONOMERS

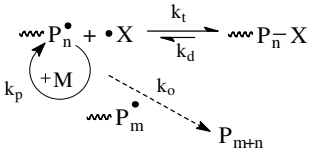
D.F. Grishin

Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod (National Research University)
23 Gagarina Prospect, 603950 Nizhny Novgorod, Russia
grishin@ichem.unn.ru

It was shown that complexes of ruthenium, nickel, cobalt, iron and some other transitional metals with different ligands did not only initiate radical polymerization of styrene, vinyl chloride, acrylonitrile, methyl methacrylate and other monomers but had a significant impact on the polymer chain propagation. A particular attention was paid to the application of complexes of transition metals in processes of polymer synthesis by Atom Transfer Radical Polymerization as the most effective approach for conducting of polymerization in "living" chain conditions. The influence of metal complexes properties especially the electronic structure of the metal atom and the ligand environment on the mechanism of polymerization as well as on molecular weight parameters, composition and properties of obtained polymers were estimated.

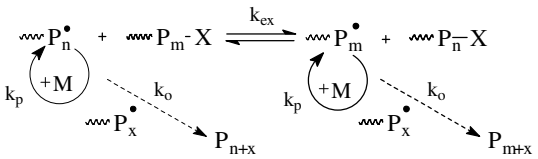
Controlled radical polymerization (CRP) has become one of the priorities of the synthetic polymer chemistry in recent years. This is primarily due to the fact that it allows to obtain unprecedented control over molecular-weight characteristics of the synthesized polymers, and also opens up broad prospects exclusively in terms of macromolecular design, including the possibility of hybrid nanoscale polymer structures. It is no coincidence that for the last 15 years more than 14,000 articles were published in this field published and more than 1,300 patents were received.

Against this background, the tremendous interest shown by the scientific community to the mentioned direction, as well as extensive use of classical free-radical polymerization in the synthesis of polymers in industrial scale (a few tens of millions of tons per year), at first glance, a very limited number of technological applications of CRP in industry in the present seems a bit strange.CRP differs from the classical free-radical polymerization in the replacement of the quadratic chain termination (the interaction between two growing macroradicals: ~ Pn • + •Pm~) by a reversible reaction of the propagating radical with fragments of the initiator or a special additive (X •). As a result of this reaction, a macromolecule with a labile end group (~ Pn-X) is formed. It that can easily dissociate thought the newly formed bond under the influence of temperature, radiation or in interaction with other active species. As a result a refreshing source macroradical, which continues to increase in the chain, is formed:



where k_t, k_d, k_p – rate constants of these reactions; M - monomer.

Furthermore, the growing macroradicals can be involved in the chain-transfer, which also determines the conduction of the process in the "living" chain mode:



where k_t, k_d, k_p – rate constants of these reactions; M – monomer.

In accordance with the nature of the regulating agent the CRP processes can be divided into three main types:

- Recombination - dissociation with stable radicals (Stable Free Radical Polymerization, SFRP);
- Processes with degenerate chain transfer (Degenerate Transfer, DT or Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer, RAFT);
- Processes accompanied by atom transfer (Atom Transfer Radical Polymerization, ATRP).

In CRP processes with recombination mechanism stable radicals as nitroxide are used as dissociation agents X•. The peculiarity of these radicals is their ability to reversibly interact with growing centers, translating them into a "sleep" state. It is extremely important that the stable radicals themselves cannot initiate the growth of new polymer chains. A recombination/dissociation technique where transition metal complexes play the role of the polymer chain growth regulators the term Organometallic Mediated Radical Polymerization (OMRP) is used. The name is due to the fact that such processes can not only regulate paramagnetic but diamagnetic metal complexes which are not radical species in nature.

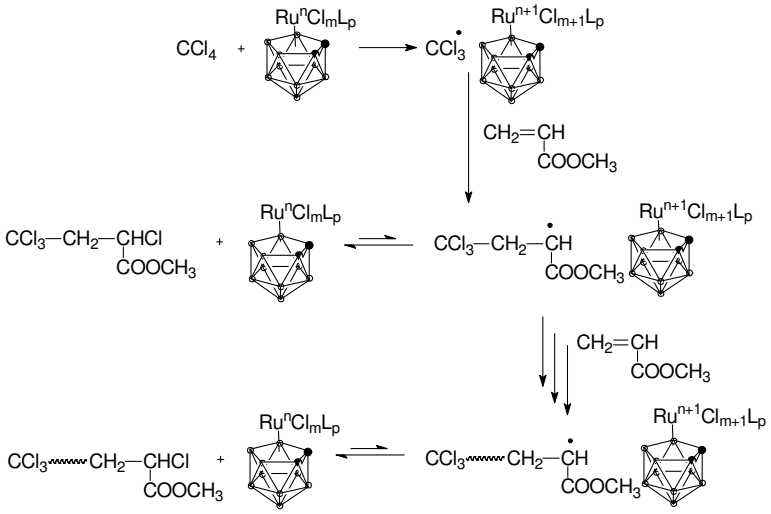
This paper discusses some specific examples of practical use of the methods of CRP for synthesis of polymer materials in industrial environments, as well as research on the prospects of development of basic and applied research in the field of polymer chemistry.

In particular, we have developed highly efficient catalyst systems for the controlled synthesis of functional polymers based on complexes of ruthenium, cobalt, nickel, manganese and other

metals. The effect of the metal atom and the ligand environment on the patterns of the polymerization process, as well as molecular-weight characteristics and properties of polymers have been investigated.

The new catalytic systems based on air-stable ruthenium carborane complexes of different structure in atom transfer radical polymerization of styrene, methyl methacrylate, buthyl acrylate and vinyl chloride were investigated. Proposed systems showed remarkable activity in controlled synthesis of poly(methyl methacrylate), polystyrene and poly(butylacrylate) leading to the well-defined polymers with narrow molecular weight distribution but were not effective for vinyl chloride polymerization.

Polymerization proceeded smoothly with linear increase of molecular weights (MW) with the monomer conversion. The living nature of radical polymerization was established via synthesis of post-polymers and block-copolymers. Molecular weight distribution (MWD) and polymerization rate of vinyl monomers were determined by the ligand environment and oxidative state of ruthenium atom. It was showed that *closo*-ruthenacarboranes are more effective catalysts than their *exo-nido* counterparts.

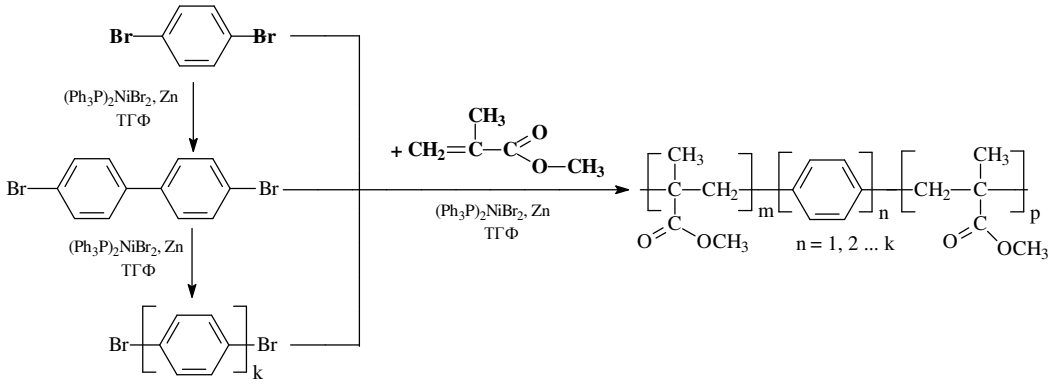


It was established that amine additives significantly accelerate polymerization of acrylic monomers in the presence of ruthenacarboranes, reduce polymerization time and allow obtaining of well-defined polymers in a short time (~100 % conversion for 2.5 hours).

The influence of ruthenacarboranes on copolymer composition and it's microstructure have been investigated too.

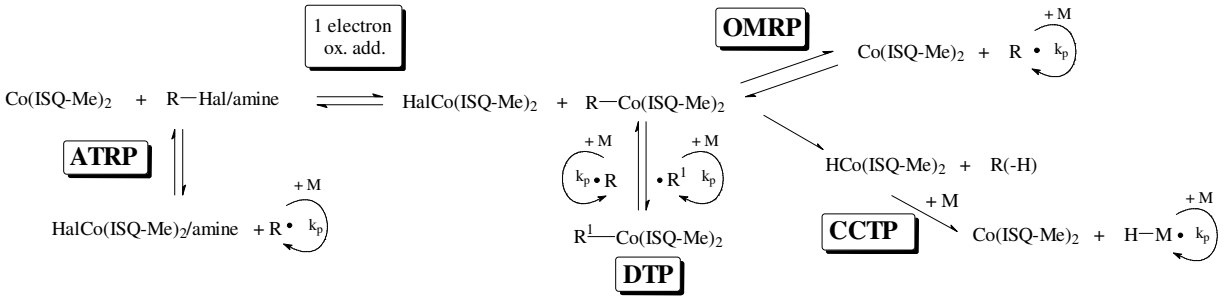
The organometallic nickel complexes with different phosphine ligands are capable to initiate radical polymerization of styrene, methyl methacrylate, butyl acrylate and some other vinyl monomers through the homolytic cleavage of the metal-carbon bond. The influence of halogenated organic compounds (ethyl-2-bromoisobutyrate, CCl_4 and others) as initiators and phosphine ligants on catalytic activity of nickel containing complexes has been investigated.

The methyl methacrylate-based polymer has been prepared. It possess blue fluorescence derived from the incorporated blocks of poly-*p*-phenylene and some other aromatic hydrocarbons. The synthesis has been accomplished in the presence of the catalytic composition bis(triphenyl-phosphine)nickel dibromide and zinc dust. The influence of ligands and solvents on the yield and properties of the block-copolymers has been studies. The molecular weight and photoluminescence properties of the block-copolymers have been defined.

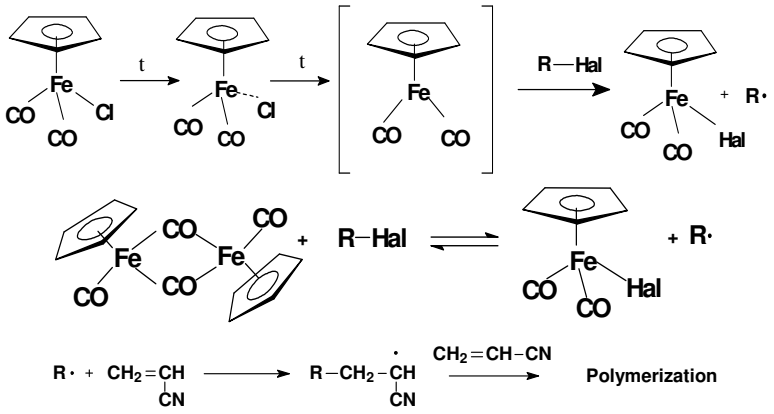


The obtained polymers may be tested for application as a material for emitting layers in Organic Light-Emitting Diode (OLED) devices.

The influence of bis-[4,6-di-tert-butyl-N-(2,6-dimethylphenyl)-o-iminobenzosemiquinonato]-cobalt(II) ($Co(ISQ\text{-}Me)_2$) on the radical polymerization of methyl methacrylate (MMA) initiated by azobis(isobutyronitrile) (AIBN) or halogenated hydrocarbons (ethyl-2-bromoisobutyrate, CCl_4) in the presence of amines at 50-90°C has been investigated. It was found that $Co(ISQ\text{-}Me)_2$ may catalyse Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP) and be used as a trapping agent in Organometallic Mediated Radical Polymerization (OMRP). CRP mechanisms was confirmed by first-order of semi logarithmic plots of $\ln([M]_0/[M])$ versus time, linear growth of MW with conversion of monomer and synthesis of block copolymers. However, in both case the control over the MW and MWD was not ideal. This disadvantage of investigated systems was caused by simultaneous participation of $Co(ISQ\text{-}Me)_2$ in the different mechanisms of polymerization (Scheme):



High-performance catalytic systems based on cyclopentadienyl iron carbonyl complexes for direct synthesis of functional polymers of vinyl chloride and acrylonitrile have been proposed. We estimate the effect of temperature conditions of synthesis, the ligand environment and other factors on the kinetic parameters of polymerization and properties of the synthesized polymers. Based on the experimental data, schemes of initiating of the process of polymerization has been proposed:



The molecular-weight characteristics of the synthesized polymers have been determined and methods of synthesis of functional polymers with predetermined molecular weights and molecular weight distribution have been studied.

Acknowledgements - This work was supported Russian Ministry of Education and Science ("Federal target program of scientific and scientific-pedagogical personnel of innovation of Russia on 2009-2013") and Russian Foundation of Basic Research (pr. 11-03-00074).

КИСЛОТНО-ОСНОВНА РІВНОВАГА В ПОЛІМЕРВМІСНИХ ДИСПЕРСНИХ ТА БІОЛОГІЧНИХ СИСТЕМАХ

М.М. Солтис, Р.С. Петришин

Львівський національний університет імені Івана Франка
вул. Кирила і Мефодія, 8, 79005, м. Львів, Україна
soltys@franko.lviv.ua

Полімери, як ефективні стабілізатори та коагулятори, знаходять все ширше застосування для регулювання колоїдно-хімічних властивостей дисперсних систем. Особливого значення такі речовини набувають в останній час при одержанні, дослідженні і використанні високодисперсних та наноструктурованих систем.

Успішне вирішення таких проблем належить дослідженням впливу високомолекулярних речовин на колоїдно-хімічні властивості дисперсних систем, серед яких важливе значення має їх агрегативна стійкість. З огляду на це, нами проведено комплекс досліджень колоїдно-хімічних властивостей мінеральних дисперсій у водних розчинах поліметакрилової кислоти та полісахаридів. Такими дослідженнями, зокрема, водних дисперсій діоксиду титану в присутності адсорбованих полімерів встановлено, що одним із найважливіших факторів є величина показника pH середовища, який визначає колоїдно-хімічні властивості систем, передусім їх агрегативну стійкість. Оскільки агрегативна стійкість таких систем зумовлена переважно електростатичною взаємодією, то вирішальну роль відіграє поверхневий заряд частинок та структура подвійного електричного шару. Структура цього шару формується як внаслідок іонізації поверхневих груп, так і адсорбції іонів із розчину. Такі процеси є безпосередньо зв'язаними з величиною pH та кислотно-основною рівновагою досліджуваної системи, визначальна роль в установлені якої відіграє природа поверхні дисперсної фази і адсорбтиву та процесу адсорбції на ній розчинних компонентів – полімерів чи поверхнево-активних речовин та іонів.

Для одержання більш повної інформації про колоїдно-хімічні властивості дисперних систем у цих умовах нами запропонований новий підхід в дослідженні кислотно-основної рівноваги. Основна суть цього методу ґрунтується на визначенні в заданих умовах констант іонізації поверхневих гідроксильних груп, від яких, в свою чергу залежить комплекс показників електроповерхневих властивостей суспензій. Константи іонізації враховують концентрації поверхневих груп, які виникають на поверхні як внаслідок адсорбції протону, так і дисоціації поверхневих гідроксильних груп, а також нейтральних гідроксильних поверхневих груп. Для їх визначення попередньо експериментально досліджують ізотерми адсорбції та визначають залежність pH суспензій від pH вихідних розчинів, і різницю між цими значеннями виражають як функцію pH вихідного розчину. Аналітичний вираз такої функції одержується через відповідні константи рівноваги і оптимізація параметрів, які характеризують досліджувану функцію, здійснюється за допомогою комп'ютерного моделювання рівноважних процесів, що мають місце в досліджуваних системах. Це дає можливість визначити ефективні константи іонізації поверхневих гідроксильних груп, а відтак передбачити низку інтегральних електроповерхневих показників досліджуваних дисперсій, зокрема: залежність дзета-потенціалу від pH середовища, ізоелектричну точку, частки нейтральних, негативно- та позитивно-заряджених поверхневих гідроксильних груп, а також груп зв'язаних внаслідок адсорбції, загальну концентрацію гідроксильних поверхневих груп, питомий електричний заряд поверхні та поверхневий потенціал.

Таким чином, проведені досліджень показують, що кислотно-основна рівновага відіграє вирішальну роль у поведінці колоїдних систем із водним дисперсійним середовищем. Такі системи зустрічаються в природі повсякчас, передусім до них відносяться усі живі організми, важлива роль у життєдіяльності яких належить таким полімерам як полісахариди, білки та поверхнево-активні речовини, які переважно знаходяться в поверхневих шарах, зокрема – в структурі клітинних ліпідних мембран. Кислотно-основна рівновага в медицині визначає гомеостаз. Тому, наприклад – життєдіяльність організму людини забезпечується строго визначеним діапазоном зміни pH рідинного середовища, так для крові pH знаходиться в межах від 7,26 до 7,45, лімфи 7,35–7,40, міжклітинної рідини 7,26–7,38. Вихід за вказані межі величини показника pH внаслідок впливу низки факторів призводить до захворювань організму, або навіть стану, не сумісного з життям. Отже, для збереження здоров'я слід систематично контролювати стан кислотно-основної рівноваги в організмі та не допускати значних відхилень її від оптимальних умов перебігу біологічних процесів.

ИОННЫЕ ЖИДКОСТИ ОЛИГОМЕРНОГО ТИПА

В.В. Шевченко

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины
Харьковське шосе, 48, 02160, г.Киев, Украина
valshevchenko@yandex.ru

Ионные жидкости благодаря высокой химической и электрохимической стабильности, высокими ионной проводимостью и растворяющей способностью, низкими горючестью и давлением насыщенных паров нашли широкое применение в различных областях науки и техники. В последнее время привлекают все большее внимание полимерные ионные жидкости, которые рассматриваются как перспективные соединения для многих областей химии и материаловедения. Полимерные ионные жидкости объединяют уникальные возможности ионных жидкостей с гибкостью и другими функциональными макросвойствами полимерных систем, что привело к возникновению нового класса полиэлектролитов, характерной особенностью которых является нерастворимость в воде. Такое сочетание открыло новые возможности применения ионсодержащих полимеров в качестве твердых полимерных электролитов, катализаторов различных химических процессов, эффективных дисперсантов и стабилизаторов, адсорбентов, прекурсоров различных материалов, пористых полимеров и др. В то же время полимерная форма ионных жидкостей утратила такое ценное качество как низкоплавкость и возможность существования в жидком состоянии в широком диапазоне температур. Например, полимерные ионные жидкости теряют высокую ионную проводимость исходных ионных жидкостей и в перспективных твердых элетролитах могут использоваться только в комбинации с низкомолекулярными ионными жидкостями в качестве аддитивов. Исходя из этого данный тип ионсодержащих полимеров корректнее объединить термином «полимерные аналоги ионных жидкостей».

В этом аспекте многообещающие перспективы могли бы предоставить олигомерные ионные жидкости благодаря их низкой молекулярной массе, возможностью сохранения жидкого состояния, в т.ч. и при комнатной температуре, особенностям реологического поведения, направленного изменения химического состава и молекулярной архитектуры. В отличие от полимерных ионных жидкостей весомым рычагом направленного регулирования свойств является изменение природы ионных групп на концах олигомерной цепи. В сочетании с присущими ионным жидкостям «драматическим» изменениям свойств при изменении химической природы противоиона это придает новые перспективы направленного изменения свойств олигомеров. В то же время данное направление создания олигомерных ионных жидкостей практически остается неразработанным.

Исходя из имеющихся к сегодняшнему дню данных литературы, а также результатов собственных исследований авторов, можно выделить следующие направления синтеза олигомерных ионных жидкостей, включая и олигомерных аналогов ионных жидкостей. Прежде всего, это синтез реакционноспособных катионоактивных олигомерных ионных жидкостей различной конфигурации как исходных мономеров для синтеза полимеров методами полимеризации и поликонденсации. Большое внимание уделяется и синтезу олигомерных ионных жидкостей, в том числе сегментного строения, содержащих на концах цепи соответствующие анионные и катионные группы - α.ω-диионсодержащие олигомерные ионные жидкости. С точки зрения молекулярной архитектуры олигомерных ионных жидкостей разрабатываются методы синтеза гиперразветвленых олигомерных ионных жидкостей, характеризующихся высокой плотностью соответствующих анионных и катионных групп на внешней оболочке соединений. В этом же аспекте разрабатываются и методы синтеза звездообразных и гребнеобразных кремнийсодержащих олигомерных ионных жидкостей на основе октаэдральных олигосилсесквиоксанов и полисилсесквиоксанов.

Рассмотрены особенности структуры и свойств олигомерных ионных жидкостей и влияния на них природы противоиона, приведены примеры областей использования олигомерных ионных жидкостей, полимерных композиций и функциональных полимеров, полученных с их применением. Отмечен интерес к указанным соединениям, прежде всего при создании ионпроводящих сред для электрохимических устройств различного назначения.

ЧТО ТАКОЕ ПОЛИМЕРНЫЕ КРИОГЕЛИ И КАК ОНИ ОБРАЗУЮТСЯ?

В.И. Лозинский[1], О. Okay[2]

[1] Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова РАН
ул. Вавилова 28, 119991 Москва, РФ
loz@ineos.ac.ru
[2] Istanbul Technical University, Department of Chemistry
34469 Maslak, Istanbul, Turkey
okayo@itu.edu.tr

Доклад посвящен полимерным криогелям – макропористым гелевым материалам, образование которых происходит в результате криогенной обработки раствора соответствующих предшественников, т.е. его неглубокого замораживания, выдерживания в замороженном состоянии и последующего оттаивания. Процессам криотропного свойственен ряд специфических эффектов, не встречающихся при гелеобразовании при положительных температурах. Различные полимерные криогели могут применяться и уже используются во многих прикладных областях.

Различные гелевые системы, т.е. химически или физически-сшитые трехмерные полимерные сетки, содержание иммобилизованный (сольватный) растворитель, являются одними из традиционных объектов изучения специалистами науки о высокомолекулярных соединениях. Как известно, гели можно получить либо набуханием сухого сшитого полимера, либо сшиванием мономерных или полимерных предшественников в растворе. Таким образом формируют и химически-сшитые (ковалентные) гели, и ионотропные гели, а также и нековалентные физические гели; лиогели как правило более сложной морфологии образуются из коллоидных золей. Если же раствор какого-то из подобных гелеобразователей неглубоко заморозить еще до момента достижения гель-точки, то формирование пространственной полимерной сетки в такой умеренно замороженной системе будет происходить в объеме так называемой незамерзшей жидкой микрофазы (НЖМФ), т.е. в остающихся жидкими межкристаллических областях, где растворенные вещества концентрируются. После окончания процесса и оттаивания системы получается макропористый гель, роль порогена при образовании которого выполняли поликристаллы замерзшего растворителя. Такого рода полимерные гелевые препараты получили название *криогелей* [1], а криотропное гелеобразование – это специфический тип гелеобразования, протекающего в умеренно замороженной среде.

При этом обязательным условием является замерзание исходной системы с кристаллизацией растворителя, что коренным образом отличает криотропное гелеобразование от обычных вызываемым снижением температуры золь-гель переходов, имеющих место в системах типа растворов желатины при их охлаждении, но без какого-либо фазового перехода низкомолекулярного растворителя.

В случае криотропного гелеобразования наблюдаются некоторые эффекты, обусловленные процессами криоконцентрирования исходных веществ в незамерзшей жидкой микрофазе.

Так, в таких условиях криогели можно получить при существенно меньших концентрациях предшественников, чем при формировании гелей в жидкой среде, т.е. в определенном интервале отрицательных температур имеет место как бы снижение критической концентрации гелеобразования по сравнению с гелелеобразованием в растворе при положительных температурах, причем такой эффект типичен для криотропного гелеобразования вообще, т.е. и для процессов получения химически-сшитых криогелей, и для формирования нековалентных (физических) криогелей.

Еще одна характерная особенность криотропного гелеобразования – это его ускорение при определенных минусовых температурах по сравнению с гелеобразованием тех же предшественников в незамороженной системе. Если понижение температуры исходного раствора без замораживания обычно вызывает естественное снижение скорости образования обычных гелей, а также уменьшение выхода гель-фракции, то проведение реакции в неглубоко замороженной среде часто приводит как к более быстрому (иногда на порядок) гелеобразованию, так и к более высоким значениям выхода гель-фракции. Причиной такого эффекта как раз и является повышение концентрации гелеобразователей в остающихся незамерзшими областях системы, которая, хотя внешне выглядит полностью твердой, на микроскопическом уровне гетерофазна и наряду с поликристаллами замерзшего растворителя содержит НЖМФ, где предшественники концентрируются. Фактически, криогель формируется в гораздо более концентрированном растворе, чем

исходная система, что и проявляется в виде эффекта кажущегося снижения критических концентраций гелеобразования, а также является одной из главных причин ускорения гелеобразования в подобных замороженных системах.

Температурные зависимости эффективности рассматриваемых процессов в замороженной среде носят экстремальный характер ввиду конкуренции благоприятных и неблагоприятных для гелеобразования факторов. К первым из них относятся криоконцентрирование предшественников, а для экзотермических реакций – отведение тепла от системы, ко вторым – уменьшение интенсивности процессов при понижении температуры, очень высокая вязкость НЖМФ, возникновение сетки образующегося криогеля.

Криогели могут быть сформированы не только в водных, но и в органических средах из соответствующих органорастворимых предшественников, и таким системам свойственны практически те же закономерности, что и криотропному гелеобразованию в замороженных водных средах, что свидетельствуют о достаточно универсальном характере таких закономерностей и соответствующих эффектов.

После оттаивания замороженного образца в нем остаются макропоры, заполняемые растаявшим растворителем, т.е. его кристаллики при криотропном гелеобразовании выполняют функцию порогенов [2]. Подобная макропористая, а очень часто и сверхмакропористая (губчатая) морфология полимерных криогелей, является их характерной отличительной особенностью. Поскольку каждый кристалл растет до соприкосновения с гранью соседнего кристалла, то поры в криогелях взаимосвязаны. Чем ниже температура, при которой формируется криогель, тем меньше размер кристалликов замерзшего растворителя, и поэтому соответствующие криогели имеют меньшее сечение макропор, а «характером» пористости криогелей можно управлять не только режимами криогенной обработки, но и выбором состава растворителя. При набухании губчатых широкопористых криогелей общий объем поглощаемого растворителя складывается из капиллярной жидкости, быстро проникающей во взаимосвязанные крупные поры, и сольватного растворителя в собственно гелевой фазе, т.е. в стенках макропор.

В целом, как раз особая пористость полимерных криогелей, а также достаточно простые приемы управления ею, делает эти гелевые системы привлекательными с точки зрения возможностей их применения. В частности, большая группа криогелей хорошо себя зарекомендовала в качестве материалов биотехнологического назначения. Это – носители иммобилизованных молекул и клеток, иммуносорбенты, гелевые основы безагаровых питательных сред, широкопористые подложки для культивирования животных клеток, применяемых для создания бионженерных конструкций и т.д. Наличие у этих материалов сообщающихся крупных пор позволяет использовать их в работе не только с молекулярными объектами, но и биологическими частицами, например, вирусами, органеллами, целыми клетками. Губчатые криогели из биосовместимых полимеров перспективны в качестве изделий медицинского назначения, например, в качестве осушающих или дренажных материалов. Макропористая морфология криогелей открывает определенные перспективы в разработке фильтрующих и адсорбирующих материалов. Пищевые производства очень часто используют морозильные технологии, и уже известны примеры получения пищевых криотекстуратов. Полимерсодержащие композитные льды и закрепление талых грунтов с помощью приемов криотропного гелеобразования являются областями использования таких полимерных систем в качестве конструкционных материалов.

На основании анализа результатов проведенных исследований и выполненных прикладных разработок можно сделать следующие выводы:

1. Криотропное гелеобразование – это жидкофазный процесс, происходящий в незамерзшей жидкой микрофазе макроскопически замороженной системы.
2. Конечными продуктами криотропного гелеобразования (криоструктурирования) являются макропористые (часто губчатые) гелевые материалы – криогели.
3. Полимерные криогели могут быть (в зависимости от химической природы предшественников) сформированы как водных, так и органических средах, при условии использования кристаллизующегося, а не стеклующегося, растворителя.
4. Вследствие концентрирования предшественников в НЖМФ при криотропном гелеобразовании наблюдается кажущееся снижение их критических концентраций по сравнению с гелеобразованием таких же исходных систем при положительных температурах.
5. При криотропном гелеобразовании в определенном диапазоне отрицательных температур как правило имеет место ускорение гелеобразования, а температурные зависимости скорости процесса носят экстремальный характер.
6. Свойства и структура (морфология) криогелей определяются типом и

концентрацией предшественников, природой используемого растворителя, температурными режимами процесса и его продолжительностью, присутствием растворимых и нерастворимых добавок, а также рядом других факторов.

7. Приемами криотропного гелеобразования можно получать макропористые полимерные материалы разнообразного предназначения.

Работа частично поддержана грантом РФФИ № 12-03-91371-СТ-а

1. *В.И.Лозинский.* Криогели на основе природных и синтетических полимеров: получение, свойства и области применения. // Успехи химии **71** (6) 559-585 (2002).
2. *O.Okay*. Macroporous copolymer networks. // Progr. Polym. Sci. **25** (6) 771-779 (2000).

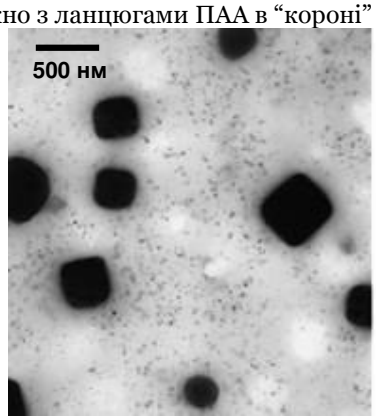
ПРОЦЕСИ МІЦЕЛОУТВОРЕННЯ ТА ІНКАПСУЛЯЦІЇ ПРЕДНІЗОЛОНУ В РОЗЧИНАХ ТРИБЛОК-КОПОЛІМЕРІВ З ХІМІЧНО КОМПЛЕМЕНТАРНИМИ КОМПОНЕНТАМИ

Т.Б. Желтоножська[1], С.В. Парцевська[1], Д.О. Клімчук[2], В.Ф. Горчев[3]

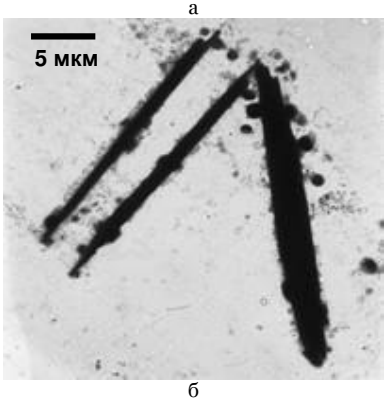
[1] Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
хімічний факультет, кафедра хімії високомолекулярних сполук
вул. Володимирська 60, 01033 Київ, Україна
zheltonozhskaya@ukr.net
[2] Інститут ботаніки, Національна академія наук України
вул. Терещенківська 2, 01601 Київ, Україна
[3] Інститут біохімії, Національна академія наук України
вул. Леонтовича 9, 01601 Київ, Україна

Раніше було показано [1], що одним з найпростіших шляхів отримання міцелярних наноконтейнерів для доставки лікарських субстанцій, які: 1) містять комплексне "ядро", 2) мають високу зв'язувальну здатність по відношенню до токсичних і погано розчинних лікарських субстанцій (подібно преднізолону, ПЗ) і 3) не можуть бути зруйновані до окремих полімерних компонентів у конкурентних процесах, що мають місце в живому організмі, є самозбірка асиметричних блок-кополімерів з гідрофільними хімічно комплементарними блоками, які утворюють інтрамолекулярні полікомплекси (ІнтраПК). В цьому контексті було досліджено міцелоутворення асиметричних триблок-кополімерів ТБК1-ТБК3 за участю хімічно комплементарних поліетиленоксиду ($M_{nПЕО}$ = 6, 14 і 35 кДа) та поліакриламіду з різною довжиною ланцюга (ПАА-*b*-ПЕО-*b*-ПАА) і запропоновано схему утворення "волохатих" сферичних міцел у водних розчинах. Було встановлено також значний ефект інкапсуляції (до 57 мас %) модельного кристалічного погано розчинного лікарського препарату ПЗ міцелами ТБК за рахунок водневих зв'язків та гідрофобних взаємодій, в результаті якої утворювались "сніжинкоподібні" міцелярні структури.

В даній доповіді представлено розвиток цих досліджень, виконаних методами динамічного світлорозсіювання і трансмісійної електронної мікроскопії з метою визначення розміру і морфології міцел ТБК, а також характеризування механізму інкапсуляції ПЗ, природи "сніжинкоподібних" структур і ролі міцел ТБК в кристалізації ПЗ. Встановлена переважно сферична морфологія міцел ТБК1 і утворення додатково незвичайних кубічних (або пластинчастих) міцел в розчинах ТБК2 і ТБК3 з більшою довжиною блоків (рис. **а**). Виявлено існування крім міцел полімолекулярного типу також мономолекулярних міцел ТБК, які є фактично індивідуальними ІнтраПК (рис. **а**). Показано, що інкапсуляція ПЗ міцелами ТБК в дослідженій області співвідношень φ = 0.065÷0.39 $моль_{ПЗ}/осн\text{-}моль_{ТБК}$ розвивалась за рівноважним механізмом завдяки реальній конкуренції між процесами інкапсуляції та агрегації ПЗ і приводила до декількох цікавих ефектів. Головним з них була сильна специфічна агрегація міцел ТБК з інкапсульованим преднізолоном завдяки зв'язуванню ПЗ переважно з ланцюгами ПАА в "короні" міцел.



а



б

Рисунок. Електронні мікрофотографії міцел ТБК3 (**а**) та композиції ПЗ з міцелами ТБК1 (**б**).

Формування великих сферичних заповнених препаратом міцел ТБК з фрактально-організованою структурою (що складалась з численних малих насичених ПЗ міцел) та утворення незвичайних кристалічних структур ПЗ за участю міцел ТБК (рис. **б**) були наслідками такої специфічної агрегації.

1. T. Zheltonozhskaya, S. Partsevskaya, S. Fedorchuk, D. Klymchuk, Yu. Gomza, N. Permyakova, and L. Kunitskaya, Eur. Polym. J. 49. 405 (2013).

АМФІФІЛЬНІ ІНВЕРТАБЕЛЬНІ ПОЛІМЕРИ ЯК НАНОРЕАКТОРИ ДЛЯ СИНТЕЗУ НАНОЧАСТИНОК МЕТАЛІВ

А.М. Когут[1], А.С. Воронов[2]

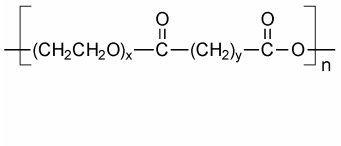
[1]Національний університет "Львівська політехніка"
вул. С. Бандери, 12, 79013, Львів, Україна
ananiy.kohut@gmail.com
[2]North Dakota State University
1735 NDSU Research Park Dr., Fargo, ND, 58102, USA

За допомогою ^{1}H ЯМР-спектроскопії і солюбілізації показано, що в неполярному середовищі макромолекули амфіфільних поліестерів і поліуретанів утворюють мономолекулярні міцели, які з підвищенням концентрації полімеру агрегують з утворенням полімолекулярних міцел. Ядро таких структур складається з полярних фрагментів ПЕГу, а оболонка – неполярних залишків аліфатичних дикарбонових кислот або ПТГФ. Утворені міцелярні структури здатні солюбілізувати гідрофільні речовини в неполярному середовищі і слугувати нанореакторами для проведення реакцій синтезу наночастинок металів (Ag, Au, Pd).

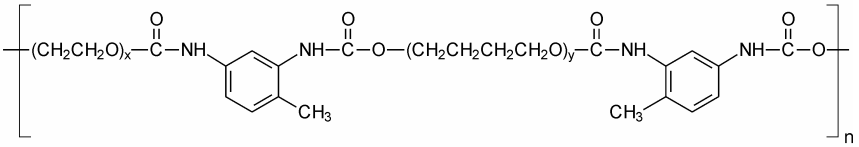
Амфіфільні полімери, тобто полімери, макромолекули яких містять одночасно гідрофільні і ліпофільні групи, привертають останнім часом значну увагу через їхню здатність до самоорганізації з формуванням міцел і складніших ієрархічних міцелярних структур. Їх утворення відбувається завдяки несумісності окремих фрагментів макромолекул амфіфільних полімерів або різній сольватації гідрофільних і ліпофільних груп молекулами розчинника. У результаті самоорганізації макромолекул амфіфільних полімерів можливе утворення міцелярних структур з різноманітними морфологіями: сферичних або циліндричних міцел, везикул, ламел, спіралей тощо. Вони мають властивості контейнерів, оскільки здатні "приймати" молекули ліпофільних або гідрофільних речовин (молекули "гостя") у внутрішню частину міцелярної структури (ядро) відповідно в полярному водному або неполярному органічному середовищах.

Метою цієї роботи було встановити можливість утворення мономолекулярних міцел і ієрархічних міцелярних структур макромолекулами амфіфільних поліестерів і поліуретанів у середовищі неполярного органічного розчинника, а також показати здатність таких самоорганізованих структур слугувати нанореакторами для перебігу реакцій синтезу наночастинок металів завдяки тому, що вони можуть солюбілізувати гідрофільні речовини всередині міцелярних доменів.

У роботі досліджувалися властивості амфіфільних поліестерів, синтезованих [1] на основі поліетиленгліколю (ПЕГ) й аліфатичних дикарбонових кислот (себацинової або додекандіової), та амфіфільних поліуретанів, одержаних [2] при взаємодії поліетиленгліколю, політетрагідрофурану (ПТГФ) і толуїлендіізоціанату:



Поліестери **1-4**



Поліуретани **5-10**

Таблиця

Склад, будова і характеристики амфіфільних полімерів

№ з/п	Полімер	Молекулярна маса M_w/ показник полідисперсності	Гідрофільно-ліпофільний баланс (ГЛБ)	Склад полімеру
1	$PEG_{300}S$	6700 / 1,43	10,1	x = 6,4; y = 8; n = 14,4
2	$PEG_{600}S$	6400 / 1,45	12,4	x = 13,2; y = 8; n = 8,4
3	$PEG_{300}D$	5500 / 1,44	9,2	x = 6,4; y = 10; n = 11,1
4	$PEG_{600}D$	17 700 / 1,81	11,4	x = 13,2; y = 10; n = 22,3
5	PEG_{1000}-*alt*-$PTHF_{650}$	18 200 / 1,37	10,9	x = 22,3; y = 8,8; n = 9,1
6	PEG_{1000}-*alt*-$PTHF_{1000}$	17 500 / 1,35	9,2	x = 22,3; y = 13,6; n = 7,5
7	PEG_{600}-*alt*-$PTHF_{650}$	16 300 / 1,42	8,6	x = 13,2; y = 8,8; n = 10,2
8	PEG_{600}-*alt*-$PTHF_{1000}$	15 100 / 1,46	7,0	x = 13,2; y = 13,6; n = 2,9
9	PEG_{1000}-*co*-$PTHF_{650}$	14 900 / 1,26	10,9	x = 22,3; y = 8,8; n = 7,5
10	PEG_{1000}-*co*-$PTHF_{1000}$	15 000 / 1,35	9,2	x = 22,3; y = 13,6; n = 10,0
11	PEG_{600}-*co*-$PTHF_{650}$	15 300 / 1,30	8,6	x = 13,2; y = 8,8; n = 9,6
12	PEG_{600}-*co*-$PTHF_{1000}$	15 800 / 1,58	7,0	x = 13,2; y = 13,6; n = 8,1

Залежно від послідовності завантаження реагентів одержували амфіфільні поліуретани з альтернатним (PEG-*alt*-PTHF) або статистичним (PEG-*co*-PTHF) розташуванням у макроланцюзі гідрофільних фрагментів ПЕГ і гідрофобних фрагментів ПТГФ. Характеристики і склад досліджуваних поліестерів і поліуретанів наведені в таблиці.

Як перший крок у вивченні можливостей використання амфіфільних полімерів як нанореакторів для проведення хімічних реакцій було знято ^{1}H ЯМР-спектри їх розчинів у неполярному розчиннику (бензолі-d_6) з метою дослідження процесів самоорганізації з утворенням міцелярних структур. На Рис. 1 наведені спектри високої роздільності $PEG_{600}S$ (амфіфільного поліестеру **2**) концентрацією 0,6%, 6% і 20%. Як видно зі спектрів і подібно до того, як було показано в наших попередніх дослідженнях [3], при концентраціях 0,6% і 6% макромолекули амфіфільного поліестеру утворюють мономолекулярні міцели завдяки мікрофазному розділенню несумісних фрагментів макромолекули. З підвищенням концентрації амфіфільного поліестеру до 20% відбувається утворення ієрархічних міцелярних структур завдяки агрегації окремих мономолекулярних міцел. Цікаво, що метиленові протони в α-положенні до карбонільної групи в залишку себацинової кислоти (протони **d**, Рис. 1d) проявляються у формі двох різних сигналів у випадку 20%-ного розчину амфіфільного поліестеру в бензолі-d_6. Значний зсув у бік сильного поля сигналу однієї частини протонів **d** (2,06 м. ч.) означає, що ці протони розташовані в неполярних доменах самоорганізованих міцелярних структур (оболонка). Зсув у бік слабкого поля, який спостерігався для іншої частини протонів **d**, вказує на те, що самоорганізація й утворення доменів відбуваються з перенесенням цих протонів у домени ПЕГу (ядро). Взаємодія з полярними фрагментами ПЕГу посилює дезекранування цієї частини протонів **d**, наслідком чого є виникнення піку при 2,14 м. ч. Подібний ефект спостерігався для метиленової групи в β-положенні до карбонільної (протони **e**, Рис. 1e), хоча він виражений слабше й обидва сигнали частково накладаються один на одного.

Для амфіфільних поліуретанів були проведені аналогічні ^{1}H ЯМР-спектральні дослідження, які показали, що при низьких концентраціях у неполярному середовищі бензолу-d_6 гідрофільні фрагменти ПЕГу і ліпофільні фрагменти ПТГФ зазнають мікрофазного розділення з утворенням мономолекулярних міцел. Підвищення концентрації амфіфільного поліуретану веде до їх агрегації з формуванням полімолекулярних міцел, які складаються з полярних і неполярних доменів.

Таким чином, за допомогою ^{1}H ЯМР-спектроскопії було показано, що досліджувані амфіфільні полімери в неполярному середовищі утворюють мономолекулярні міцели, ядро яких складається з полярних фрагментів ПЕГу, а оболонка – з неполярних залишків аліфатичних дикарбонових кислот (у випадку поліестерів) або ПТГФ (для поліуретанів). З підвищенням концентрації полімеру в розчині ці міцели агрегують з утворенням ієрархічних міцелярних структур (полімолекулярних міцел), що містять усередині домени ПЕГу (у ядрі) і відповідні неполярні домени ззовні (в оболонці).

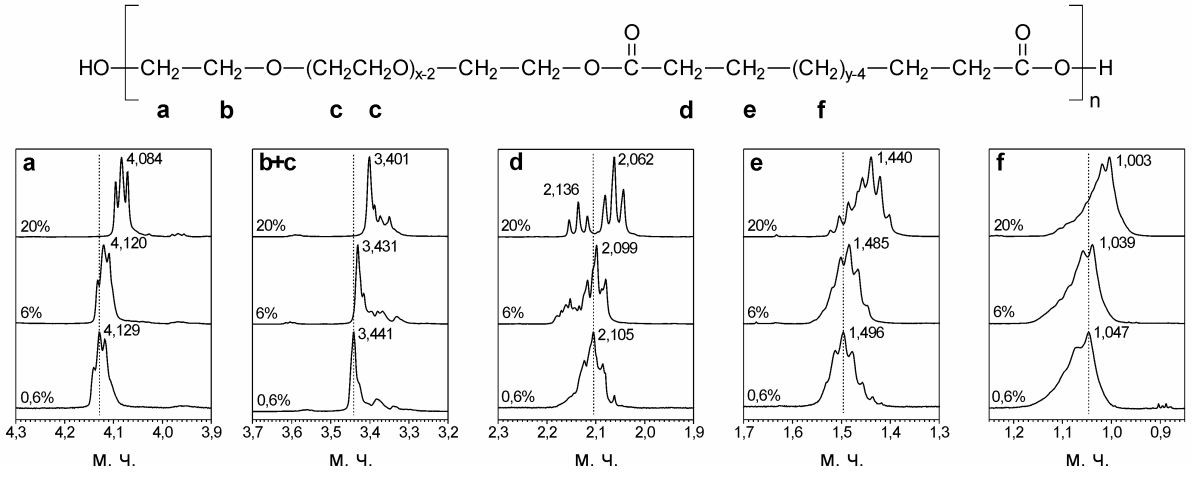


Рисунок 1. ^{1}H ЯМР-спектри розчинів амфіфільного поліестеру $PEG_{600}S$ в бензолі-d_6 концентрацією 20%, 6% і 0,6%.

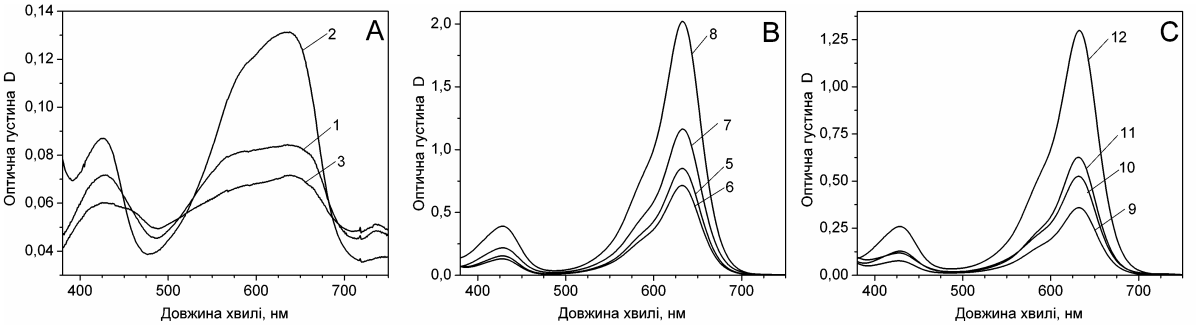


Рисунок 2. Оптичні спектри малахітового зеленого, солюбілізованого в бензолі амфіфільними поліестерами (A), альтернатними (B) і статистичними (C) амфіфільними поліуретанами.

Для підтвердження здатності міцелярних структур, утворених амфіфільними полімерами в неполярному середовищі, слугувати наноконтейнерами для полярних речовин і нанореакторами для перебігу хімічних реакцій було досліджено солюбілізацію малахітового зеленого. Відомо, що цей барвник не розчиняється в бензолі. Проте додавання кристалічного барвника до розчинів досліджуваних амфіфільних полімерів у бензолі приводило до його перенесення в рідку фазу за рахунок солюбілізації міцелами, що легко було відслідковувати за появою зеленого забарвлення розчину. На Рис. 2 наведені дані дослідження утворених розчинів за допомогою спектроскопії видимого випромінювання. Кількість барвника, солюбілізованого міцелярними структурами, визначається природою полімеру, його будовою і конфігурацією макромолекул.

Після того, як було підтверджено здатність амфіфільних поліуретанів і поліестерів до самоорганізації в неполярному середовищі з утворенням міцелярних структур, що містять гідрофільні і ліпофільні домени, було здійснено синтез наночастинок срібла, золота і паладію з використанням цих структур як полімерних нанореакторів. Наночастинки срібла утворювались при додаванні водного розчину $[Ag(NH_3)_2]OH$ до концентрованих розчинів амфіфільних полімерів у бензолі. Для синтезу наночастинок золота як вихідну речовину використовували $HAuCl_4$, а для одержання наночастинок паладію – H_2PdCl_4. Формування наночастинок металів відслідковували за допомогою спектроскопії видимого випромінювання. Наявність у спектрах характеристичних смуг поглинання з максимумами при ~420 нм і 525 нм, які з'являються завдяки явищу поверхневого плазмонного резонансу, свідчать про утворення наночастинок срібла і золота, відповідно. Відсутність смуги поглинання при 425 нм, характеристичної для H_2PdCl_4, підтверджує повне відновлення Pd^{2+} до Pd^0. Значення розмірів частинок, визначені за допомогою динамічного світлорозсіювання і скануючої електронної мікроскопії (Рис. 3), добре співпадали між собою. Залежно від типу використаного амфіфільного полімеру, конфігурації його макромолекул і концентрації, розмір наночастинок срібла варіювався в межах 6-14 нм, золота – 7-12 нм, паладію – 8-10 нм.

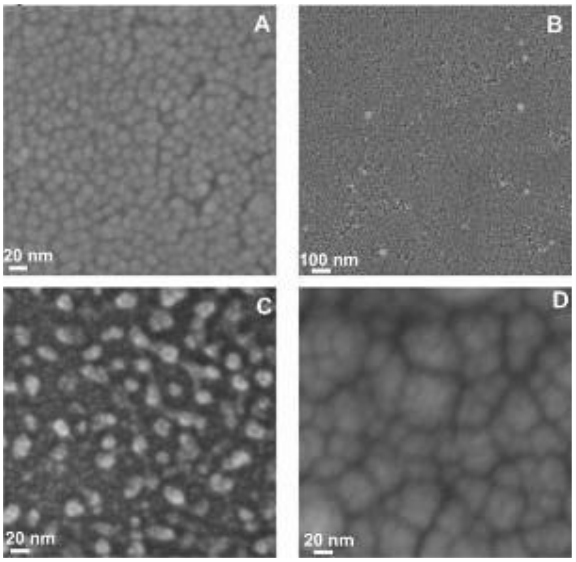


Рисунок 3. СЕМ-Зображення наночастинок срібла (A, B), золота (C) і паладію (D), синтезованих у нанореакторах на основі $PEG_{600}S$.

Завдяки наявності гідрофільних і ліпофільних фрагментів у макромолекулах досліджуваних полімерів, які одночасно є стабілізуючими агентами для синтезованих наночастинок металів, вони легко диспергуються в полярному і неполярному середовищах. Так, при розведенні концентрованих реакційних сумішей утворюються стійкі колоїдні дисперсії наночастинок в ацетоні і бензолі, які залишаються стабільними протягом декількох тижнів.

Таким чином, методом ^1H ЯМР-спектроскопії і солюбілізації було показано, що в неполярному середовищі макромолекули амфіфільних поліестерів і поліуретанів утворюють мономолекулярні міцели, які з підвищенням

концентрації полімеру агрегують з утворенням ієрархічних міцелярних структур (полімолекулярних міцел). Ядро таких міцелярних структур складається з полярних фрагментів ПЕГу, а оболонка – неполярних залишків аліфатичних дикарбонових кислот або ПТГФ. Утворені міцелярні структури здатні солюбілізувати гідрофільні речовини в неполярному середовищі і слугувати нанореакторами для проведення реакцій синтезу наночастинок металів. Завдяки наявності амфіфільних властивостей полімери стабілізують синтезовані наночастинки в середовищах різної полярності.

1. Voronov, A.; Kohut, A.; Peukert, W. e.a. Langmuir 2006, 22, 1946.
2. Hevus, I.; Kohut, A.; Voronov, A. Macromolecules 2010, 43, 7488.
3. Kohut, A.; Voronov, A. Langmuir 2009, 25, 4356.

УСНІ ДОПОВІДІ

ORAL PRESENTATIONS

РАДИКАЛЬНО-КООРДИНАЦИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

С.В. Колесов, Н.Н. Сигаева, А.К. Фризен

Институт органической химии Уфимского научного центра РАН
71 пр. Октября, 450054 Уфа, Россия
kolesov@anrb.ru

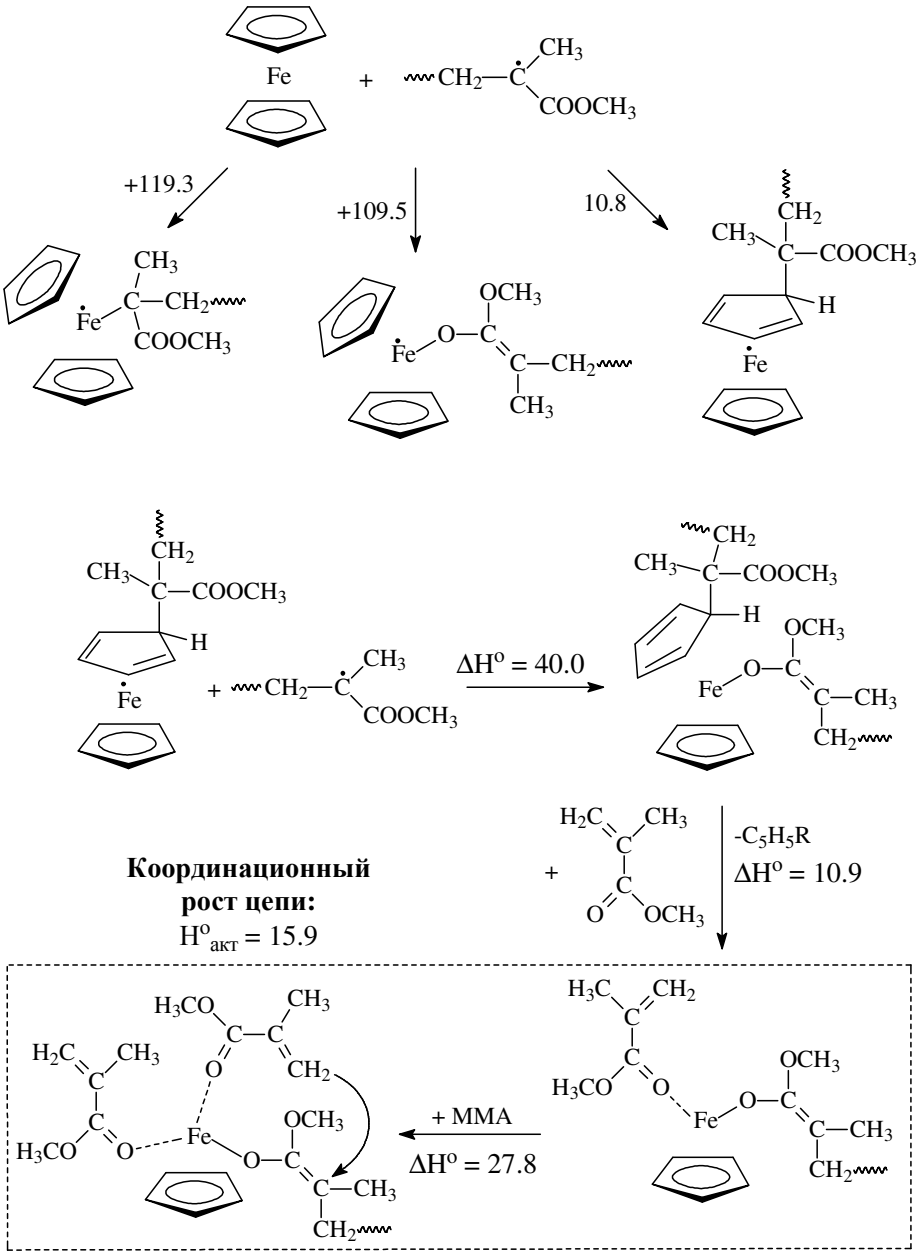
На основе анализа экспериментальных данных, накопленных для систем радикально инициированной полимеризации типичных виниловых мономеров в присутствии ряда ценовых соединений переходных металлов – Fe, Ti, Zr, а также квантово-химического анализа элементарных стадий процесса с их участием формулируется концепция радикально-координационной полимеризации. Центральным моментом концепции является представление о возможности формирования в условиях радикально инициированного процесса комплексных активных центров полимеризации (наряду с обычными свободно-радикальными центрами роста цепи), аналогичных по строению активным центрам ионно-координационной полимеризации, способных вести рост цепи не по радикальному, а по координационному механизму. Приводятся экспериментальные данные, обосновывающие механизм радикально-координационной полимеризации.

Неоспоримым достижением последних десятилетий в области полимеризационных процессов является открытие новых механизмов протекания радикально инициируемой полимеризации. Среди последних особое внимание привлекает процесс координационно-радикальной полимеризации. В нем рассматривается возможность стабилизации растущего радикала в координационной сфере координационно-ненасыщенного металла. Координационно-радикальная полимеризация сближается с процессами ионно-координационной полимеризации в том смысле, что актам внедрения мономера в цепь предшествует стадия его координационного взаимодействия с активным центом полимеризации (радикалом). Последнее обеспечивает возможности повышения селективности свободно-радикальных реакций в координационной сфере переходного металла, контроля стереохимии роста, расширения круга мономеров вовлекаемых в процесс (со)полимеризации, регулирования реакций перекрестного роста в сополимеризации и т.п. При этом существует возможность роста цепи как на свободных, так и на координационно-связанных радикалах, что принципиально обусловливает возможность проявления полицентровости каталитических полимеризационных систем. В свою очередь это будет, с одной стороны, существенно отражаться на молекулярно-массовых характеристиках полимерных продуктов, с другой стороны создает принципиальные предпосылки для управления этими характеристиками. Наиболее существенным в контексте обсуждаемой темы является то, что в координационно-радикальной полимеризации полностью сохраняются представления о радикальной природе стадии роста цепи. Между тем, анализ экспериментальных данных, накопленных для систем радикально инициированной полимеризации типичных виниловых мономеров – метилметакрилата (ММА) и стирола (Ст) в присутствии некоторых металлоценов (МЦ) – ряда ферроценов (ФЦ), титаноцендихлорида (ТЦ) и цирконоцендихлорида (ЦЦ) – типичных металлокомплексных соединений переходных металлов, а также квантово-химический анализ элементарных стадий процесса с их участием, привел к заключению о возможности существования альтернативного механизма полимеризации в присутствии данных органических соединений переходных металлов. С помощью квантово-химического моделирования продемонстрирована принципиальная возможность формирования в условиях радикально инициированной полимеризации (наряду с обычными свободно-радикальными центрами роста цепи) комплексных активных центров (АЦ) полимеризации, аналогичных по строению активным центрам ионно-координационной полимеризации. Такие АЦ полимеризации, способны вести рост цепи не по радикальному, а по координационному механизму. Показано, что для стирола и ММА строение активных центров принципиально различается как по структуре, так и по энергетике реакции роста. В случае мономеров, не содержащих полярных функциональных групп (стирол), реакция роста цепи на комплексном АЦ происходит по аналогии с механизмом «*coordination – insertion*» в ионно-координационной полимеризации за счёт внедрения мономера по связи металл-углерод. В случае полярных мономеров, содержащих гетероатомы (ММА), они координируются в комплексном АЦ по атому металла своими функциональными группами, а затем присоединяются к растущей цепи по аналогии с механизмом сопряжённого

1,4-циклоприсоединения в ионно-координационной полимеризации «*coordination – addition*».

Роль радикальных реакций в данном случае каталитической полимеризации сводится к следующему. В случае металлоценов, содержащих атомы Fe, Ti и Zr, необходимое для формирования комплексных центров полимеризации высвобождение вакансий в координационной сфере металла может осуществляться за счёт ослабления связи атома металла с одним из циклопентадиенильных лигандов после присоединения к нему радикала и последующего его вытеснения молекулой мономера. Для металлоценов, содержащих связь металл–Hal, вакантные места в координационной сфере металла могут появляться также за счёт реакции отрыва атома галогена радикалом роста.

Схему реакций, приводящих к формированию АЦ, и координационный рост цепи на примере ФЦ и ММА можно представить следующим образом. В качестве начальной (радикальной) стадии энергетически наиболее выгодно присоединение инициирующих радикалов или радикалов роста по одному из циклопентадиенильных лигандов МЦ.



Предложенный механизм **радикально-координационной полимеризации** отличается от механизма координационно-радикальной полимеризации нерадикальным механизмом роста цепи. Концепция радикально-координационной полимеризации хорошо объясняет ряд экспериментальных фактов, установленных для систем радикально инициированной металлоценовой полимеризации виниловых мономеров и не характерных для полимеризационных процессов, протекающих с участием свободных радикалов.

1. Координационный комплекс на конце растущей цепи является устойчивой валентно насыщенной структурой и после исчерпания мономера в полимеризационной системе остаются стабильные, но способные к осуществлению координационной полимеризации (живые) макромолекулы. На таких макромолекулах протекает последующая полимеризация новых порций своего или другого мономера. Экспериментально показана возможность полимеризации на полимерах, полученных в металлоценовых системах, мономеров не склонных к радикальной полимеризации, но хорошо полимеризующихся в ионно-координационных системах (гексен-1, изопрен).

2. Полимеризация на «живых» полимерах протекает с заметной скоростью даже при комнатной температуре. Расчетная энергия активации реакции роста цепи ПММА в сфере атома Fe составляет 16 кДж/моль, в сфере атома Ti около 20 кДж/моль, в сфере атома Zr – около 30 кДж/моль (для сравнения энергия активации свободно-радикального роста 19 кДж/моль). Экспериментально определенная для полимеризации ММА на ПММА-макромолекулах, полученных на ФЦ, энергия активации полимеризации составила 22 кДж/моль.

3. Комплекс $CpFe(R)(MMA)_2$ может существовать в различных конформациях. Соответственно, взаимная ориентация ММА и растущей полимерной цепи определяет образование изо- или синдио-последовательности звеньев полимерной цепи. Расчетные вероятности образования структур, обеспечивающих появление в цепи синдио-диад и изо-диад мономерных звеньев, полностью отвечают экспериментально обнаруживаемому повышению синдиотактичности ПММА, полученного в присутствии металлоценов, до 65-77 % при температуре полимеризации 60°С.

4. С т.з. существования в полимеризации двух каналов (свободно-радикального и безобрывного координационного) роста цепей хорошо объясняются конверсионное увеличение молекулярных масс (безобрывный рост) и динамика ММР – появление или, наоборот, исчезновение с конверсией полимодальности и начальные широкие ММР.

Таким образом, при анализе закономерностей образования полимеров в каталитических радикально инициируемых системах превращения мономеров следует учитывать возможность реализации механизма радикально-координационной полимеризации. Такую возможность следует рассматривать в первую очередь для систем, включающих металлорганические и металлокомплексные соединения, способные к образованию вакансий в координационной сфере металла в ходе радикальных превращений.

ФІЗИЧНІ МЕХАНІЗМИ РЕЛАКСАЦІЙНИХ ПРОЦЕСІВ В ПОЛІМЕРАХ

Л.А. Булавін, Ю.Ф. Забашта, О.С. Свечнікова

Київський національний університет імені Тараса Шевченка
Вул. Володимирська, 64/13, 01601, Київ, Україна
zabashta@univ.kiev.ua

Вивчається проблема молекулярної інтерпретації експериментальних даних, отриманих релаксаційними методами. Приведено типові температурно-частотні залежності компонент комплексних сприйнятливостей, отриманих методами механічної та діелектричної релаксації для твердих полімерів. На цих залежностях сходинки на дійсних компонентах та максимуми на залежностях уявних компонентах відповідають певним релаксаційним процесам. Аналізується сучасний стан досліджуваної проблеми. Показано, що на даний час відсутня однозначна інтерпретація жодного із релаксаційних максимумів. Ця обставина свідчить про відставання розділу фізики полімерів, в задачі якого входить вивчення релаксаційних властивостей.

Приведено короткий опис ключових молекулярних механізмів, що відповідають за релаксаційну поведінку полімерів: дислокаційний, вакансійний, солітонний. Показано, що більшість ключових механізмів може бути зведено до єдиної моделі, яка являє собою локальну релаксаційну моду – релаксатор. Приведено основні параметри та залежності, що визначають поведінку релаксатора в зовнішніх механічному та електричному полях. Введено поняття про тензор власної деформації релаксатора.

На основі згаданої моделі аналізуються експериментальні залежності комплексної механічної піддатливості аморфно-кристалічних полімерів поліоксіметилену, поліпропілену. Викладено методику, що дозволяє визначити за експериментальними залежностями концентрацію релаксаторів, що відповідають за даний релаксаційний процес, та компоненти тензор власної деформації релаксатора. На основі отриманих даних про тензор власної деформації проведено аналіз можливих молекулярних механізмів, що обумовлюють даний релаксаційний процес.

Розглянуто перспективи подальшого вивчення проблеми молекулярної інтерпретації релаксаційних процесів в полімерах.

ТОНКІ ПОЛІМЕРНІ ШАРИ З ВБУДОВАНИМИ НАНОКЛАСТЕРАМИ НАПІВПРОВІДНИКІВ

О.М. Шевчук, В.С. Токарев

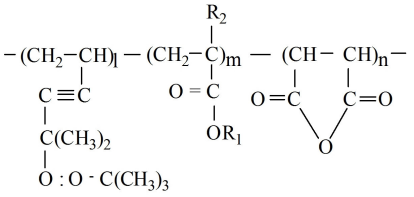
Національний університет "Львівська політехніка"
в. С. Бандери, 12, 79013, Львів, Україна
oshevch@polynet.lviv.ua

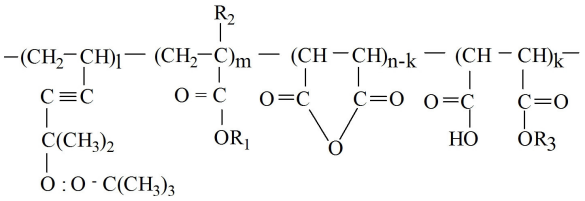
Досліджено колоїдно-хімічні властивості функціональних реакційноздатних кополімерів та закономірності формування структурованих тонких полімерних шарів на їх основі, включаючи мозаїчні та наносегреговані, а також процеси золь-гель синтезу нанокластерів напівпровідників в полімерних плівках в умовах обмеженого росту кристалів. Показано, що змінюючи будову полімерної матриці, можна регулювати розмір синтезованих в ній нанокластерів і, як наслідок, оптичні характеристики тонких нанокомпозитних плівок.

За останнє десятиріччя різко зросла зацікавленість у нанооб'єктах різної природи. Це зумовлено тим, що нанорозмірні частинки мають унікальні властивості, які суттєво відрізняються від властивостей відповідних макроматеріалів [1, 2]. Такі елементи характеризуються квантово-розмірними ефектами і, при формуванні впорядкованих періодичних структур на основі металів та напівпровідників, можуть становити значний інтерес для опто-, фото- та мікроелектроніки. Особливої уваги заслуговують так звані органо-неорганічні гібридні матеріали, а саме нанокластери (наночастинки) неорганічної речовини, вбудовані у полімерну матрицю. У таких матеріалах не тільки значно зростає роль міжфазної взаємодії матриці і включень, але й природа матриці починає суттєво впливати на властивості неорганічних нанокластерів. Наприклад, у випадку напівпровідникових частинок – на ширину забороненої зони, швидкість формування і квантовий вихід носіїв заряду, стабільність, тощо. Досягнення у цій галузі тісно пов'язані з розробкою простих та доступних методів синтезу нанокристалів, серед яких особливої уваги заслуговують золь-гель методи синтезу частинок в умовах обмеженого росту кристалів.

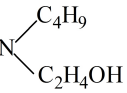
Дана робота присвячена дослідженню процесів формування та властивостей тонких полімерних шарів на основі функціональних реакційноздатних кополімерів з вбудованими нанокластерами напівпровідників.

Гетерофункціональні реакційнозатні кополімери (РК) синтезували радикальною кополімеризацією 5-трет-бутилперокси-5-метил-1-гексен-3-іну (ПМ), малеїнового ангідриду (МА) та акрилатних мономерів бутилакрилату (БА), бутил- (БМА) та метилметакрилату (ММА) в етилацетаті. Аміновмісні кополімери отримували шляхом полімераналогічних перетворень за рахунок взаємодії гідроксильних груп аміну з ланками малеїнового ангідриду синтезованих кополімерів:





де $R_1 = CH_3, C_4H_9$, $R_2 = H, CH_3$,

$R_3 = CH_2–CH_2–N(CH3)_2$, 

Дослідження залежності поверхневої активності та складових поверхневої енергії пероксидовмісних та синтезованих на їх основі аміновмісних РК від їх хімічної будови показали, що вони володіють повернево-активними властивостями, причому, введення в структуру РК фрагментів третинного аміну слабко впливає на загальну вільну енергію поліпероксидів, яка становить 40-47 мН/м. Однак, така модифікація впливає на співвідношення дисперсійної й водневої складових вільної поверхневої енергії кополімерів, що свідчить про зміну їх природи. З іншого боку, величина граничної адсорбції на поверхню ZnO та TiO_2 для кополімерів, що містять в своїй структурі ланки третинного аміну, на 50-80% більша, ніж у випадку кополімерів без цих груп. Таке суттєве зростання величини граничної адсорбції не можна пояснити тільки вищою молекулярною масою аміновмісних кополімерів. Цей феномен скоріше пояснюється поліамфолітним характером аміновмісних РК, завдяки чому вони

мають тенденцію до полішарової адсорбції. При адсорбції їх макромолекули орієнтуються кислотними групами до основної поверхні, а аміногрупи направлені назовні. Це створює сприятливі умови для формування наступних адсорбційних шарів, в яких кислотні групи макромолекули можуть орієнтуватися і взаємодіяти вже з аміногрупами попереднього адсорбційного шару. В той же час, природа третинного аміну значного впливу на величину адсорбції не справляє.

Синтезовані РК можуть формувати зшиті сітчасті структури як за рахунок реакцій пероксидних груп, присутніх в їх структурі, так і за рахунок взаємодії ангідридних груп з біфункціональними спиртами (ПЕГами). Для формування сітчастих структур виключно за рахунок пероксидних груп необхідні високі температури (393К), причому, введення аміну в структуру РК підвищує ступінь структурування полімерних плівок в 1,5-2,5 рази. Однак, навіть за цієї температури величина гель-фракції не перевищує 82%. В той же час, введення в розчин РК, з якого формується плівка, певної кількості ПЕГу дозволяє при цій температурі отримувати плівки зі ступенем зшивки 95-96%, а також досягати ступеня зшивки 80-90% при нижчих на 20-30°С температурах. Найвищі показники гель-фракції плівок спостерігаються у потрійних кополімерів, що містять ланки бутилакрилату. Очевидно, це пов'язано з більшою гнучкістю макромолекулярного ланцюга цих РК та з більшою рухливістю сегментів їх макромолекул, що в умовах дифузійного контролю процесу структурування плівок має суттєве значення.

Завдяки здатності функціональних РК до формування зшитих сітчастих структур вони можуть бути використані як полімерні матриці для одержання тонких нанокомпозитних плівок з включеними нанокластерами неорганічних сполук, зокрема, напівпровідникових матеріалів. Такі плівки одержували за двома технологіями.

Згідно першого методу, спочатку на скляних підкладинках формувались тонкі полімерні шари на основі РК та додаткового структуруючого агенту – поліетиленгліколю. В результаті після прогріву при 393 К отримується рівномірна структурована за рахунок взаємодії кінцевих ОН-груп макромолекул ПЕГ з ланками малеїнового ангідриду кополімеру плівка товщиною 20-50 нм. Як показують розрахунки, більше ніж 50% пероксидних груп РК за цих умов зберігаються, що дозволяє використовувати їх для ініціювання "прищепленої від" полімеризації з утворенням полімерних покриттів заданої будови і необхідними властивостями. Тому на другій стадії шляхом "прищеплення від" були сформовані прищеплені до поверхні полімерні шари: 1) на основі гомополімеру акрилової кислоти; 2) в результаті постадійного прищеплення різних за природою мономерів – полімерний шар сегрегованих прищеплених ланцюгів пАК і полістиролу (пСт), які формували таким чином мозаїчну (шахматну) структуру з гідрофільними ділянками пАК відділеними одна від іншої гідрофобними ділянками пСт. Завдяки присутності у структурі прищеплених полімерів карбоксильних груп, здатних до іонного та комплексного зв'язування іонів металів, відкриваються можливості формування в них упорядкованих кластерів напівпровідникових НЧ, наприклад халькогенідів металів за допомогою іонообмінних реакцій. Золь-гель синтез нанокластерів напівпровідникових матеріалів $A^{II}B^{VI}$ відбувався в результаті послідовного насичення солями Me^{2+} і обробки сірководнем гідрогелевої матриці, роль якої виконували набряклі у водних розчинах ланцюги пАК.

Дослідження отриманих нанокомпозитних плівок з вбудованими нанокластерами CdS свідчать, що їх структура визначається природою прищеплених макроланцюгів. На СЕМ та АСМ зображеннях плівок, отриманих у випадку прищеплення гомополімеру пАК, спостерігаються достатньо великі кристаліти пАК та асоціати нанокластерів (НК) Cd_xS_y, розташовані переважно у аморфних областях полімерного покриття, полімерний шар не є гомогенним, а загальна його товщина становить 150-200нм (Рис. 1а).

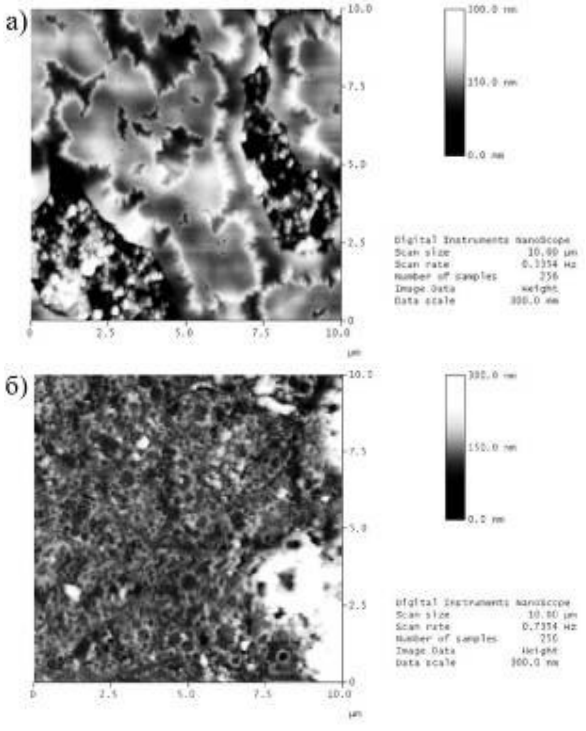


Рисунок 1. АСМ-зображення тонких полімерних плівок на основі гомополімерного шару пАК (а) та полімерного шару пСт+пАК (б) з включеними нанокластерами CdS.

У випадку синтезу полімерного наношару методом послідовної полімеризації Ст та АК, він має мозаїчну структуру, що складається з наносегрегованих макроланцюгів пСт та пАК, прищеплених до поверхні через затверджений шар РК-ПЕГ, у якому НК Cd_xS_y розподіляються досить рівномірно (Рис. 1б). Очевидно, при цьому властивість макроланцюгів пСт та пАК кристалізуватись пригнічується, що призводить до утворення аморфного полімерного шару, товщина якого становить 100-150нм.

Елементний аналіз поверхневого шару скляної пластинки з прищепленим полімерним шаром, що містить НЧ Cd_xS_y, проведений за допомогою ЕДРМ, вказує на те, що НК формуються з нестехіометричним співвідношенням цих елементів; цей факт добре відомий для сполук типу $A^{II}B^{VI}$. Оцінене співвідношення між іонами Cd^{+2} та –COOH групами у полімерному покритті становить приблизно 1 : 6, це значення добре узгоджується з координаційним числом Cd.

Розмір нанокластерів Cd_xS_y визначався за спектрами поглинання у видимій області. Одержані дані свідчать, що має місце переважно бімодальний розподіл наночастинок CdS в усіх досліджених взірцях. Разом з тим, чітко прослідковується різниця у співвідношенні кількості різних за розмірами кластерів в залежності від типу матриці. У неперервній пАК матриці, яка накладає одновимірне (за товщиною полімерного шару) обмеження на ріст кластерів CdS, більшу фракцію складають більші за розміром частинки. У мозаїчній матриці, яка накладає обмеження по всіх трьох напрямках, більша частка належить меншим нанокластерам. В останньому випадку, золь-гель реакції фактично відбуваються у нанореакторах, якими є ділянки гідрогелю пАК відокремлені одна від іншої сегрегатами прищеплених макромолекул пСт. Тому як і передбачалось, за цих умов утворюються менші за розміром і більш вузькодисперсні наночастинки ніж у випадку одномірно обмеженого реакційного середовища гомополімерного шару пАК.

Згідно другого методу іони Cd^{2+} вводились одразу в розчин РК з ПЕГ, з якого формувалась тонка полімерна плівка, що містить іони кадмію, зв'язані з полімерною матрицею за рахунок сольових та координаційних зв'язків. Товщина одержаних плівок становила в середньому ≈20нм. Структурування плівок відбувалось при прогріві (T=393K) в результаті реакцій естерифікації між гідроксильними групами біфункціонального ПЕГ та ланками малеїнового ангідриду РК. На завершальній стадії в полімерній плівці формувались НК CdS в результаті обробки плівок сірководнем з газової фази. Як показали дослідження, даний метод дозволяє значно збільшити концентрацію введеного в нанокомпозит $Cd(Ac)_2$– до 50% від маси полімерної матриці.

УФ-спектри та дані енерго-дисперсійного рентгенівського мікроаналізу отриманих тонких плівок підтверджують формування в них нанокластерів CdS розмірами 2,5÷4 нм. Результати аналізу УФ-спектрів свідчать про бімодальний розподіл наночастинок CdS за розміром (рис. 2). Перша мода відповідає кластерам з розмірами ≈ 3,5 - 4,0 нм, а друга мода – кластерам з розмірами ≈ 2,5 - 3,0 нм. Це, імовірно, пояснюється існуванням двох зон формування НК: 1) у вузлах сітки, утвореної зв'язками ПЕГ-РК, та 2) в зонах, утворених сегрегованими молекулами ПЕГ, що зв'язані з макромолекулами РК одним кінцем або не вступили у реакцію з ними.

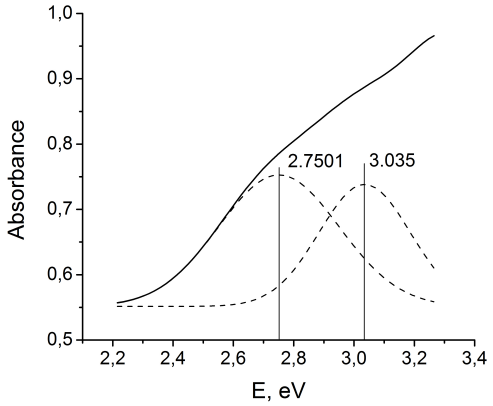


Рисунок 2. УФ-спектр нанокомпозитної плівки на основі РК та нанокристалів CdS.

За аналогічною методикою були одержані тонкі полімерні плівки з нанокластерами ZnS, CuS, та гібридними CdS/CuS, CdS/ZnS.

Проведено дослідження залежності розміру і розподілу за розміром нанокластерів напівпровідникових матеріалів, а також залежності інтенсивності та характеру спектрів фотолюмінесценції отриманих нанокомпозитів від природи полімеру, довжини ланцюга і вмісту структуруючого агенту – поліетиленгліколю, концентрації іонів металу, товщини полімерної плівки та параметрів процесу. Показано, що змінюючи будову полімерної матриці, можна регулювати розмір синтезованих в ній НК і, як наслідок, оптичні характеристики тонких нанокомпозитних плівок.

1. G. Zotti, B. Vercelli. Self-assembled structures of semiconductor nanocrystals and polymers for photovoltaics. 2. Multilayers of CdSe nanocrystals and oligo(poly)thiophene-based molecules // Chem. Mater.- 2010.- 22.- P. 1521–1532
2. M. Henini. Handbook of Self Assembled Semiconductor Nanostructures for Novel Devices in Photonics and Electronics.- Amsterdam: Elsevier Ltd, 2008.- 841p.

ОБРАЩЕННАЯ ГАЗОВАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ И ТЕРМОДИНАМИКА СОРБЦИИ ПАРОВ В ПОЛИМЕРАХ ВЫШЕ И НИЖЕ ИХ ТЕМПЕРАТУРЫ СТЕКЛОВАНИЯ

Н.А. Белов[1], А.П. Сафронов[2]

[1]Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН
Ленинский проспект, 29, 119991, Москва, Россия
belov@ips.ac.ru
[2]Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина
Проспект Мира, 19, 620002, Екатеринбург, Россия

Методом обращенной газовой хроматографии при условии бесконечного разбавления по сорбату была изучена сорбция н-алканов C_{13}-C_{17} в перфторированных сополимерах тетрафторэтилена и перфтордиметилдиоксола (AF1600 и AF2400) выше и ниже их температур стеклования. Сорбционные данные были обработаны согласно модели растворов стеклообразных полимеров Адамовой и Сафронова. Температурные зависимости параметра Флори-Хаггинса и доли неравновесного свободного объема, а также параметра понижения энтропии были получены и обсуждены.

Обращенная газовая хроматография (ОГХ) является эффективным физико-химическим методом изучения сорбционных процессов, происходящих как на границе раздела фаз, так и в объеме. Ее возможности по изучению полимеров замечательно были раскрыты в монографиях А.Е. Нестерова и Ю.С. Липатова [1,2]. Наряду с тем, что ОГХ позволяет определять параметры парного взаимодействия (параметры Флори-Хаггинса), смешанные параметры взаимодействия полимер1-полимер2, коэффициенты растворимости паров, температуры фазовых и релаксационных переходов, энергетические параметры сорбции и смешения и другие (для полимеров выше температуры стеклования T_g или плавления), она также весьма полезна в изучении поверхностных свойств твердых материалов (дисперсионная и полярная составляющая поверхностной энергии). С появлением высокопроницаемых стеклообразных полимеров применяемых для разделения газов и жидкостей, открылись перспективы их изучения методом ОГХ и определения не только поверхностных свойств, но и всех вышеперечисленных параметров, характеризующих систему растворитель-полимер. Однако интерпретация сорбционных характеристик стеклообразных полимеров потребовала наличия соответствующих теорий. Так, Врентасом и Врентасом [3], Леблером и Секимотой [4] были предложены модели, позволяющие учесть вклад стеклообразного состояния. Однако, эти модели [3, 4] включали подгоночные параметры, не имеющие четкого физического смысла. Еще один подход был предложен Адамовой и Сафроновым [5, 6], который основывался на теории Флори-Хаггинса, а вклад стеклообразного состояния полимера учитывался как добавочный член к химическому потенциалу, являющемуся функцией объемной доли метастабильных вакансий (избыточного свободного объема стеклообразного полимера), энергии когезии полимера и энтропии адсорбции молекул сорбата в метастабильной полости.

Объектами данного исследования были высокопроницаемые аморфные статистические сополимеры тетрафторэтилена и 2,2-бис-(трифторметил)-4,5-дифтор-1,3-диоксола AF1600 и AF2400 (рис. 1, таблица), произведенные фирмой DuPont.

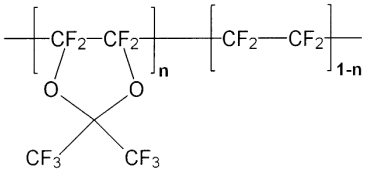


Рисунок 1. Структурная формула аморфных тефлонов AF1600 (n = 0.65 мол.%) и AF2400 (n = 0.87мол.%).

Таблица

Физико-химические свойства перфторированных сополимеров AF1600 и AF2400

Полимер	T_g, °C	FFV, %	Коэффициент проницаемости $P(O_2)$, Баррер	Плотность при 25°C, г/см³
AF1600	160	0.27	270	1.85
AF2400	240	0.32	960	1.78

Данные полимеры наносились на поверхность диатомитового носителя Inerton AW (0.16-0.25 мм, удельная поверхность 0.5-1 м²/г) из раствора в перфтортолуоле. Полученный порошок сушили в вакууме до постоянной массы и помещали в насыпную колонку из нержавеющей стали (внутренний диаметр 2 мм, длина 2 м). Измерения проводили на газовом хроматографе Кристаллюкс-4000М с пламенно-ионизационным детектором. В качестве сорбатов был выбран ряд н-алканов C_{13}-C_{17}. Стоит отметить, что хроматографические сорбционные измерения производились при условии бесконечного разбавления по сорбату, т.е. когда содержание растворителя в полимере

стремится к нулю, и состояние полимерной матрицы практически не возмущено присутствием паров растворителя.

Результатом экспериментов явились диаграммы удерживания н-алканов (температурные зависимости удельного удерживаемого объема или их коэффициента растворимости в аррениусовских координатах) в области выше и ниже температур стеклования полимеров (рис. 2). Диаграммы удерживания имеют два очевидных линейных участка, точка перегиба между которыми соответствует T_g полимера. Присутствие этих участков свидетельствует о том, что сорбция в высокоэластическом и стеклообразном состояниях полимера происходит по разным механизмам (различные углы наклона прямых и соответственно различные теплоты сорбции).

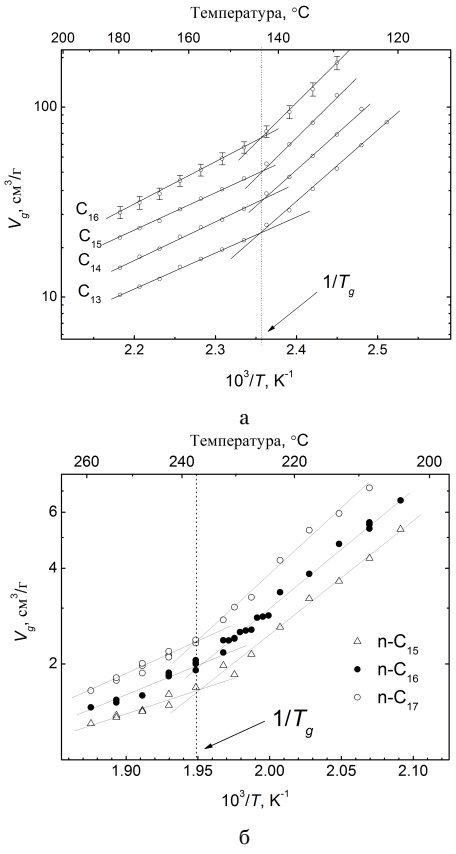


Рисунок 2. Диаграммы удерживания н-алканов C_{13}-C_{17} в AF1600 (*а*) и AF2400 (*б*).

На основе высокоэластической ветви диаграммы удерживания (слева от точки перегиба) были построены температурные зависимости параметра Флори-Хаггинса, характеризующие межмолекулярные взаимодействия между молекулой сорбата и полимером. Поскольку природа межмолекулярных взаимодействий не должна меняться при релаксационном переходе, то параметр Флори-Хаггинса, полученный экстраполяцией высокоэластической ветви, будет адекватной характеристикой взаимодействия и для системы сорбат-(стеклообразный полимер).

В приближении к условию бесконечного разбавления по сорбату, основное уравнение модели Адамовой-Сафронова упрощается до вида

$$\frac{\Delta\mu_{1,\text{конечн}}^{\infty}}{RT} = \chi^{\infty} + \frac{\varepsilon_{22} - Ts_{12}}{RT}(1 - 2\varphi_V^0),$$

где χ^{∞} - параметр Флори-Хаггинса, ε_{22} – энергия когезии полимера, s_{12} – параметр понижения энтропии при сорбции молекул сорбата в метастабильной вакансии, φ_V^o – доля неравновесных вакансий в полимере. Второе слагаемое априори равно 0 выше T_g, а ниже температуры стеклования определяется с учетом известной энергии когезии полимера (ее можно оценить различными способами) и имеет вид, показанный на рис. 3.

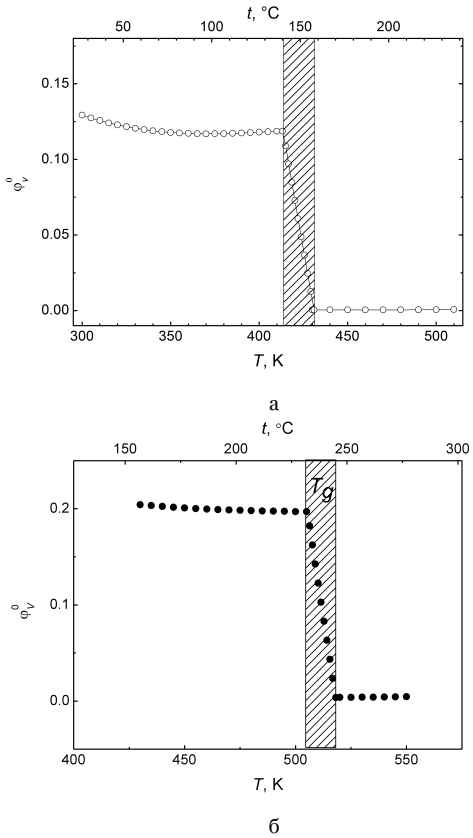


Рисунок 3. Температурные зависимости доли неравновесных вакансий в AF1600 (*а*) и AF2400 (*б*).

Такое ступенчатое изменение доли неравновесных вакансий при переходе через T_g как для AF1600 (рис. 3а), так и AF2400 (рис. 3б) было неожиданным результатом, напоминающим изменение вторых производных энергии Гиббса при фазовых переходах. Доля неравновесных вакансий резко

возрастала до определенного значения (~ 0.12 и ~ 0.20 об. долей, соответственно) при переходе через T_g, а затем увеличивалась незначительно при понижении температуры. Абсолютные значения φ_V^0 согласуются с тем фактом, что сополимер AF2400 с бóльшим содержанием перфтордиоксольных групп более проницаем по кислороду, чем AF1600 (см. таблицу).

В докладе планируется также более подробно обсудить температурные зависимости параметра Флори-Хаггинса и величины, характеризующие стеклообразную природу изученных полимеров (энтальпийную и энтропийную составляющие химического потенциала стеклообразного состояния полимера).

1. А.Е. Нестеров, Ю.С. Липатов. Обращенная газовая хроматография в термодинамике полимеров. Киев: Наукова Думка, 1976.
2. А.Е. Нестеров. Обращенная газовая хроматография полимеров. Киев: Наукова Думка, 1988.
3. Vrentas J.S., Vrentas C.M. Sorption in glassy polymers. Macromolecules, 1991, 24, 2404–2412.
4. Leibler L., Sekimoto K. On the sorption of gases and liquids in glassy polymers. Macromolecules, 1993, 26, 6937–6939.
5. Safronov A.P., Adamova L.V. Polymer, Thermodynamics of dissolution of glassy polymers. 2002, 43, 2653–2662.
6. Safronov A.P., Adamova L.V. Polym. Sci., Ser. A, 2002, 44, 408–416.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПОЛИМЕТИЛЕН-*n*-ТРИФЕНИЛОВОГО ЭФИРА БОРНОЙ КИСЛОТЫ

М.А. Ленский, Д.В. Корабельников, А.В. Ожогин

Бийский технологический институт (филиал)
Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова
Трофимова, 27, 659305, Бийск, Россия
lenskiy@bk.ru

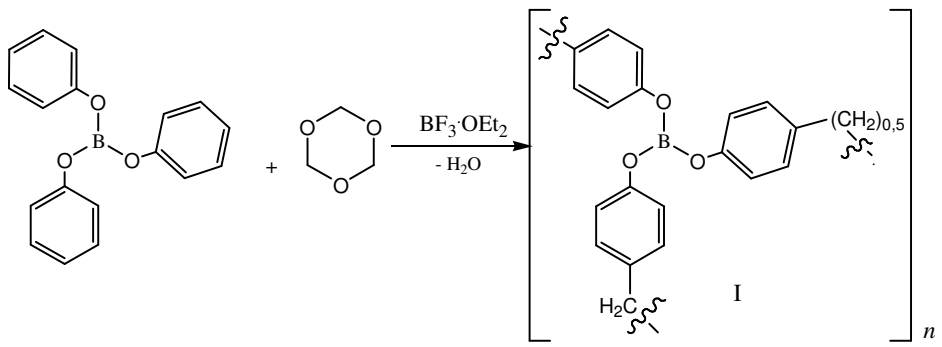
Для разработки способа синтеза чистых полиметиленэфиров фенолов и борной кислоты в качестве модельного соединения использован трифенилборат, реакцией которого с триоксаном, как в присутствие растворителя, так и в расплаве мономера получен новый борсодержащий полимер – полиметилен-n-трифениловый эфир борной кислоты. Определена структура синтезированного полимера и изучены его молекулярная масса, реакции модификации серой, эпоксидной смолой и уротропином, а также термостойкость.

Органические полимеры, содержащие в своей структуре атом бора известны давно. В основополагающих работах В.В. Коршака [1, 2] приведены обзоры разнообразия бороцепных, карбоцепных, гетероцепных и гетероциклоцепных борсодержащих полимеров, показаны их свойства, диапазоны термической устойчивости и области применения.

Несмотря на ограниченное число способов получения борсодержащих полимеров, проблема синтеза новых термостойких полимерных соединений является весьма актуальной в связи с постоянно увеличивающимися требованиями к композиционным, абляционным и другим материалам. Борсодержащие полимеры в настоящее время используются там, где необходимо сохранение высоких прочностных характеристик материалов различного назначения при повышенной (более 300 °С) температуре. Из борсодержащих полимеров в настоящее время наиболее широко используются модифицированные бором фенольные смолы. Они обладают высокой термической устойчивостью, а их синтез относительно простой и не требует сложной аппаратуры.

Борсодержащие смолы получают реакцией фенолов и борной кислоты с дальнейшей поликонденсацией образующихся продуктов формальдегидом, а также при взаимодействии борной кислоты с новолачными или резольными фенольными смолами [3-12]. К общему недостатку способов синтеза борсодержащих фенольных смол, можно отнести резко изменяющееся качество полимеров от партии к партии. Как правило, это связано с гидролизом мономеров – различных арилборатов, либо с получением смеси мономеров, например моно-, ди- и тризамещенных боратов.

Простейшим соединением фенола и борной кислоты является трифениловый эфир борной кислоты, его можно использовать в качестве модельного соединения для получения полиметиленэфиров фенолов и борной кислоты. Реакция поликонденсации трифенилбората с триоксаном в ксилоле приводит к получению полиметилен-*n*-трифенилового эфира борной кислоты (соединение I). Кроме того, при температуре выше 101°С трифенилборат полностью переходит в жидкое состояние. Полиметилен-*n*-трифениловый эфир борной кислоты также был получен реакций трифенилбората с триоксаном в расплаве по методике, аналогичной синтезу с использованием ксилола в качестве растворителя.



Спектры продуктов реакции, полученных обоими способами, идентичны. Структура соединения I следует из спектров ЯМР ^{1}H как исходного соединения, так и его гидролизата.

В спектре полимера присутствуют дублетные сигналы, характерные для орто- и мета-протонов бензольного кольца при 6.71 и 6.81 м.д. соответственно, и синглетный сигнал протонов метиленовой группы при 3.84 м.д. Для подтверждения 1,4-замещения был проведен гидролиз полимера с последующей экстракцией продукта гидролиза бензолом. Водная часть экстракта содержала в основном борную кислоту. Спектр ЯМР ^{1}H продукта гидролиза содержит синглетный сигнал при 3.98 м.д. протонов метиленовой группы и двух дублетов дублетов с центрами при 6.91 и 7.11 м.д., образованных орто- и мета-протонами фенола соответственно. Соотношение интегральной интенсивности ароматических протонов и протонов метиленовой группы составляет 24:6. Соотношение интегральной интенсивности протонов $H^{2,6}$ и $H^{3,5}$ фенильного заместителя в спектре эфира составляет 1:1.

Спектр ЯМР ^{11}B соединения (I) содержит синглетный сигнал при 18.45 м.д., характерный для эфиров борной кислоты, а также синглетный сигнал остаточного эфирата трехфтористого бора при 0.34 м.д., имеющий невысокое значение интегральной интенсивности по сравнению с основным сигналом.

Несмотря на то, что в представленных выше реакциях трифенилбората с триоксаном последний взят в избытке, из спектров следует, что реакция заканчивается образованием продукта пара-замещения. Причиной гидроксиметилирования фенольного кольца бората преимущественно в пара-положение может являться пространственная структура эфира (стерические затруднения) [13].

Таким образом, из данных спектров ИК, ЯМР ^{1}H (продукта и гидролизата), ЯМР ^{11}B и элементного анализа следует, что реакцией трифенилбората и триоксана получен полиметилен-*n*-трифениловый эфир борной кислоты (соединение I).

При изучении молекулярно-массового распределения полимера методом гельпроникающей хроматографии на Сефадексе не было получено удовлетворительных результатов. Время удерживания полимера на колонке при использовании тетрагидрофурана, в качестве подвижной фазы, составило более 20 минут, что соответствует низкому значению молекулярной массы (меньше молекулярной массы элементарного звена полимера). Вероятно, такое увеличение времени удерживания полимера вызвано взаимодействием атома бора (по типу адгезионного) с неподвижной фазой по Pz-орбитали. Удобным способом определения среднемассовой молекулярной массы полученного полимера оказался метод определения по концевым группам после взаимодействия полимера с уксусным ангидридом. Среднемассовая молекулярная масса составила приблизительно 5500 а.е.м.

Известно, что фенольные смолы взаимодействуют с серой при 130 – 230 ^{0}C [14], уротропином и др. системами отверждения, что позволяет использовать их в качестве полимерной основы для целого ряда композитов, например, фрикционных материалах, эбонитах, клеях и др. Было изучено взаимодействие полиметилен-*n*-трифенилового эфира борной кислоты с серной системой отверждения, эпоксидной смолой ЭД-20 и уротропином. Реакцию с серой изучали анализируя ИК-спектры гель-фракций после экстракции ацетоном. Выделение сероводорода при отверждении устанавливали по ацетату свинца. В ИК-спектре после взаимодействия с серной системой происходят изменения в ароматической области. Наблюдается смена полос, характерных для дизамещенного бензола при 753 и 818 см$^{-1}$ на полосы, характерные для три- и тетразамещенных бензолов при 698 и 775 см$^{-1}$. Также появляется полоса при 571 см$^{-1}$ характерная для валентных колебаний связи C_{Ar}–S. Полоса при 2507 см$^{-1}$ принадлежит связи S–H.

Взаимодействие полимера с эпоксидной смолой изучали сравнивая ИК-спектры чистого полимера и гель-фракции. Кроме основных полос, характерных для полимера, в спектрах гель-фракции наблюдаются полосы различной интенсивности, отсутствующие в спектре чистого полимера. Появляется сигнал при 824 см$^{-1}$, характерный для колебаний связей тризамещенного бензола, а также интенсивная полоса при 1179 см$^{-1}$ характеризует связь C–O раскрывшегося эпоксидного цикла [15].

Взаимодействие полимера с уротропином (формальдегидом) протекает в тех же условиях, что и для фенольных смол, аналогично отверждению формальдегидом [14].

Таким образом, взаимодействие полимера с отвердителем происходит в *o*-положения фенильного кольца с образованием трехмерных структур, нерастворимых ацетоном. Содержание гель-фракции при отверждении, в зависимости от выбранной системы и режима, может достигать 99 %.

Термическая и термоокислительная деструкция полиметилен-*n*-трифенилового эфира борной кислоты не сопровождаются какими-либо значительными тепловыми эффектами. Кривые термодеструкции и термоокисления полиметилен-*n*-трифенилового эфира борной кислоты представлены на рисунке 1.

В отличие от фенольных смол термодеструкция и термоокисление полиметилен-*n*-трифенилового эфира борной кислоты значительно отличаются. При этом, как и для фенольных смол, как деструкция так и термоокисление происходят в три стадии.

На первой стадии (до 300 °С) происходит незначительная потеря массы 5 % при термоокислении и 7 % при деструкции, что, вероятно, вызвано выделением конденсационной воды, фенола и формальдегида. От 300 до 600 °С происходит интенсивное разложение полимера. При термодеструкции на этой стадии происходит потеря массы на 26 %, а при термоокислении на 38 %. На следующей стадии от 600 до 900 °С термодеструкция практически прекращается и остаточная масса образца при прогреве до конечной температуры составляет 58 %. Термоокисление при этом интенсивно продолжается и весь полимер полностью разлагается практически до чистого борного ангидрида, остаточная масса образца при прогреве до конечной температуры составляет 5 %. Следует отметить, что расчетное содержание борного ангидрида в полимере составляет 11 %, тогда как остаток массы при прогреве до 900 °С составляет 5 %. Такое обстоятельство, вероятно, вызвано как снижением содержания бора при полимеризации, за счет гидролиза мономера конденсационной водой, так и уносом некоторого количества окисленных продуктов, содержащих бор, в газовую фазу при интенсивном разложении.

Заключение

Взаимодействием трифенилового эфира борной кислоты и формальдегида с высоким выходом двумя способами синтезирован полиметилен-*n*-трифениловый эфир борной кислоты. Установлена структура данного полимера методами ИК-, ЯМР ^{1}H, ^{11}B спектроскопии и элементного анализа как самого полимера так и продукта его гидролиза. Показано, что наилучшим способом получения полимера является синтез без использования растворителя. Путем взаимодействия концевых групп полимера с уксусным ангидридом по привесу массы полимера установлена среднемассовая молекулярная масса, которая составила 5500 а.е.м. Показано взаимодействие полимера с серной системой, эпоксидной смолой и уротропином. Проведенные реакции модификации позволяют отверждать полимер с высоким содержанием гель-фракции (до 99 %), что открывает широкие перспективы для использования полимера в композиционных материалах.

1. Коршак В.В., Замятина В.А., Бекасова Н.И. Бороргонические полимеры. – М.: Наука, 1975, 255 с., ил.
2. Коршак В.В. Термостойкие полимеры. – М.: Наука, 1969, 411 с., ил.
3. Yuhong Liu, Xinli Jing. Pyrolysis and structure of hyperbranched polyborate modified phenolic resins // Carbon. – 2007. – Т. 45 – с. 1965 – 1971.
4. Wen-Fa Zhang, Chun-Ling Liu, Yong-Gang Ying, Wen-Sheng Dong. The preparation and characterization of boron-containing phenolic fibers // Materials Chemistry and Physics. – 2010. – Т. 121. – с. 89 – 94.
5. Lin Liu, Ziping Ye. Effect of modified multi-walled carbon nanotubes on the curing behavior and thermal stability of boron phenolic resin // Polymer Degradation and Stability. – 2009. – Т. 94. – с. 1972 – 1978.
6. C. Martin, B.J. Hunt, J.R. Ebdon, J.C. Ronda, V. Cadiz. Synthesis, crosslinking and flame retardance of polymers of boron-containing difunctional styrenic monomers // Reactive and Functional Polymers. – 2006. – Т. 66. – с. 1047 – 1054.
7. Marta Sacristan, Joan C. Ronda, Martina Galia, Virginia Cadiz. Synthesis and properties of boron-containing soybean oil based thermosetting copolymers // Polymer. – 2010. – Т. 51. – с. 6099 – 6106.
8. Jianfang Chai, Chao Wang, Li Jia, Yi Pang, Matthew Graham, Stephen Z.D. Cheng. Syntesis and electrochemical properties of a new class of boron-containing n-type conjugated polymers // Synthetic Metals. – 2009. – Т. 159. – с. 1443 – 1449.
9. Müller-Bore G., Manitz G., Deufel P. Пат. 1816241 (1968). ФРГ. С.А. 1969, 16, 71468k.
10. Huster F.J. Пат. 1233606 (1960). ФРГ. С.А. 1967, 66, 76498b.
11. Hoefel H.B., Kiessling H.J., Lampert F., Schoenrogge B. Пат. 2436358 (1974). ФРГ. С.А. 1975, 83, 80240e.
12. Jünger H., Weissenfels F. Пат. 2214821 (1974). ФРГ. С.А. 1974, 80, 84153q.
13. Ленский М.А. Взаимодействие трифенилового эфира борной кислоты с 1,3,5-триоксаном / М.А. Ленский, Э.Э. Шульц, А.А. Андрощук, Г.А. Толстиков // Журнал органической химии, 2009. – Т. 45. – вып. 12. – с. 1780 – 1783.
14. Кноп А., Шейб В. Фенольные смолы и материалы на их основе. Пер. с англ. Под ред. Ф.А. Шутова. - М.: Химия, 1983. – 280 с.: ил.
15. Андрощук А.А. Взаимодействие полиэфиров и полиметиленэфиров фенолов и борной кислоты с эпоксидной смолой / А.А. Андрощук, М.А. Ленский, А.М. Белоусов // Пластические массы, 2009. - №10. – с. 22 – 25.

ЗАСТОСУВАННЯ РЕНТГЕНОГРАФІЧНИХ МЕТОДІВ ДЛЯ ДОСЛІДЖЕННЯ ПОЛІМЕРВМІСНИХ ОРГАНО-НЕОРГАНІЧНИХ НАНОКОМПОЗИТІВ

Ю.П. Гомза, В.В. Клепко, С.Д. Несін

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
Харківське шосе, 48, 02160, Київ, Україна
gomza2013@ukr.net

Більшість полімервмісних органо-неорганічних нанокомпозитів на рівні ближньої впорядкованості (0.1-10 нм) являються аморфними, а на більш високому структурному рівні (1 – 100 нм) характеризуються близьким до розупорядкованого розподілом нанорозмірних часток неорганічного наповнювача. Тому їх дослідження вимагає відповідної адаптації експериментальних методів дифракції рентгенівських променів та інтерпретації отриманих результатів. В даному повідомленні ми наводимо приклади застосування ширококутової (ШКР) та малокутової (МКР) дифракції рентгенівських променів для визначення структурних особливостей таких матеріалів.

Переважна більшість органічних полімерів та органо-неорганічних нанокомпозитів на їх основі на масштабному рівні від 0,1 до 5-10 нм характеризуються низькими ступенями впорядкованості - вони є аморфними або частково кристалічними. Нанорозмірні неорганічні включення, в залежності від способу формування матеріалу, можуть або рівномірно розподілятись по об'єму, утворюючи просторово-впорядковані структури типу макрограток, або агрегувати з утворенням багаторівневих фрактальніх структур. Тому дослідження структурних особливостей таких систем рентгенографічними методами виходять за межі традиційних підходів, розроблених для високовпорядкованих полі- і монокристалічних матеріалів і вимагають відповідної адаптації експериментального обладнання та існуючих підходів до інтерпретації отриманих даних.

Нами розроблено комплексну методику отримання, обробки та інтерпретації даних ширококутового та малокутового розсіяння рентгенівських променів слабко впорядкованих систем з метою визначення особливостей ближньої впорядкованості та наномасштабної агрегації різноманітних органо-неорганічних нанокомпозитних систем.

Ширококутова рентгенівська дифрактометрія (ШРД) для полімервмісних композитних матеріалів, які являють собою, як правило, багатокомпонентні органо-неорганічні системи, використовується в основному для первинної діагностики фазового стану системи на масштабному рівні до одиниць нанометрів, тобто наявності або відсутності кристалізаційних ефектів, типу кристалічної структури та частки кристалічного матеріалу[1], Окремим застосуванням методики ШРД є визначення характеру розподілу в полімерній матриці органомодифікованого шаруватого алюмосилікатного нанонаповнювача [2], При цьому з дифрактограми ШРД можна визначити три канонічні випадки розподілу нанонаповнювача в матриці – фазовий поділ зі збереженням нанорозмірних тактоідів наповнювача, інтеркаляцію – або часткоае впровадження фрагментів полімерних ланцюгів в міжшаровий простів та ексфоліацію – розподіл окремих шарів в матриці (Рис.1).

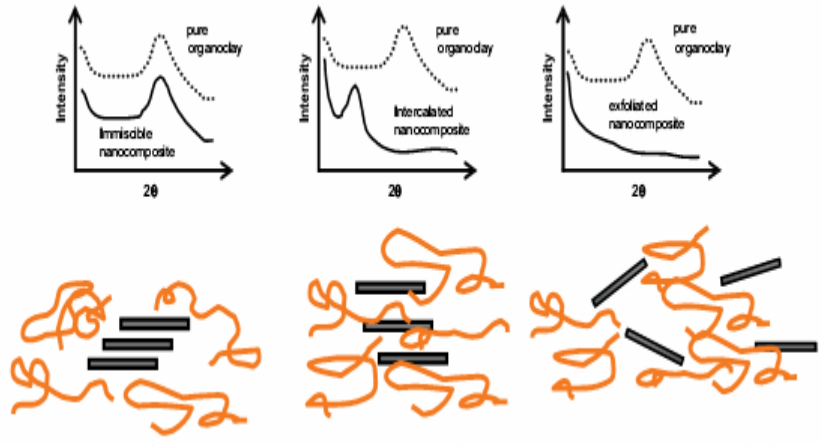
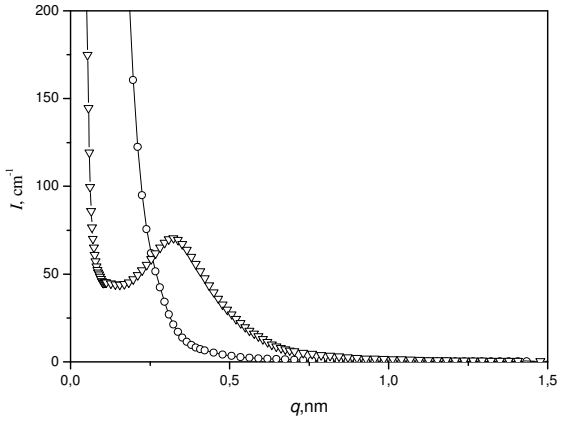
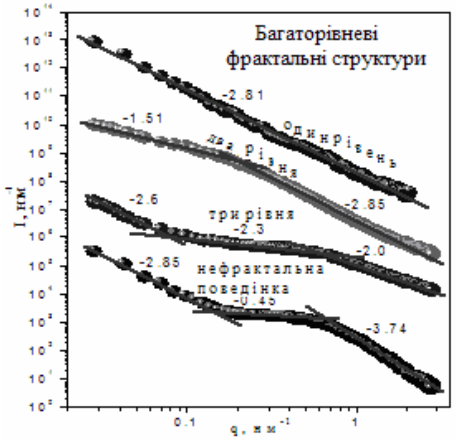


Рисунок 1. Схеми можливих варіантів розподілу шаруватого нанонаповнювача в композитному матеріалі та відповідних їм ширококутових дифрактограм.



а) криві малокутового розсіювання поліуретанів з неорганічними поліселквіоксановими фрагментами



б) криві малокутового розсіяння рентгенівських променів одно-, двох- і трьохрівневих фрактальних структур силіко-фосфатних золь-гель нанокомпозитів

Рисунок 2. Типи кривих малокутового розсіяння полімервмісних нанокомпозитних матеріалів.

Оскільки значна частина полімервмісних нанокомпозитних матеріалів є рентеноаморфною, тобто характеризується аморфним типом ближньої впорядкованості, основним і найбільш інформативним методом є малокутова рентгенографія (МКР), яка забезпечує визначення розмірних характеристик та особливостей просторової впорядкованості структурних елементів гібридних органо-неорганічних систем в масштабах просторових розмірів від 1-2 до 100-300 нм. При цьому використовується діапазон кутів розсіяння від 0,04 до 4 градусів, що відповідає значенням хвильового вектора q 0,022 до 2, 86 нм-1 ($q = 4\pi\sin\theta/\lambda$, θ - половина кута розсіювання, λ - довжина хвилі рентгенівського випромінення).

Отримані експериментальні дані після видалення фонового розсіювання та виправлення на колімаційні спотворення аналізуються на наявність вкладів від просторово-впорядкованих структур, тобто наявність дискретних максимумів (Рис. 2*а*).

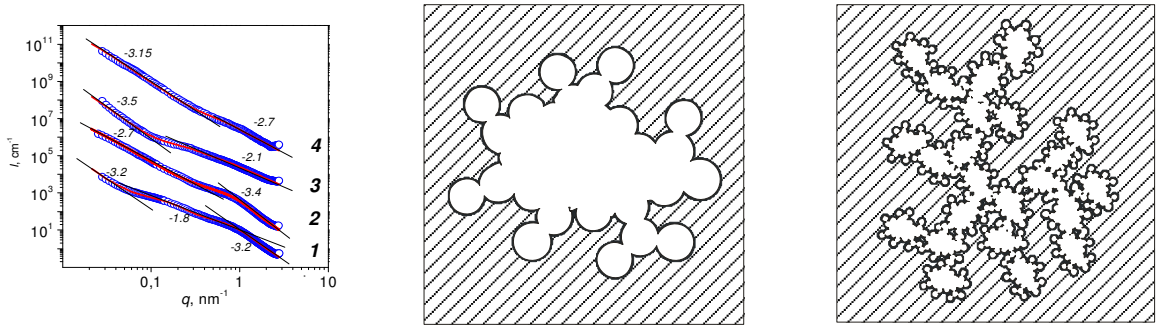
При наявності таких максимумів визначається значення періодичності розташування елементів структури, їх розміри та ступінь спотворення утвореної ними квазікристалічної макрогратки. При їх відсутності ми маємо так звану дифузну, плавно спадаючу криву, яка свідчить про відсутність просторово-періодичної впорядкованості матеріалу. В обох випадках ми можемо з інтегральної інтенсивності розсіювання оцінити ступінь мікрофазового розділу системи, тобто ступінь збагачення мікрообластей, що виділяються в двохкомпонентній системі, одним з компонентів. Дифузні криві МКР аналізуються в *log-log* координатах з метою визначення характеру розподілу нанонаповнювача – фрактально-агрегованого (при наявності лінійних ділянок ходу інтенсивності, які свідчать про самоподібність структурної впорядкованості, тобто про фрактальний характер агрегації структурних елементів) або повністю випадкового (при відсутності таких ділянок). Останній тип розподілу в нанонаповнених матеріалах практично не зустрічається. Частіш за все з даних МКР діагностується наявність 1-2-рівневої фрактальної агрегації (Рис. 2б).

Відомо [3], що інтенсивність МКР $I(q)$ для фрактального об'єкту описується степеневою залежністю:

$$I = C \cdot q^{-P}$$

На практиці така поведінка спостерігається в обмеженій області значень q. Для масового фракталу $P \le 3.0$ при значенні фрактальної розмірності $D_m = P$, тоді як для фрактально шорсткуватих поверхонь часток (або агрегатів) α варіюється між 3.0 і 4.0, а відповідна розмірність поверхневого фракталу становить $D_s = 6 - P$. Для часток (або агрегатів) з гладкою поверхнею $P = 4.0$, тоді як для дифузних або градієнтних міжфазних поверхонь $P > 4.0$ (тобто нахил лінійних ділянок перевіщує значення -4) [4]. У випадку матеріалів, що характеризуються наявністю ієрархії багаторівневих фрактальних структур, дані розсіяння МКР зручно аналізувати з використанням уніфікованого рівняння Бьюкейджа [5]:

$$I(q) = \sum_{i=1}^{n} \left(G_i \exp(-q^2 R_{g_i}^2 / 3) + B_i \exp(-q^2 R_{g_{(i+1)}}^2 / 3) \times \left\{ \left[erf\left(qR_{g_i} / 6^{1/2}\right) \right]^3 / q \right\}^{-P_i} \right)$$



а б в

Рисунок 3. (а) – Криві МКР нанопоруватого вуглецевого матеріалу, отриманого методом темплатного синтезу та каталітичних систем на його основі: 1 вихідний матеріал; 2 –1.25%; 3 –2.5% 4 –5.0% каталітично активного Ni на внутрішній поверхні; (б) – схема структури первинної нанопори, (в) – схема структури массово-фрактального агрегату з таких нанопор.

де R_{gi} – середній радіус обертання первинних часток або утврених ними агрегатів.

Значення R_{gi} визначаються з використанням рівняння Гіньє [6],

$$I(q) = (\Delta\rho)^2 exp(R^2g\, q^2/3),$$

де $(\Delta\rho)$ – різниця електронної густини частки і оточення. Значення $\langle R_g \rangle$ згідно з виразом Гіньє можна визначити з нахилу лінійної залежності *log I* vs. q^2 ділянки перегину експериментальної кривої МКР, яка знаходиться між двома ділянками залежності I vs. q^{-P}. У випадку часток (або агрегатів) сферичної форми можна визначити їх середній діаметр $\langle D_p \rangle = 2(5/3)^{1/2} \langle R_g \rangle$ ($2.58 \cdot \langle R_g \rangle$).

Таким чином, з ділянок лінійного ходу інтенсивності експериментальних кривих, представлених в *log-log* координатах, отримуються параметри P_i, з яких зразу визначається тип фрактальної впорядкованості і значення відповідних розмірностей D_m або D_s. З проміжних перегинів проводиться оцінка значень $\langle R_{gi} \rangle$. Потім отримані значення P_i та $\langle R_{gi} \rangle$ використовуються в якості параметрів рівняння Бьюкейджа і проводиться порівняння результату такої апроксимації з експериментальною кривою МКР з наступною підгонкою апроксимуючої кривої з уточненням відповідних параметрів. На рис.3а, наведено приклад такого аналізу[7].

З рисунка 3а, видно гарну відповідність експериментальних і апроксимованих рівнянням Бьюкейджа кривих МКР. На основі отриманих при моделюванні кривої 1 рис. 3а параметрів ми отримали можливість схематично представити на рис. 3б структуру первинної нанопори з діаметром приблизно 7 нм та шорсткуватою внутрішньою поверхнею що утворилася після видалення неорганічного силікатного матеріалу з вуглецевого каркасу, Об'єм матеріалу заповнений системою таких первинних пор, які є взаємозв'язаними та розподіляються по фрактальному типу, формуючи ланцюгово-розгалуджені канали массово-фрактального типу (рис. 3в). Середній діаметр таких утворень складає приблизно 28 нм. З кривих 2-4 рис. 3а випливає, що при введенні 1,25% Ni він розподіляється по внутрішній структурі нанопор у вигляді кластерів товщиною біля 0,8 нм і практично не змінює характеру пористої структури матеріалу. Причому, цей розмір проявляє тенденцію до деякого збільшення свого значення зі збільшенням вмісту нікелю При вмісті нікелю біля 2,5% характер просторового розташування нанокластерів нікелю на поверхні нанопор вуглецевого носія радикальним чином змінюється. Первинними елементами структури у цьому випадку є масово-фрактальні (дендритоподібні) агрегати. Такі дендритоподібні нікельвмісні утворення випадковим чином розподілені в просторі композитного нанопоруватого матеріалу та формують на більш високому масштабному рівні агрегати типу поверхневих фракталів.

Синтезовані НВМ з нанесеними нанокластерами нікелю були протестовані в реакціях каталітичного відновлення гідратованих протонів та гідрокрекінгу ізопропилбензолу. Виявлено, що якраз, сформовані у вигляді дендритоподібних утворень на вуглецевій поверхні, нанокластери нікелю при його вмість 2,5% показують максимальну каталітичну активність в реакціях каталітичного відновлення гідратованих протонів та гідрокрекінгу ізопропилбензолу.

1. Липатов Ю.С., Шилов В.В., Гомза Ю.П., Кругляк Н.Е. Рентгенографические методы изучения полимерных систем.- К. : Наук. Думка, 1982.- 296 с.
2. Клепко В.В., Гомза Ю.П. Лисенков Е.А. Фізика конденсованих високомолекулярних систем, 2008, № 13.- с.69-70.
3. Schmidt P.W. J. Appl. Cryst.- 1991.- Vol. 24.- P. 414.
4. Schmidt P.W., Anvir D., Levy D., et al. J. Chem. Phys.- 1991.- Vol. 94 P. 1474.
5. G. Beaucage G., J. Appl. Cryst. 1995.- Vol. 28.- P. 717.
6. Guinier A. Ann Phys Paris.- 1939.- Vol.12.- P.161.
7. Головко Л.В., Гомза Ю.П., Поважний В.В. та ін. Полімерний журнал, 2008, Т.30, № 4, С. 311-318.

COMPOSITES BASED ON FIBER-REINFORCED POLYMERS AS STRUCTURAL MATERIALS FOR DEMANDING APPLICATIONS

F. Tanasa, M. Zanoaga

"Petru Poni" Institute of Macromolecular Chemistry, Romanian Academy
41A Grigore Ghica Voda Alley, Iasi-700789, Romania
ftanasa@icmpp.ro, *zanoaga@icmpp.ro*

Advanced polymer composites have emerged over the last decades as attractive structural materials for new projects, as well as for strengthening/rehabilitation of existing structures. The techniques associated with the technology, analysis and design of polymer composites are continually being researched and the progress made with these materials will continue to meet the societal demands.

Fiber-reinforced polymer (FRP) composites offer designers the advantages of high stiffness-to-weight and high strength-to-weight ratios when compared to conventional structural materials, such as steel and reinforced concrete, low thermal expansion, non-conductivity and good fatigue performance. FRPs can be pre-formed into complete structural units, reducing construction time. In addition, FRPs have excellent corrosion resistance, particularly against de-icing salts.

There has been considerable recent development worldwide in the use of FRPs as structural materials for a wide variety of civil and military structures, varying from bridges, dams, housing and public buildings, to navigation systems and critical components of air- and spacecrafts. Even more, FRP composites offer the potential for repair existing parts at a reduced cost and greater durability than traditionally. One example is carbon fiber reinforcement in the bridge flanges to increase the beams stiffness, together with internal flange stiffeners. FRP materials may have particular applications in structures where corrosion resistance and speed of installation are important, as in the case of air-borne military parts.

The financial impact of their application is high due to increased material costs, but is outweighed by faster processing/setup and lower disruption. Their lightweight is enabling ease of transportation and handling, as well as possibility of smaller scale foundations and other supports.

This report offers an overview of several applications in aeronautics, but it focuses on composites application as structural materials, due to the fact that they have recorded a significantly increased use. The nature of composite materials and their behaviour under specific stress, special problems in design and preparation, as well as issues connected with their impact damage and damage tolerance, environmental degradation and long-term stability, are also presented.

1. Mahieux, C. A. Composite Structures. 52(3-4) (2001), 517-521.
2. Silva, J., Nunes, J., Bernardo C. A., Marques, A. Thermoplastic Matrix Composites from Towpregs. In P. Tesinova (Ed.), Advances in Composite Materials - Analysis of Natural and Man-Made Materials. InTech Europe (2011). ISBN: 978-953-307-449-8. Available at: http://www.intechopen.com/books.
3. Nunes, J. P., Silva, J. F., Velosa, J. C., Bernardo, C. A., Marques, A. T. Plastics, Rubber & Composites: Macromolecular Engineering. 38/2-3-4(2009), 167-172.
4. Lloyd, P. A. Requirements for smart materials. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part G. 221/4 (2007), 471-478.

THE BEHAVIOR OF THERMOSENSITIVE STAR-LIKE POLY(2-ISOPROPYL-2-OXAZOLINE) IN AQUEOUS SOLUTIONS

A.I. Amirova, M.M. Dudkina, A.V. Tenkovtsev, A.P. Filippov

Institute of Macromolecular Compounds of the Russian Academy of Sciences
31 Bolshoy pr. V.O., 199004 St. Petersburg, Russia
aliram@rambler.ru

Poly(2-alkyl-2-oxazoline)s are interesting as investigation objects due to the set of physical-chemical and biological properties that depend on alkyl substitute. Poly(2-isopropyl-2-oxazoline) (PiPrOx) is one of the specimens of polyoxazolines class and, furthermore, a structural analogue of poly(N-isopropylacrylamide) and polypeptides. The latter makes the PiPrOx biocompatible but more stable at a biological environment and less toxic. The unique property of thermosensitive PiPrOx is the lower critical solution temperature (LCST) close to the human body temperature.

The using a 2-oxazoline based monomer allows to prepare block, gradient, or statistical copolymers, star- and comb-like polymers. Unfortunately, there aren't enough data concerning the molecular and hydrodynamic characteristics of PiPrOx as function of a temperature. Most of the papers are devoted to linear PiPrOx. On the other hand, the choice of the branched macromolecules gives a chance to vary properties of PiPrOx based polymers.

In our work we studied the thermosensitive star-like PiPrOx with octa-tret-butylcalix[8]arene core and 8 arms. We investigate the aqueous solutions at concentration range from 0.23 to 3.18 g/dl. The experiments were carried out by static and dynamic light scattering methods at temperatures from 21 to 52°C. The scattering intensity, hydrodynamic radius values, and composition of scattering objects were measured and discussed.

The aggregation of star-like PiPrOx macromolecules in water at room temperature was observed. Furthermore, the aggregation process occurred very slowly and took up thousands seconds. This was reason of increasing of scattering light intensity up to tens times.

The analysis of experimental data gave the opportunity to result following:

(i) there are two types of particles in a solution;

(ii) temperature growth leads to a repartition the amount of particles in a solution;

(iii) particles and aggregates ration and size change under heating.

This work was supported by Russian Foundation for Basic Research (project 12-03-31341-mol_a).

КОПОЛІМЕРИЗАЦІЯ СУМІШЕЙ ДВОХ І ТРЬОХ МОНОМЕРІВ, ЯКІ МІСТЯТЬ N-ВІНІЛПІРОЛІДОН І МАЛЕЇНОВИЙ АНГІДРИД, ТА УТВОРЕННЯ В ЦЬОМУ ПРОЦЕСІ НИЗЬКОМОЛЕКУЛЯРНИХ ПОБІЧНИХ ПРОДУКТІВ

Т.Г. Тюріна, В.В. Зайцева

Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка НАН України
вул. Р. Люксембург,70, 83114, Донецьк, Україна
t_tiurina@mail.ru

Показано, що у сумішах N-вінілпіролідону (ВП) з малеїновим ангідридом (МА) або з метилметакрилатом (ММА) процес кополімеризації у масі протікає при відсутності ініціатора, а у першій суміші утворюються також побічні продукти: 1,3-біс(піролідин-2-он-1-іл)бут-1-ен (димер ВП) та 3-[1-(2-оксопіролідін-1-іл)етил]-фуран-2,5-діон. Запропоновано схему розпаду комплексу ВП···МА, який робить можливим ці побічні реакції. Зроблено висновок, що утворення димеру ВП приводить до зміні коефіцієнту контракції під час кополімеризації та підвищеного вмісту ВП у кополімерах з МА або у суміші трьох мономерів.

Кополімеризація N-вінілпіролідону (ВП) з малеїновим ангідридом (МА) та метилметакрилатом (ММА) дозволяє отримати матеріали з регульованим вмістом гідрофільних та гідрофобних груп, які можуть бути застосовані в якості матеріалів для медицини, наприклад, матриць для зв'язування лікарських засобів і т. і. У цій системі між мономерами утворюються три комплекси (таблиця), які можуть як активувати, так і інгібувати активність молекул, що увійшли до їхнього складу. Величина загальної швидкості ($V_{заг}$) кополімеризації у відсутності ініціатора при 313 К для суміші ВП з ММА при співвідношенні 1:1 в ~10 разів перевищує швидкість полімеризації ММА, а для суміші ВП з МА величина $V_{заг}$ зростає в 6 та ~ 60 разів (див. табл.) порівняно з першою системою та ВП.

Більшій величині $V_{заг}$ для першої системи відповідають більш високі значення K_p та концентрації комплексу в суміші ВП з МА у порівнянні з ВП-ММА (див. таблицю). Ці результати дозволяють вважати, що кополімеризація у цих двох системах протікає під дією молекулярних комплексів мономерів [2]. Подальше вивчення їх структур [3] дає підставу для висновку про активність в ініціюванні комплексів π-Н-типу, особливості структури яких забезпечують можливість зближення та π-взаємодію груп подвійних зв'язків двох мономерів.

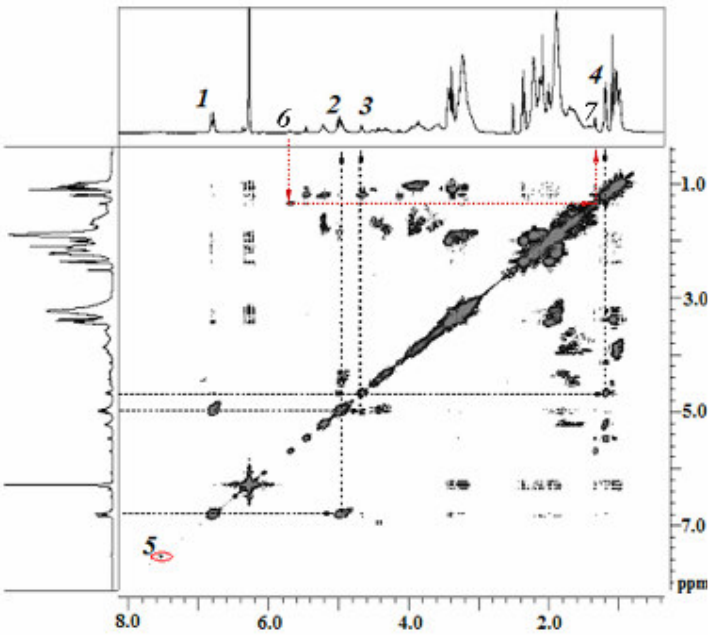
Щоб з'ясувати можливий механізм ініціювання, вивчали одно- та двовимірні ПМР спектри реакційних сумішей та продуктів кополімеризації, отриманих у відсутності ініціатора. Знайдено, що у двовимірному спектрі ПМР (метод COSY-GP) олігомерної смоли спостерігаються крос-піки (рис. 1), які свідчать про наявність в ній продуктів: 1,3-біс(піролідин-2-он-1-іл)бут-1-ена (димер ВП, сполука **1**) та 3-[1-(2-оксопіролідін-1-іл)етил]-фуран-2,5-діона (сполука **2**). На утворення їх у реакційній суміші вказують сигнали з δ 6.9-6.7, 5.5-5.4, 5.0-4.8, 4.7-4.6, ~1.2 м. д. Вважаємо, що ці продукти утворюються внаслідок розпаду π-Н-комплексу ВП···МА (реакція (1)), що приводить до появи радикалу ВП, який бере участь в реакції (2) з молекулою ВП або приєднується до радикалу МА (реакція (3)). Сума виходу сполук **1**, **2** та продуктів кополімеризації (рис. 2, криві 3, 4 та 2) дорівнює розходуванню мономерів (рис. 2, крива 1), причому утворення димеру ВП є основною додатковою реакцією, яка збільшує розходування цього мономеру порівняно з МА при їх кополімеризації.

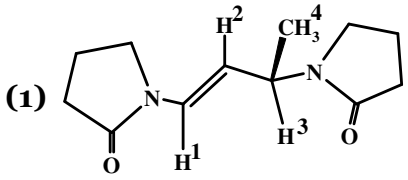
Таблиця

Загальна швидкість ($V_{заг}$) кополімеризації, константа рівноваги комплексоутворення мономерів (K_p, 298 К), концентрація їх комплексу ([С]) і склад кополімерів у бінарних сумішах і індивідуальних мономерах за відсутності ініціатора при 313 К

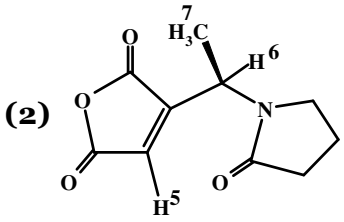
Система	$V_{заг}\cdot10^5$, моль/л·с	K_p, л/моль	[С], моль/л	Співвідношення ланок у кополімері, мол.%
[ВП]:[МА] =1:1	10.7	0.58±0.03[1)]	3.15	[ВП]:[МА]= 62:38
[ВП]:[ММА] =1:1	1.82	0.17[2)] [1]	1.57	[ВП]:[ММА] =20:80
[МА]:[ММА] =1:1	0.076	0.24±0.03[1)]	2.37	[МА]:[ММА] =16:84
ММА	0.168		-	
ВП	0.017		-	
МА	0		-	

[1)] розчинник CCl_4; [2)] розчинник C_6D_{12}.





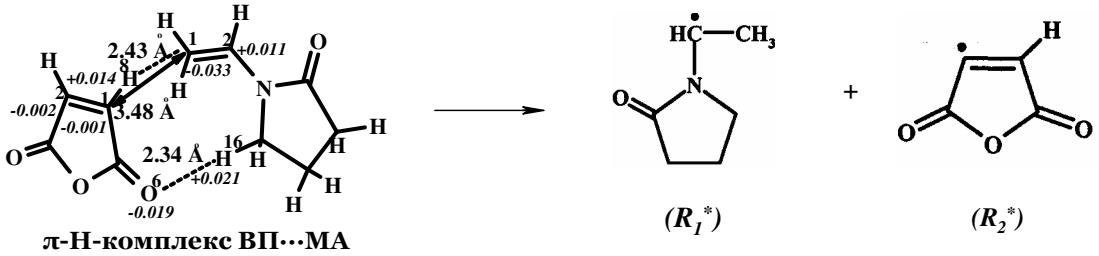
1,3-біс (піролідин-2-он-1-іл)бут-1-ен (димер ВП)



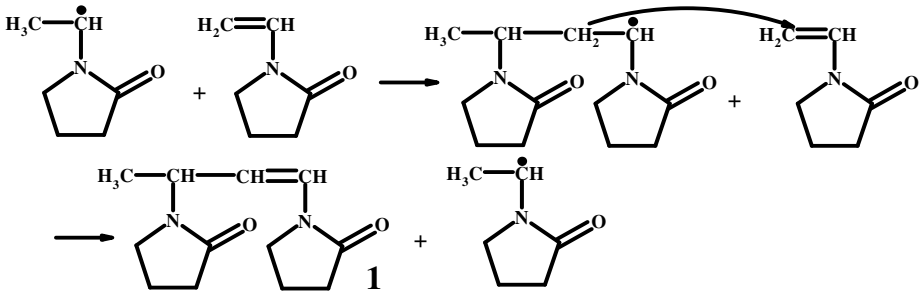
3-[1-(2-оксопіролідін-1-іл)етил]-фуран-2,5-діон

Рисунок 1. COSY спектр кополімеру ВП з МА складу 94:6 мас. %, отриманого без ініціатору при конверсії 10.2 мас.% (313 К, у масі). Сигнали: 1 N-C**H**=, 2 =C**H**-, 3 N-C**H**-, 4 C**H**$_3$ сполуки **1**; 5 =C**H**, 6 N-C**H**-, 7 C**H**$_3$ сполуки **2** (ДМСО-d$_6$, 400 МГц, 298 К).

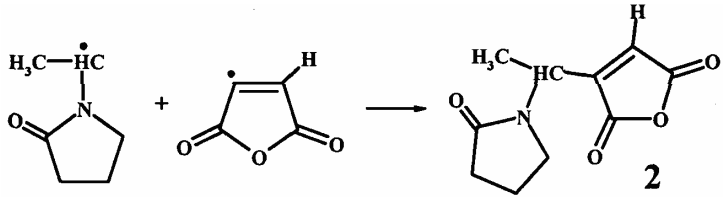
Реакція 1:



Реакція 2:



Реакція 3:



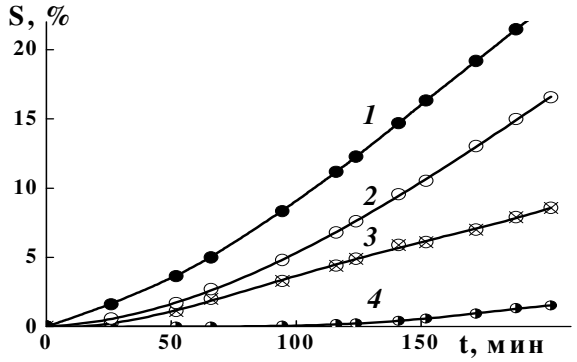


Рисунок 2. Кінетика (^{1}H ЯМР) розходування мономерів (1), накопичення полімеру (2), димеру ВП (3) та сполуки **2** (4) в процесі кополімеризації ВП з МА при 313 К у відсутності ініціатору.

На відміну від цього, у реакційній суміші ВП з ММА не виявлено утворення димерів ВП чи інших низькомолекулярних або олігомерних продуктів. Склад кополімерів, величина характеристичної в'язкості і оцінені значення молекулярної маси кополімеру (~$1.3\cdot10^6$), отриманого у відсутності ініціатору, мало залежать від температури кополімеризації і конверсії, а криві накопичення залишаються прямолінійними до конверсії приблизно 52 мас. % (333 К). Ці результати вказують на інший механізм утворення первинних радикалів. Вважаємо, що при зіткненні π-Н- та Н-комплексів ВП з ММА стає можливим відрив атому Н у групі =СН- ВП однією комплексно-зв'язаною молекулою від іншої. Можливо також утворення радикалу при взаємодії π-Н-комплексу ВП···ММА та вільної молекули ВП. Для систем ВП-МА та ВП-ММА швидкість автоініціювання при 313 К складає ~ $0.6\cdot10^{-6}$ та $0.9\cdot10^{-8}$ л/(моль·с). Незважаючи на наявність в системі МА-ММА 2.37 моль/л комплексу цих мономерів, величина $V_{заг}$ в ній зменшується в 1.75 рази у порівнянні з ММА (табл. 1), що можно пояснити утворенням в цій системі тільки Н-комплексів, в структурі яких групи С=С обох мономерів утримуються на великій відстані, тому їх одночасне узгоджене приєднання неможливе.

Системи ВП-МА та ВП-МА-ММА відрізняються від інших сумішей вінілових мономерів нелінійністю кривих накопичення продуктів (рис. 3, крива 2). Оскільки кількість димеру **1** на протязі початкової стадії становить біля третини від загальної конверсії мономерів (порівн. криві 3 і 1 на рис. 2; 4 і 1 на рис. 3), а продукту **2** – в 7-10 разів менше, ніж **1** (рис. 2, крива 4), то можна прийняти, що зміна об'єму реакційної суміші (ΔV) відбувається за рахунок розкриття подвійного зв'язку мономерів при приєднанні до макрорадикалу і утворення димеру **1**, в молекулі якого залишається один подвійний зв'язок. Аналіз величин ΔV та виходу полімеру і димеру **1** приводить до значень коефіцієнту контракції $k_{КПЛ}$ і $k_д$, які дорівнюють 0.203 і 0.073. Для кополімеризації ВП з МА у відсутності ініціатора (313 К) знайдено, що утворення олігомеру відбувається при зміні коефіцієнту контракції $k_{оліг}$ від 0.055 (26 хв) до 0.134 (141 хв), з подальшим поступовим зростанням до 0.2. Це може означати, що утворення олігомерних продуктів протікає в початковий період за участю димеру ВП (реакції (1), (2)), потім основною є реакція приєднання ВП, а по досягненні загальної конверсії ~20 мас.% свій внесок у процес вносять реакції приєднання комплексу ВП···МА. Цей результат показує, що утворення димеру ВП, яке протікає внаслідок розпаду комплексу ВП···МА, є причиною аномалій в кінетиці кополімеризації сумішей, що містять ВП і МА, а саме нелінійної залежності S від τ при 313 К у дилатометричному дослідженні (рис. 3, крива 2) та підвищеного вмісту ВП у продуктах кополімеризації, яке істотно випереджає швидкість зв'язування МА і ММА.

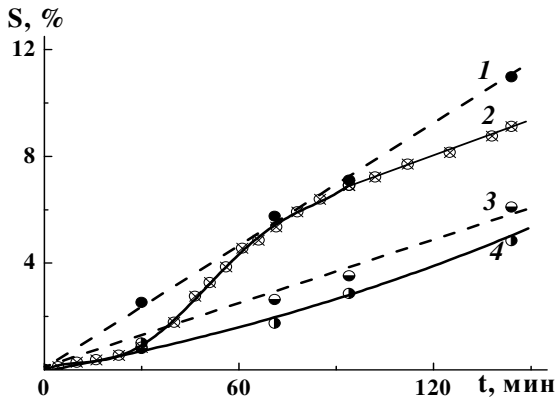


Рисунок 3. Дані ^{1}H ЯМР (1, 4), дилатометрії (2) та гравіметрії (3) загальної конверсії мономерів (1), накопичення полімеру (2, 3) і димеру ВП (4) в процесі кополімеризації ВП:МА:ММА 45:45:10 при 313 К в присутності 0.001 моль/л ПБ.

До складу трикомпонентних кополімерів в цій системі, входить 51-62 мол. % ланок ВП. Співвідношення ланок МА ($[m_2]$) і ММА ($[m_3]$), як двох акцепторів, дає прямолінійну залежність від $[МА]_р/[ММА]_р$ виду $y = a\ x$. Проте вона спостерігається не тільки для мономерів-акцепторів, але і для співвідношення ланок донора ВП ($[m_1]$) і $[m_3]$ від $[ВП\cdots МА]/[ММА]_р$. При цьому величина $[m_1]/[m_2]$ мало залежить від кількості ВП і МА у вихідній суміші і складає від 1.4 до 1.9. Це означає,що у рості ланцюга переважно бере участь комплекс ВП···МА (π-Н-структура), вільні ВП і ММА та, очевидно, димер ВП. Використання емпіричного підходу до аналізу результатів $V_{заг}$ в співставленні з концентрацією комплексів мономерів показало прямолінійну залежність виду

$V_{заг}=(0.97\pm0.04)\times[ВП\cdots МА]-(0.29\pm0.11)\times([ВП\cdots ММА]+[ММА\cdots МА])$,

що свідчить про переважну участь в зростанні ланцюга комплексу ВП···МА. Вважаємо, що

менша і негативна величина другого коефіцієнту залежності вказує на те, що в Н-комплексах, які ММА в основному утворює з ВП і МА, молекула мономера має меншу активність у приєднанні до макрорадикалу.

1. Czerwinski W. K. // Makromol. Chem. – 1991. – V.192. – P. 1297-1305.
2. Зайцева В. В., Тюріна Т. Г., Штонда Г. В. // XII Укр. конф. з високомол. сполук, 18-21 жовт. 2010 р. : тези доп. - К., 2010. - С. 26.
3. Штонда А. В., Тюрина Т. Г., Зайцева В. В., Хлестов Н. М. // Вопросы химии и хим. технологии. – 2011, № 6. - С. 101-108.

ELECTROACTIVE HYBRID POLYMERS DOPED WITH IONIC LIQUIDS: STRUCTURE AND ELECTROPHYSICAL BEHAVIOUR

M.V. Iurzhenko[1,2], Ye.P. Mamunya[1,2], G. Boiteux[3], A. Serghei[3],
O.S. Sverdlikovs'ka[4], O.V. Chervakov[4], V.I. Stompel[1], E.V. Lebedev[1]

[1]Institute of Macromolecular Chemistry of the NAS of Ukraine
48 Kharkivske shose, 02160 Kyiv, Ukraine
4ewip@ukr.net
[2]Center of Collective Use of scientific Equipment for Thermophysical Investigations and Analysis of the NAS of Ukraine in the Institute of Macromolecular Chemistry of the NAS of Ukraine
48 Kharkivske shose, 02160 Kyiv, Ukraine
[3]Université de Lyon
Université Lyon 1, Ingénierie des Matériaux Polymères, UMR CNRS 5223, France
IMP@LYON1
[4]Ukrainian State University of Chemical Technology
Gagarina prospect 8, 4900, Dnipropetrovsk, Ukraine

Electroactive hybrid polymer nanocomposites (EaHPNs) based on urethane oligomer and metal silicate were doped with ionic liquids (IL) based on morpholine. It is shown that the conductivity of EaHPNs depends not on amount of ionic liquids as on configuration of the conductive phase of ionic liquids formed during sorption and desorption processes. Also it is shown by various structural studies that the doping of EaHPNs by the molecules of IL leads to destruction of the mineral phase with the simultaneous formation of new crystalline structures of ionic crystals in the EaHPNs bulk.

Nowadays electroactive polymer materials and, firstly, materials with ionic conductivity attract a great interest as solid flexible electrolytes for power supply devices, and electronics for everyday utilization. Taking this into consideration, the development, investigation and implementation of electrolyte systems of different nature, notably organic liquid electrolytes, ionic liquids, polymer electrolytes and inorganic solid electrolytes, attract a great interest. In brief electrolyte systems can be conditionally divided as follows:

- polymer + organic liquid (polymer gel);
- polymer + ionic liquid;
- polymer + inorganic solid electrolyte + ionic liquids;
- polymer electrolyte + ionic liquid;
- polymer electrolyte + ionic liquid + liquid organic electrolyte;
- ionic liquids + liquid organic electrolyte;
- polymer electrolyte + inorganic solid electrolyte.

The blends consisting of two and more electrolytes are used and studied for obtaining materials with combined merits of selected electrolytes [1].

"Polymer + ionic liquid" as far as "polymer + inorganic solid electrolyte + ionic liquids" may deserve much attention as potential materials for electrochemical devices. Earlier in [2] it was found that ionic conductivity of the systems, which consisted of conductive halogenide (chloride or bromide) poly(1-butyl-4-vinylpyridine) and ionic liquid depends on content and ambient conditions (temperature). The tetrafluoride borate and triphthalate 1-ethyl-3-methylimidazole ionic liquids react with vinyliden fluoride and hexafluoride propylene co-polymer and forms the conductive polymer electrolyte [3]. A nonvolatility and high thermal stability of ionic liquids and polymer electrolyte on their base enable using high temperature ranges for increasing their ionic conductivity up to decades.

Electroactive hybrid polymer nanocomposites (EaHPNs) have been synthesized in the reactive mixture of organic component, which had free reactive NCO-groups and the inorganic component with reactive OH-groups. Oligoetherurethane (UO) was macrodiisocyanate with Mw = 4500 and 3,6% of NCO-groups synthesized on 2,4 and 2,6-toluenediisocyanate (TDI 80/20) and oligooxypropyleneglycol with molecular weight 2100, and used as organic component. The inorganic component was metal silicate (MS), which exists in the form of oligomer. The ratio of organic/inorganic components was equal to 70/30.

Two types of ionic liquids (IL), namely quaternary ammonium salts (C-4) and diquaternary ammonium salts (C-20-α) based on morpholine, were used (Fig. 1). The chemical contents of IL are described in Table.

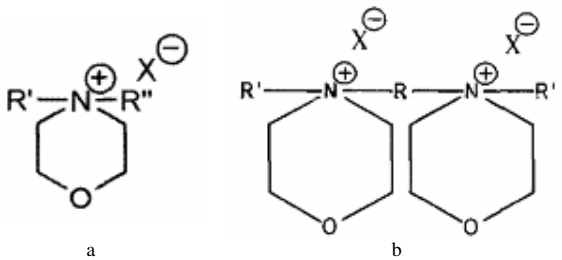


Figure 1. Structural formulas of IL C-4 (a) and C-20-α (b).

Table

Chemical contents of IL

IL C-4	***R′***	***R″***	***X***
	$-CH_2-CH_2-OH$	$-CH_2-CH_2-OH$	Cl
IL C-20-α	***R***	***R′***	***X***
	$-CH_2-\underset{\displaystyle OH}{\underset{\vert}{CH}}-CH_2-$	$-CH_2-CH_2-OH$	Cl

Samples of EaHPNs with 30 mm in diameter and 0,5 mm of thickness were formed and dried in vacuum at room temperature during 4 hours for absorbed water removal. Dried samples were placed in hermetic container with ionic liquid for sorption. The kinetics of swelling, electrical and dielectric parameters were investigated during sorption process up to saturation. The kinetics of deswelling, electrical and dielectric parameters were studied during desorption process at exposition in air.

Dielectric parameters, AC and DC conductivity were measured using impedance analyzer Solartron SI 1260 at voltage 3 V, frequency 10^3 Hz and temperature 20 ^oC. Weighting of the samples was done by microbalance Axis with measurement error equal to ±0.0001 g.

Fig. 2 shows the kinetic curves of electrophysical parameters during sorption (empty dotes) and desorption (full dotes) processes of the IL C-4 in EaHPNs.

One can see that the weight of adsorbed IL C-4 during 75 days equals to 7 % RW and permittivity gradually increases with the RW, whereas the values of AC and DC conductivity rise rapidly at the beginning and reach the saturation in 20 days. During the exposition in air the desorption process runs quicker than the sorption process due to internal macromolecular forces. The residual of IL C-4 may be connected with clusters formation, which are localized in defects of hybrid network or nearby nanoinclusions of hydrophilic inorganic phase. It is significant that the decrease of AC and DC conductivity is negligible (less than decade) *vs.* the considerable decrease of the sample weight and permittivity. That is the proof that the conductivity depends not so much on amount of IL C-4 as on configuration of the conductive phase formed during sorption and desorption processes.

Fig. 3 represents the kinetic curves of electrophysical parameters during sorption (empty dotes) and desorption (full dotes) processes of the IL C-20-α in EaHPNs. It is obvious that the saturation dependences of the permittivity and conductivity have maximums and show the decrease of their values after 10 days,whereas the sample was remained in ionic liquid and its relative weight slightly increased. That can be explained by the interaction of the IL with nanoinclusions of hydrophilic mineral phase and its destruction with the parallel process of substitution by the IL.

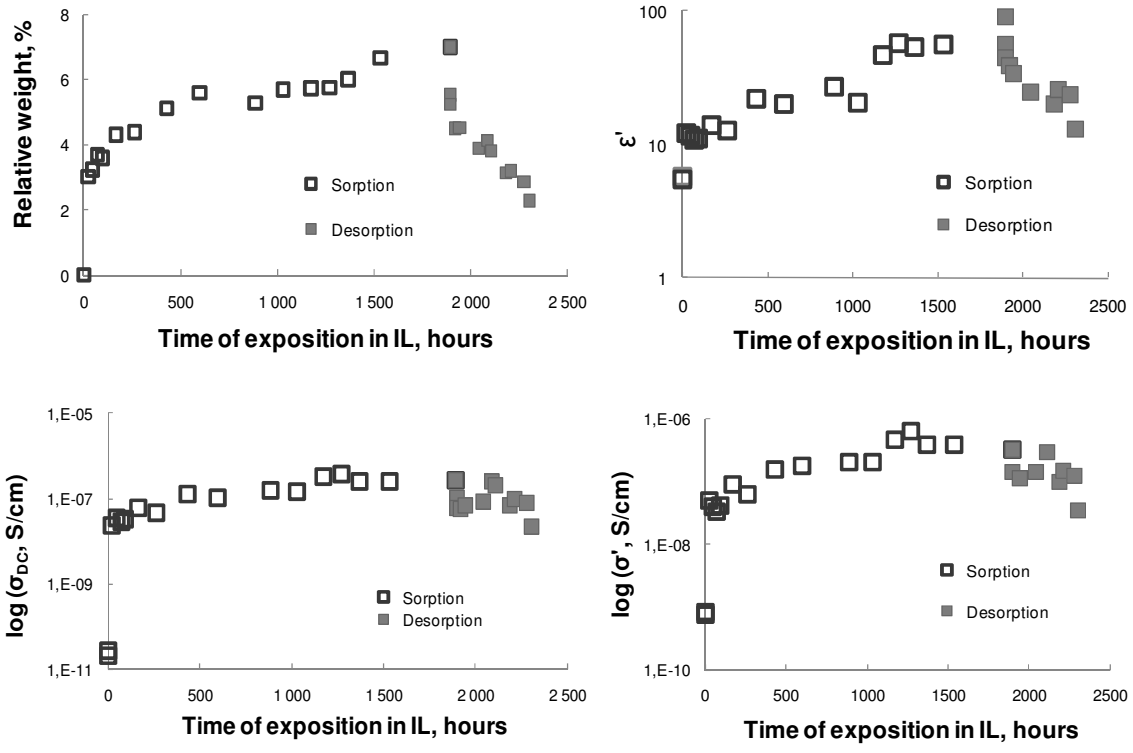


Figure 2. Kinetic dependencies of electrophysical parameters of EaHPNs at soprtion (empty dotes) and desoprtion (full dotes) of the IL C-4.

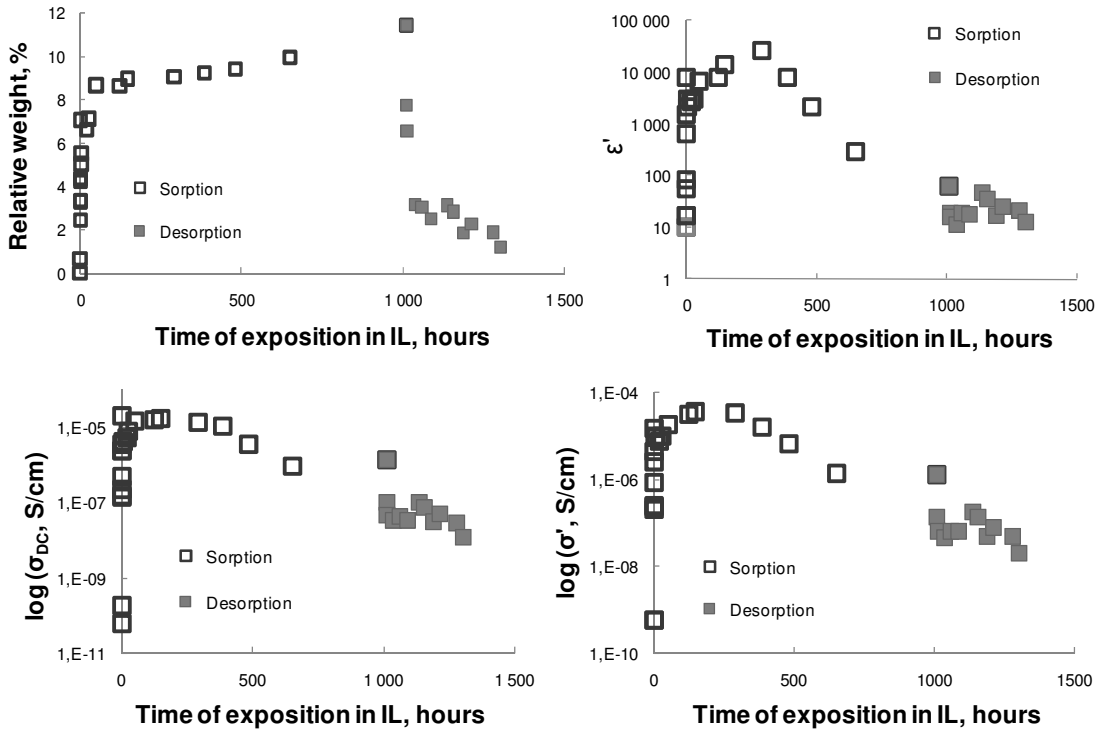


Figure 3. Kinetic dependencies of electrophysical parameters of EaHPNs at soprtion (empty dotes) and desoprtion (full dotes) of the IL C-20-α.

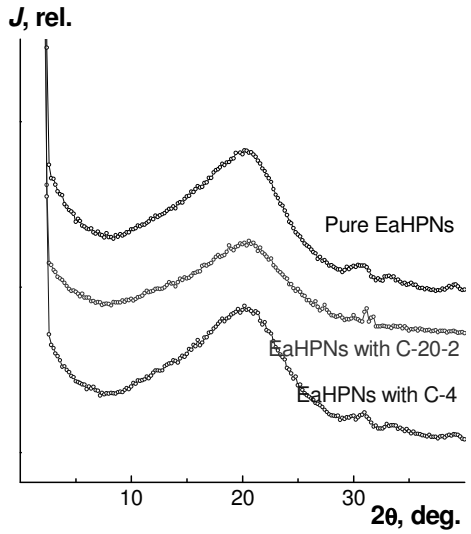


Figure 4. WAXS spectra of the pure and doped EaHPNs.

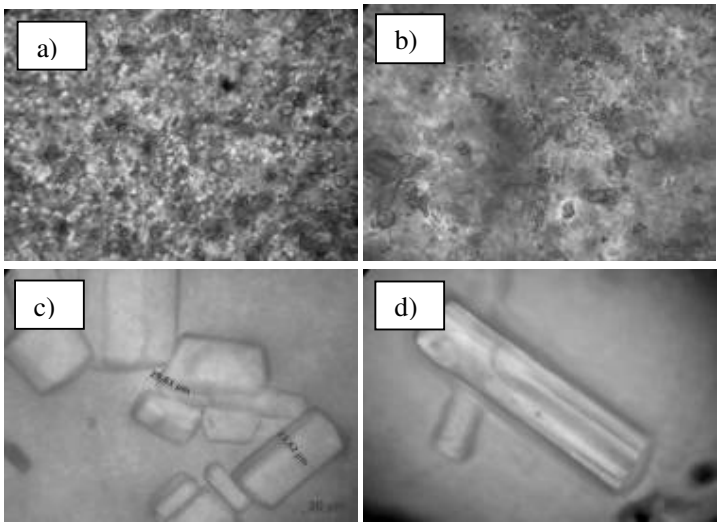


Figure 5. Microphotos of the pure (a), doped with IL C-4 (b) and doped with IL C-20-α (c, d) EaHPNs.

It is shown by WAXS (Fig. 4) and optical microscopy (Fig. 5) that the doping of EaHPNs by the molecules of IL leads to destruction of the mineral phase with the simultaneous formation of new crystalline structures of ionic crystals due to MS/IL reactions. Because of that the number of charge carriers rapidly decreased and one can see the decrease of permittivity and conductivity values. Also one can see that the rate of structure changes is different for ionic liquids. The duplet reflex of the structurized mineral phase changes insignificantly for IL C-4, whereas for IL C-20-αmineral phase is considerably destroyed with appearance of crystalline phase reflex of the ionic crystals. Such behavior can be easily explained by doubled number of anions and cations in the IL C-20-α that react with mineral phase of EaHPNs.

1. S.R. Younesi, K. Ciosek, K. Edstrom, 214-th ECS Meeting 2008, 465.
2. M. Watanabe, S.I. Yamada, N. Ogata, Electrochim. Acta 1995, 40, 2285.
3. J. Fuller, A.C. Breda, R.T. J. Carlin, Electrochem. Soc. 1997, 144, 67.

СИНТЕЗ ВОДОРАСТВОРИМЫХ АКРИЛОВЫХ ПОЛИМЕРОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ СОВМЕЩЕННЫХ ПРОЦЕССОВ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ И СУШКИ

А.Г. Липин, А.А. Липин, Д.В. Кириллов

Ивановский государственный химико-технологический университет
Шереметевский проспект, 7, Иваново, Россия
piaxt@isuct.ru

Приведены результаты экспериментальных исследования процесса получения сополимера метакрилата натрия с амидом метакриловой кислоты и полиакриламида с использованием совмещенных процессов полимеризации и сушки. Разработана математическая модель данного процесса позволяющая прогнозировать степень превращения исходных мономеров, влажность полимера, поля температур и влагосодержаний, затраты энергии на сушку продукта.

Применение в химической технологии совмещенных процессов открывает целый ряд новых возможностей: получить выход продуктов, превышающий предельно допустимый в закрытых или простых проточных системах; сделать более компактными технологические линии и тем самым сократить капитальные затраты. Совмещенные процессы имеют место и в производстве полимеров. Например, при растворной полимеризации в емкостном аппарате совмещение реакционного процесса с удалением части растворителя при температуре кипения преследует цель отвода выделяющейся теплоты с помощью испарения. При производстве изделий методом химического формования, в случае, когда образующийся полимер находится при температуре ниже температуры плавления, одновременно протекают процессы полимеризации, кристаллизации и теплопереноса.

Анализ способов получения водорастворимых полимеров показывает, что наиболее привлекательной является блочно-растворная технология, не предусматривающая, в отличие от суспензионной и эмульсионной, применение токсичных и дорогостоящих органических растворителей [1]. Причем, наблюдается тенденция к использованию концентрированных водных растворов мономеров.

При переходе к синтезу в концентрированных растворах исходных мономеров появляются определенные трудности, вызванные протеканием полимеризации в заключительной стадии в высоковязкой среде. В этих условиях существенно возрастает роль диффузионных процессов, и диффузия лимитирует не только реакции обрыва цепи и инициирования, но и все элементарные реакции. Скорость полимеризации снижается настолько, что в ряде случаев не удается достигнуть требуемых степеней превращения мономеров.

Экспериментальные исследования процесса получения водорастворимых полимеров акрилового ряда показали, что одним из путей преодоления этих трудностей является совмещение процесса полимеризации до глубоких степеней превращения с удалением растворителя из реакционной массы [2]. Термообработка форполимера приводит к ослаблению диффузионных ограничений на реакции инициирования и роста полимерной цепи, что способствует протеканию реакции полимеризации. При этом удается сократить длительность технологического цикла и снизить энергозатраты, т.к. часть влаги испаряется за счет теплоты химической реакции.

На рис.1 приведены зависимости степени превращения и влажности продукта от времени процесса синтеза сополимера метакрилата натрия с амидом метакриловой кислоты.

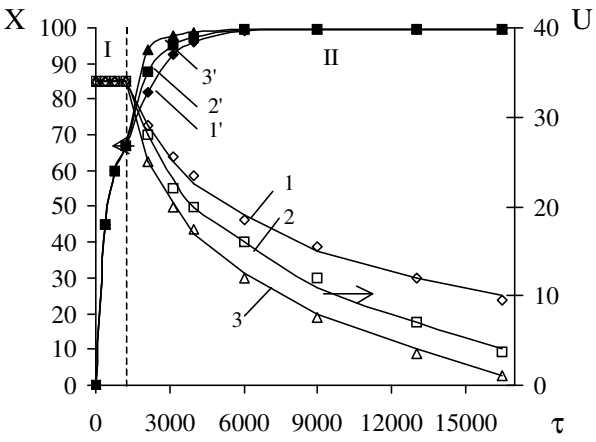


Рисунок 1. Изменение степени превращения X(%) и влажности U(%) во времени τ(с). Температура сушки: 1 – 70 °С, 2 – 90 °С, 3 – 105 °С. I – полимеризация; II – сушка+полимеризация.

Начальная стадия синтеза осуществлялась в водном растворе в изотермических условиях. Массовая концентрация раствора исходных мономеров составляла 66%. Сополимеризация проводилась в течение 1200 с при температуре 65°С. За это время степень конверсии достигала 67%. Далее форполимер измельчался и

высушивался. Результаты экспериментов показали, что при сушке форполимера скорость химического процесса существенно выше скорости удаления растворителя (воды). В этих условиях процесс полимеризации протекает практически до полного исчерпания исходных мономеров

Аналогичные результаты получены в опытах по сушке форполимера полиакриламида (рис.2).

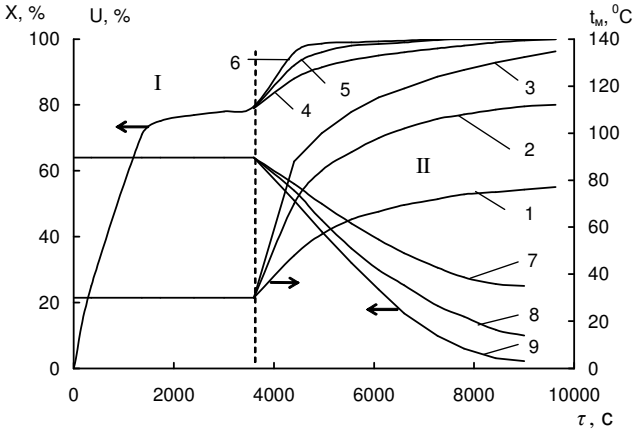


Рисунок 2. Изменение температуры (1,2,3), степени превращения мономера (4,5,6) и влажности реакционной массы (7,8,9) в процессе синтеза полиакриламида. Температура сушки: 1,4,7 – 90 °С, 2,5,8 – 115 °С, 3,6,9 – 130 °С.

На кафедре процессов и аппаратов ИГХТУ разработано аппаратурное оформление совмещенных процессов полимеризации и сушки [3]. Процесс получения водорастворимых полимеров включает следующие основные этапы: 1) приготовление растворов мономеров и инициирующих систем, которое осуществляется в периодическом режиме; 2) получение форполимера в реакторном узле, состоящем из форполимеризатора и шнекового реактора, в непрерывном режиме; 3) проведение совмещенных процессов дополимеризации и сушки в терморадиационной сушилке; 4) измельчение высушенного полимерного материала в ножевой дробилке и фасовка товарного продукта.

Выбор такого варианта аппаратурного оформления во многом обусловлен реологическим поведением системы растворитель-мономеры-полимер. На начальном этапе, пока реакционная среда представляет собой легкоподвижную жидкость, полимеризация проводится в емкостном реакторе. Далее, начиная со степени превращения, соответствующей началу резкого возрастания вязкости реакционной массы процесс осуществляется в шнековом экструдере. Двухчервячная машина с взаимозацепляющимися червяками позволяет решить проблемы транспортирования высоковязкой массы, и отвода теплоты реакции путем теплообмена через стенку корпуса и поверхность червяка.

Каучукоподобный форполимер экструдируется в виде стренгов круглого сечения и направляется в сушильную камеру, где происходит полимеризация до высоких степеней превращения с одновременным удалением влаги из продукта. Перемещение здесь осуществляется транспортирующим устройством, состоящим из двух бесконечных цепей, соединенных между собою роликами.

Разработана математическая модель данного процесса позволяющая прогнозировать степень превращения исходных мономеров, влажность полимера, поля температур и влагосодержаний, затраты энергии на сушку продукта. Общее математическое описание совместно протекающих процессов сушки и полимеризации включает уравнения переноса влаги и теплоты в материале, химической кинетики, теплового баланса по газовой фазе, баланса по испаренной влаге, с соответствующими условиями однозначности.

Предложенный и апробированный процесс синтеза водорастворимых полимеров и сополимеров отвечает современным требованиям. Исключаются органосодержащие стоки, полимер не загрязняется вспомогательными веществами: эмульгаторами и стабилизаторами суспензии, практически исключается ручной труд.

1. Полиакриламид / Под ред. В.Ф.Куренкова.- М.: Химия, 1992. 192 с.
2. Липин А.Г., Федосов С.В., Шубин А.А. Совмещенные процессы полимеризации и сушки гранул форполимера в двухсекционном аппарате с псевдоожиженным слоем // Журнал прикл. химии. – 2001. Т.74, № 12.- с.2013-2018.
3. Липин А.Г., Бубнов В.Б., Шубин А.А. Двухстадийный процесс синтеза полиакриламида // Процессы в дисперсных средах: Межвуз. сб. науч. тр./ ИГХТУ, Иваново, 2002. с.23-28.

СТРУКТУРНЫЙ ПЕРЕХОД В ИЗОТРОПНОМ РАСПЛАВЕ ГРЕБНЕОБРАЗНОГО ПОЛИАКРИЛАТА

С.Г. Полушин, А.В. Захряпа, В.Б. Рогожин, Е.И. Рюмцев

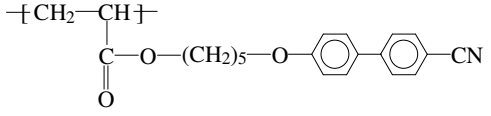
Санкт-Петербургский государственный университет, физический факультет
Ульяновская ул., д.1, Петродворец, 198504 Санкт-Петербург, Россия
polushin@land.ru

Исследованы изотропные расплавы четырех фракций гребнеобразного полимера с акриловой основной цепью и мезогенными цианобифенильными боковыми группами методом электрического двойного лучепреломления (эффекта Керра). В зависимости от молекулярной массы, фракции имели либо смектическую, либо нематическую фазы. Обнаружено, что электрооптические свойства смектогенов обладают особенностями, которые связаны с изменением ближнего ориентационного порядка при переходе изотропная фаза – изотропная фаза. Ранее подобный переход нами был найден в изотропном расплаве хирального смектического полимера.

У термотропных жидкокристаллических полимеров, так же как и у низкомолекулярных веществ, наблюдается явление жидкокристаллического полиморфизма. При этом в веществе могут существовать различные жидкокристаллические фазы, каждая в своем температурном интервале, отделенные одна от другой фазовыми переходами [1]. Это хорошо известное явление, которое успешно исследуют различными методами благодаря сопровождающим такие переходы изменениям физических свойств среды и ее анизотропии. Полиморфизм изотропно-жидкой фазы мезогенов, по-видимому, также существует, но он практически не изучен из-за весьма малой величины соответствующих физических эффектов. Заметим, что переходы изотропная фаза – изотропная фаза могут быть обусловлены совершенно разными причинами, связанными, в первую очередь, с природой и структурой вещества. Например, такие переходы у простых веществ могут реализоваться при вариации высоких температур и сверхвысоких давлений [2]. В расплавах линейных полимеров такие переходы могут быть связаны с изменением гибкости полимерной цепи [3]. В нашем же случае речь идет о переходах изотропная фаза – изотропная фаза в расплавах гребнеобразных полимеров с мезогенными боковыми группами при нормальном давлении. За исключением работ, посвященных эффекту Керра в мезогенном гребнеобразном сополимере без ЖК фазы [4] и в хиральном смектическом гомополимере [5,6], никогда специально не исследовались свойства таких переходов, не анализировались причины их возникновения. Правда, известен ряд работ по хиральным низкомолекулярным соединениям, на основании которых можно заключить, что признаки переходов изотропная фаза – изотропная фаза в жидких кристаллах были во всех случаях обнаружены именно в хиральных молекулярных системах [7,8,9].

Сложность надмолекулярной структуры изотропного расплава гребнеобразных ЖК полимеров и возможность существования двух изотропных фаз у одного высокомолекулярного соединения были показаны в работах [4-6]. Характер перехода внутри изотропной фазы и причины, породившие его, безусловно связаны с химической природой мезогенного полимера. В расплаве гребнеобразного гомополимера с хиральными боковыми группами, образующем в зависимости от скорости охлаждения одну из двух альтернативных жидкокристаллических фаз - смектическую A или смектическую TGB–A фазу (этот эффект получил название фазовой бистабильности), переход происходит с выделением небольшой теплоты, поэтому обнаружить и охарактеризовать переход удалось именно путем исследования электрооптических свойств расплава [5,6]. Иной тип перехода – фазовый переход 1-го рода внутри изотропного расплава был исследован в аморфном, т.е. не обладающем жидкокристаллической фазой сополимере, содержавшем 63 процента мезогенных и 37 процентов функциональных кислотных групп [4]. Переход в этом сополимере может быть обусловлен микрофазной сегрегацией мезогенных и кислотных боковых групп сополимера. Таким образом, во всех ранее известных случаях переход изотропная фаза – изотропная фаза в низко- и высокомолекулярных ЖК был связан с хиральностью молекулярной структуры и, как следствие, самого расплава, за исключением последнего случая, где переход обусловлен негомогенным составом сополимера. Возникает вопрос: является ли хиральность необходимым свойством для появления перехода в изотропной фазе? Для ответа на такой вопрос нами и были исследованы четыре фракции жидкокристаллического олиго- и полимера ЦБО-5-ПА, который, во-первых, не хирален и, во-вторых, является гомополимером.

Структурная формула вещества ЦБО-5-ПА:



Были исследованы фракции со степенью полимеризации 15, 86, 200 и 572. Синтез и фазовые свойства описаны в работе [10]. В зависимости от степени полимеризации вещество имеет либо нематическую и смектическую А (образцы 15 и 86), либо только смектическую А (образцы 200 и 572) фазы.

Величина индуцированного электрическим полем двойного лучепреломления Δn_E связана с постоянной Керра К и напряженностью электрического поля Е законом Керра: $\Delta n_E = KE^2$. Нами было установлено, что при всех температурах в изотропной фазе фракций ЦБО-5-ПА закон Керра выполнялся, это позволило экспериментально определить постоянную Керра К. Величина постоянной К для каждой температуры определялась из угла наклона зависимости Δn_E от E^2. Измерения постоянной Керра К производились как при повышении температуры, так и при ее понижении. При каждом измерении постоянной К образец предварительно термостатировался в течение 15-20 минут. Зависимость К от температуры Т полностью воспроизводилась; температурного гистерезиса К или деструкции образца не наблюдалось. Измерение эффекта Керра производили с использованием импульсного прямоугольного электрического поля напряженностью Е до 1.5×10^3 В/см с длительностью импульса до 100 мс при численном отношении времени между импульсами к продолжительности импульса ≥ 200. Использовалась высокочувствительная компенсационная методика измерения двулучепреломления с применением модулятора эллиптической поляризации света.

Результаты измерений зависимости К от Т в изотропной фазе смектической фракции со степенью полимеризации 200 представлены на рисунке 1. При охлаждении полимер склонен переохлаждаться значительно ниже температуры T_c, поэтому значительная часть кривой К(Т) при низких температурах была получена в метастабильном состоянии. Именно в этой области температур происходит очень сильный рост К при понижении температуры, что не характерно для смектиков.

Особенностью полученных электрооптических данных является то, что вблизи температуры $T_{кр}$=138 С свойства расплава изменяются, и зависимость 1/K=f(T) делится на два отрезка с разными наклонами в температурных областях выше и ниже $T_{кр}$. На этом основании можно говорить о наличии двух изотропных фаз I_1 и I_2, имеющих два различных температурных предела Т*; их значения составили T_1^*= 126.3 и T_2^*=129.4 С. Такое поведение изотропного расплава мезогена ранее наблюдалось только у хирального гребнеобразного полимера [5,6]. Эти изотропные фазы, по-видимому, различаются характером молекулярной упаковки или ближнего порядка. Были выполнены калориметрические измерения полимера ЦБО-5-ПА-200 (рис. 2). На графике виден пик при температуре T_c фазового перехода смектик А – изотропная фаза. Помимо этого, при более низких температурах, наблюдается особенность, обусловленная стеклованием полимера, отмечена температура стеклования T_g. В изотропной фазе при $T_{кр}$=138 С пик отсутствует, что может свидетельствовать о нулевой или очень малой теплоте перехода внутри изотропной фазы.

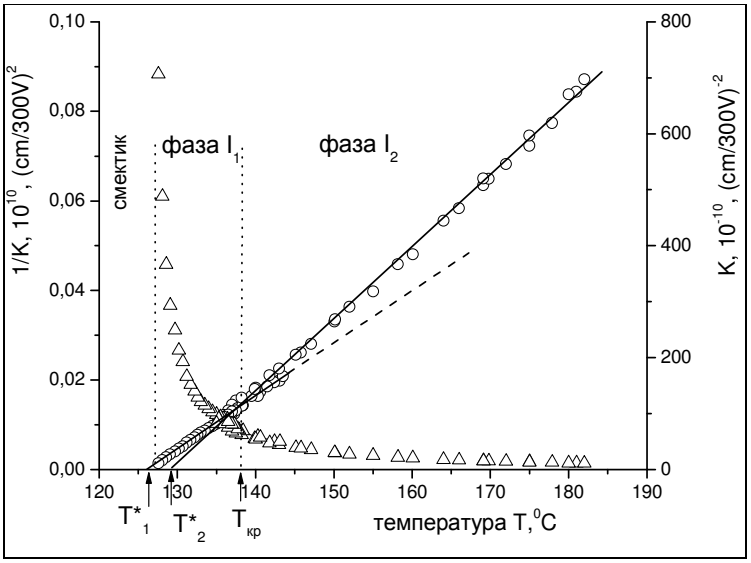


Рисунок 1. Температурная зависимость постоянной Керра К в изотропной фазе смектической фракции со степенью полимеризации 200.

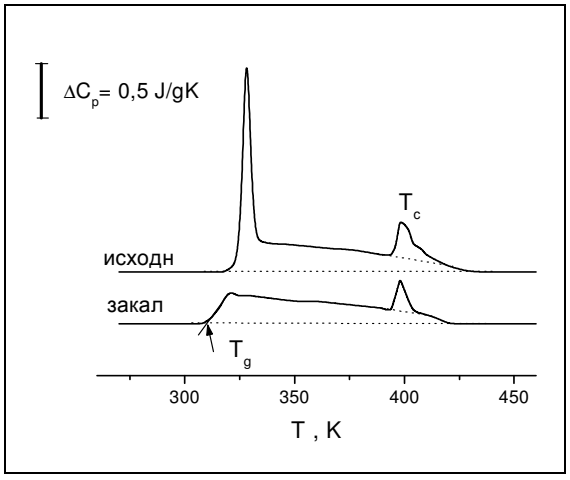


Рисунок 2. Калориметрические измерения полимера ЦБО-5-ПА-200.

Для другой смектической фракции - ЦБО-5-ПА-572 обнаружены точно такие же «аномальные» электрооптические свойства и, напротив, у нематического ЦБО-5-ПА-86 признаков перехода в изотропной фазе нет. Как отмечалось выше, сходное явление в изотропном расплаве ЖК полимера ранее впервые было обнаружено в метакриловом смектическом полимере с хиральными боковыми мезогенными группами. Из этого следует что, во-первых, наличие структурного перехода в изотропной фазе жидкокристаллического вещества может быть не связано с его хиральностью, и, во-вторых, переход может происходить у полимеров с различной основной цепью. Таким образом, структурный переход в изотропной фазе гребнеобразных мезогенных полимеров представляется универсальным и распространенным явлением, обусловленным скачкообразными изменениями ближнего порядка. Переход в расплаве ЦБО-5-ПА может быть связан с переходом между ближним порядком смектического типа в температурной области фазы I_1 и ближним порядком нематического типа в области фазы I_2.

Авторы выражают благодарность В.П. Шибаеву и Н.И. Бойко за предоставленные образцы. Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ номер 12-03-00831-а.

1. Платэ Н.А., Шибаев В.П. // Гребнеобразные полимеры и жидкие кристаллы. М.: Химия, 1980. 304 С.
2. Brazhkin V.V., Katayama Y., Kondrin M.V., Hattori T., Lyapin A. G., and Saitoh H. // Physical Review Letters. 2008. Т. 100. С. 145701.
3. Polushin S. G., Rogozhin V. B., Zakhryapa A. V., and Ryumtsev E. I. Doklady Physical Chemistry, 2011, Vol. 438, Part 1, P. 83–85.
4. Полушин С.Г., Филиппов С.К., Барматов Е.Б., Пебалк Д.А., Рюмцев Е.И. // Доклады Академии Наук. 2005. Т. 405. N5. С. 634–637.
5. Рогожин В.Б., Полушин С.Г., Белобородов И.В., Рюмцев Е.И. // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2007. Вып. 2 (20). С. 83-91.
6. Polushin S., Rogozin V., Beloborodov I., Rjumtsev E., Kozlovsky M. // Macromolecular Rapid Communications. 2008. V. 29. Issue 3, P. 224-228.
7. Nishiyama I., Yamamoto J., Goodby J.W., Yokoyama H. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 2005. V. 443. P. 25.
8. Goodby J. W., Petrenko A., Hird M., Lewis R. A., Meierb J. and Jones J. C. // Chem. Commun. 2000. P. 1149–1150.
9. Cowling S.J., Hall A.W., Goodby J.W. // Liq. Cryst. 2005. V. 32. P. 1483-1498.
10. Костромин С.Г., Шибаев В.П. и др. // Высокомолекулярные соединения. Серия А. 1996. Т. 38. №9. С. 1566-1575.

ОСОБЕННОСТИ ВЛИЯНИЯ ЭПОКСИ-ПОСС НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ГУСТОСШИТЫХ ПОЛИЦИАНУРАТОВ

А.М. Файнлейб[1], В.А. Берштейн[2], О.Н. Старостенко[1], Л.М. Егорова[2], О.П. Григорьева[1], В.А. Рыжов[2], П.Н. Якушев[2]

[1]Институт химии высокомолекулярных соединений НАНУ
Харьковское шоссе, 48, 02160, Киев, Украина
fainleib@i.ua
[2]Физико-технический институт им А.Ф. Иоффе РАН
ул. Политехническая, 26, 194021, Санкт-Петербург, Россия

Мировая практика показывает, что в последние годы при производстве композитов, герметиков, адгезивов для аэрокосмической техники и микроэлектроники все шире используются термостойкие густосшитые полицианураты (ПЦ), обладаюшие уникальным комплексом свойств [1]. Для устранения повышенной хрупкости, присущей всем густосшитым полимерным сеткам, используют малые добавки нанонаполнителей таких как монтмориллонит, углеродные нанотрубки, полиэдральные олигомерные силсесквиоксаны (ПОСС). В настоящей работе проведен синтез и комплексное исследование ПЦ нанокомпозитов, наполненных эпокси-функционализированным ПОСС в количестве от 0.01 до 10.00 вес.%. Структура, наногетерогенность, термические и механические свойства нанокомпозитов исследованы методами ИКС, длинноволновой ИКС, МУРР, ДСК, ДМА, ТГА, а также спектроскопии по скоростям ползучести (ССП). С помощью ИКС подтверждена химическая прививка наночастичек ПОСС к ПЦ матрице в данных нанокомпозитах.

Впервые обнаружена возможность значительного повышения термических и механических свойств густосшитых полимерных сеток сверхмалыми количествами наночастиц (например, 0.025 вес.% ПОСС [2, 3]).

Положительное действие ПОСС, введенных в ПЦ в малых концентрациях, их тормозящее влияние на подвижность матрицы обусловлено большой площадью межфазных границ (размер наночастиц ~ 1 нм, отсутствие их агрегации, поскольку каждая частица встраивается химически в полимерную матрицу). Полученные данные позволили также предположить большее дальнодействие “constrained dynamics effect” в случае густосшитых полимерных матриц, чем для матриц из линейных полимеров.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Украинско-Российского проекта ДФФД №Ф53.3/033 (РФФИ №13-03-90444). Авторы выражают благодарность сотрудникам регионального ЦКП "Материаловедение и диагностика в передовых технологиях" за проведение МУРР экспериментов при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ и сотрудникам ЦККП ИХВС НАН Украины "Теплофизические исследования и анализ" в ИХВС НАН Украины за проведение ТГА измерений.

1. Thermostable Polycyanurates. Synthesis, Modification, Structure and Properties, A. Fainleib, Ed., Nova Science Publisher, New York, 2010.
2. Starostenko O.N., Bershtein V.A., Fainleib A.M., Egorova L.M., Grigoryeva O.P., Sinani A.B., Yakushev P.N. // Macromol. Symp. – 2012. – 316. - P. 90-96.
3. Пат. 70478 Україна, МПК[8] C08G 73/00. Спосіб отримання поліціанурату/ Файнлейб О.М., Григор’єва О.П., Старостенко О.М., Берштейн В.А., Якушев П.М., Юссеф Б., Сатер Ж.М.-Опубл. 11.06.2012. – Бюл. №11.

ТЕРМОДИНАМИКА СМАЧИВАНИЯ ПОЛИМЕРОВ

О.В. Романкевич, О.А. Гаранина[1], Н.А. Бардаш[1]

[1]Киевский национальный университет технологий и дизайна, Украина
rom.41@mail.ru, helgaranina@gmail.com, nata_bardash@ukr.net

Проведен анализ термодинамики смачивания с представлением межфазной области в виде слоя конечной толщины с постоянными термодинамическими свойствами в объёме слоя. Введена величина относительного изменения свободной энергии межфазного слоя при смачивании (ΔG_{rel}), которая позволяет оценивать изменение термодинамических свойств поверхности.

Состав и структура межфазного слоя на поверхности вещества влияют на свойства поверхности, в частности, на смачивание и адгезию. Одним из методов оценки изменения свойств поверхности по сравнению с объёмом мог бы быть анализ термодинамических параметров смачиваемости. Описание межфазных слоев в подходе Гиббса основано на замене реального межфазного слоя гипотетической разделяющей поверхностью, не имеющей толщины. Уравнение для разделяющей поверхности содержит реальное поверхностное натяжение σ и избыточные величины [1, с.301]:

$$U_s = TS_s + \sum \mu_{si} n_{si} + \sigma A \qquad (1)$$

где U_s, S_s, n_{si}, μ_{si} и A - избыточные внутренняя энергия, энтропия, число молей, химический потенциал i – того компонента и площадь разделяющей поверхности, соответственно, T - температура.

Особое внимание поверхностному натяжению в качестве меры поверхностной свободной энергии обусловлено двумя причинами: 1) σ для жидкостей - величина, измеряемая в эксперименте; 2) остальные слагаемые в правой части уравнения (1) являются разницей между свойствами реальной системы и «свойствами» модели Гиббса, их использование в одном уравнении с реальной величиной σ неправомочно. Известны эмпирические уравнения, связывающие величину σ с плотностью энергии когезии [2], разработаны методы оценки величины σ на основе учета только межмолекулярного взаимодействия в межфазном слое (обзор [3]). Реализация этих методов для расчета величины σ [3], означает, что принимается во внимание только изменение внутренней энергии и, как следствие, использование получаемых величин σ в качестве меры свободной поверхностной энергии является термодинамикой без энтропии. Для гибкоцепных полимеров взаимодействие макромолекул с поверхностью сопровождается изменением конформаций макромолекул [4] и, в итоге, существенным вкладом изменения энтропии в изменение свободной энергии при образовании межфазной границы.

Уравнение (1) для плоской разделяющей поверхности может быть представлено для однокомпонентной системы с использованием экстенсивных величин:

$$n_s u_s = T n_s s_s + \sigma A + n_s \mu_s$$
$$\sigma = n_s(-\mu_s - Ts_s + u_s)/A \qquad (2)$$

где $u_{si}=\partial U_s/\partial n_{si}$ и $s_{si}=\partial S_s/\partial n_{si}$ - избыточные парциальные мольные величин внутренней энергии и энтропии. Для эквимолекулярной разделяющей поверхности при n_s=0 все экстенсивные избыточные термодинамические величины, зависящие от количества вещества на разделяющей поверхности, равны нулю. Из уравнения (2) следует, что в таком случае в модели Гиббса σ =0 [5]. Величина σ в модели Гиббса зависит от положения плоской разделяющей поверхности и экспериментальные величины σ не могут использоваться в уравнении (1) и в уравнениях для изменения свободной энергии при смачивании или адгезии.

Цель работы: провести анализ термодинамики смачивания недеформируемой плоской поверхности жидкостью с использованием модели межфазного слоя конечной толщины. В модели Гуггенгейма реальный межфазный слой заменен условной фазой, которая является слоем конечной толщины с постоянными термодинамическими свойствами [6].

При рассмотрении изменения состояния системы обычно идет речь об изменении свободной энергии, но не об абсолютном ее значении. Одним из исключений являются поверхностные явления: при использовании подхода Гиббса принимается, что при появлении поверхности свободная энергия на единицу площади численно равна поверхностному натяжению. Переход к представлению межфазной области как «фазы» Гуггенгейма приводит к описанию изменения свободной энергии при образовании межфазной области между фазами a и b в виде:

$$\Delta g_{v,ab} = G_{\text{int}} - (G_a + G_b)$$

где $\Delta g_{v,ab}$ - изменение свободной энергии при образовании межфазной области между фазами a и b в расчете на единицу ее объёма; G_{int} и (G_a+G_b) свободные энергии компонентов, в

единице объёма межфазной области и равного количества компонентов фаз *a* и *b* до их перехода в межфазную область, соответственно.

Для капли, лежащей на плоской твердой подложке, свободная энергия единицы объёма межфазного слоя до смачивания равна $G_1=(\Delta g_{v,\mathrm{lg}}+\Delta g_{v,sg})$, после смачивания равна $G_2=\Delta g_{v,sl}$, где $\Delta g_{v,sl}$ - изменение свободной энергии при образовании единицы объёма «фазы» Гуггенгейма, соответствующей межфазному слою между веществом подложки и жидкостью; $\Delta g_{v,\mathrm{lg}}$ и $\Delta g_{v,sg}$ аналогично для межфазных слоев жидкость – газ и вещество подложки – газ. При смачивании изменение свободной энергии на единицу объёма «фазы» Гуггенгейма:

$$\Delta G_v = (G_2 - G_1) = (\Delta g_{v,sl} - \Delta g_{v,sg} - \Delta g_{v,\mathrm{lg}}) \quad (3)$$

и смачивание жидкостью возможно при $\Delta G_v<0$.

При равновесии энергия не должна изменяться при обратимых бесконечно малых смещениях (*dx*) положения линии контакта трех фаз капли, лежащей на твердой поверхности (алгоритм вывода аналогичен, изложенному в [7,8]). При таком сдвиге: а) энергия «фазы» Гуггенгейма остается прежней - она перемещается как целое; б) объёмы поверхностей (на единицу длины линии контакта) уменьшаются на δdx для межфазного слоя твердое - газ, увеличиваются на δdx для слоя твердое - жидкость, возрастают на $\delta dx \cos\theta$ для слоя жидкость – газ (δ - толщина межфазного слоя, θ - краевой угол смачивания). Тогда изменение свободной энергии при равновесии составит:

$$\Delta g_{v,sl} - \Delta g_{v,sg} + \Delta g_{v,\mathrm{lg}} \cos\theta = 0$$

и

$$\cos\theta = (\Delta g_{v,sg} - \Delta g_{v,sl}) / \Delta g_{v,\mathrm{lg}} \quad (4)$$

Уравнения (3) и (4) приводят к уравнению для изменения свободной энергии при смачивании (подобному по форме уравнению Дюпре для работы адгезии [7]):

$$\Delta G_v = -\Delta g_{v\,\mathrm{lg}}(1+\cos\theta) \quad (5)$$

Введем величину ΔG_{rel}

$$\Delta G_{rel} = \Delta G_v / \Delta g_{v,\mathrm{lg}} = -(1+\cos\theta) \quad (6)$$

которая может рассматриваться как величина относительного изменения свободной энергии межфазной области («фазы» Гуггенгейма) при смачивании и имеет пределы изменения - $2\le\Delta G_{rel}\le 0$.

Уравнение (4) выводится при условии равновесия в точке контакта трех фаз: жидкости, твердого вещества и окружающей газовой фазы. Если твердая поверхность покрыта адсорбционным слоем паров жидкости, то свободные энергии твердой поверхности и свободного от адсорбата твердого вещества различны [9,10]. Реальная межфазная поверхность имеет толщину (например, в полимерных системах это десятки нонаметров и более [4]) причем со стороны фазы А преобладают молекулы фазы А, а с другой стороны межфазного слоя преобладают молекулы фазы В, состав слоя изменяется от фазы А к фазе В. Свойства первых слоев молекул в адсорбционном слое, прилегающего к твердой поверхности, отличаются от свойств этих же молекул в объёме. Как следствие, иная свободная энергия поверхности с сорбированной жидкостью заставляет рассматривать трехфазный контакт в виде: поверхность твердого вещества с сорбционным слоем – жидкость – газ. При изменении свободной энергии поверхности твердого вещества за счет сорбции паров смачивающей жидкости ($\Delta G_{v,Sorb}$, на единицу объёма) изменение свободной энергии на единицу объёма «фазы» Гуггенгейма:

$$\Delta G_v = \Delta g_{v,sl} - (\Delta g_{v,sg} - \Delta G_{v,Sorb}) - \Delta g_{v,\mathrm{lg}}$$

Изменение свободной энергии при равновесии для капли, лежащей на плоской поверхности, при наличии сорбции паров жидкости на твердом веществе составит:

$$\Delta g_{v,sl} - (\Delta g_{v,sg} - \Delta G_{v,Sorb}) + \Delta g_{v,\mathrm{lg}} \cos\theta = 0 \quad (7)$$

и

$$\cos\theta = [(\Delta g_{v,sg} - \Delta G_{v,Sorb}) - \Delta g_{v,sl}] / \Delta g_{v,\mathrm{lg}} \quad (8)$$

Таким образом, межфазный слой, включающий пары смачивающей жидкости, в уравнениях (7) и (8) описывается как новая «фаза» Гуггенгейма:

$$\Delta g_{v,sg,new,Sorb} = (\Delta g_{v,sg} - \Delta G_{v,Sorb}).$$

При протекании реакции, например, кислотно-основного взаимодействия в межфазном слое твердое вещество-жидкость величина изменения свободной энергии при образовании межфазного слоя $\Delta g_{v,sl}$ будет уменьшаться за счет изменения свободной энергии при протекании реакции $\Delta G_{v,R}<0$ (на единицу объёма). Тогда

$$\Delta g_{v,sl,new,R} = (\Delta g_{v,sl} + \Delta G_{v,R}).$$

Взаиморастворение твердого вещества и смачивающей жидкости в межфазном слое приведет к подобному по форме уравнению, содержащему величину уменьшения свободной энергии за счет растворения $\Delta G_{v,Sol}<0$ (в результате изменения состава межфазного слоя жидкость - твердое вещество). В итоге, взаимодействие трех фаз на линии контакта при ограниченном взаиморастворении будет определять величину θ и соответствующую величину ΔG_{rel} за счет новой величины

$$\Delta g_{v,sl,new,Sol} = (\Delta g_{v,sl} + \Delta G_{v,Sol}).$$

Меньшая величина $\Delta g_{v,sl,new}$ при протекании химической реакции или (и) взаиморастворения в межфазном слое должна обуславливать, как это следует из уравнения (9), большую величину $\cos\theta$ по сравнению со случаем, когда реакция

или взаиморастворение в межфазном слое отсутствуют. В общем случае:

$$\cos\theta = (\Delta g_{v,sg,new} - \Delta g_{v,sl,new}) / \Delta g_{v,\mathrm{lg}} \qquad (9)$$

Уменьшение краевого угла смачивания при протекании химической реакции в межфазном слое полимер-жидкость показано экспериментально в многих работах, например, [3,11-12].

В работах [11,13,14] определение термодинамических параметров смачивания рассматривается как метод физико-химического анализа для оценки области применения полимеров. Хотя определение равновесной величины θ сопряжено с рядом экспериментальных затруднений, например, [9,10,15], тем не менее, величина ΔG_{rel} может использоваться в качестве характеристики изменения природы поверхности в серии экспериментов с варьированием параметров процесса при сохранении неизменной смачивающей жидкости. С другой стороны, применение пробных жидкостей различной природы при неизменной полимерной подложке делает возможным оценку вклада различных составляющих межмолекулярного и кислотно-основного взаимодействий в свойства полимерной поверхности.

Выводы

Использование модели межфазного слоя конечной толщины позволяет рассчитывать величину относительного изменения свободной энергии межфазной области при смачивании ΔG_{rel}.

1. Гиббс Дж. В. Теория капиллярности//в Гиббс Дж. В. Термодинамические работы. - М.-Л.: Гостехтеоретиздат, 1950. - С. 288-421.
2. Van Krevelen D., te Nijenhuis K. Properties of polymers : their correlation with chemical structure : their numerical estimation and prediction from additive group contributions Elsevier.Amsterdam, 2009. 1004 p.
3. Etzler F. M. Characterization of surface free energies and surface chemistry of solids// in Contact Angle, Wettability and Adhesion. Netherlands: VSP BV. 2003.V.3. P. 219-264.
4. Lipatov Y.S. Polymer Reinforcement. - ChemTec Publishing: Canada, 1995. - 406 p.
5. Romankevich O.V., Osipenko N.A., Kadochnikov V.M.//Fibre Chem. - 2005. - V.37. - № 3. - P. 227-229.
6. Адам Н. К. Физика и химия поверхности. – М.-Л.: ОГИЗ, 1947. – 552 с.
7. Фридрихсберг Д. А.: Курс коллоидной химии. - Л.: Химия, - 1984. - 368 с.
8. де Жен П. Смачивание: статика и динамика// Успехи физических наук. – 1987. – Т.151. – №4. – С. 619-681.
9. Zisman W. A. Relation of the Equilibrium Contact Angle to Liquid and Solid Constitution//in Contact Angle, Wettability, and Adhesion. Washington, DC: ACS. 1964. P. 1–51.
10. Starov V.M., Velarde M., Radke C. Wetting and spreading dynamics. N.Y.: Taylor & Francis Group. 2007. 506 p.
11. Ruckenstein E., Gourisankar S.V. // Biomaterials. 1986. V.7. P. 403-422.
12. Holmes-Farley, S.R., Colin D., Bain C.D., Whitesides G.M.//Langmuir. 1988. V.4, N 4. P. 921-937.
13. Богданова Ю.Г., Должикова В.Д., Белов Г.П., Голодков О.Н., Чалых А.Е.//Вестн. МГУ. Сер.2. Химия. 2008. Т. 49. №5. С. 319-322.
14. Должикова В.Д., Богданова Ю.Г. Смачивание как экспрессный метод прогноза перспектив использования полимеров//Физикохимия процессов переработки полимеров. Тезисы докладов. – Иваново, 2009. – С.40.
15. De Gennes P.-G., Brochard-Wyart F., Quere D. Capillarity and wetting phenomena: drops, bubbles, pearls, waves. – New York: Springer–Verlag New York, Inc., 2004. – 287 p.

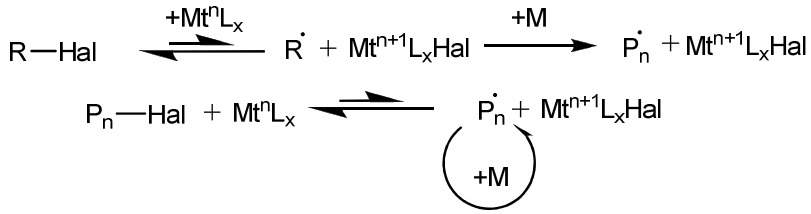
RUTHENIUM CARBORANE COMPLEXES IN SYNTHESIS OF WELL-DEFINED POLYMERS BY ATOM TRANSFER RADICAL POLYMERIZATON

I.D. Grishin, E.S. Turmina, D.F. Grishin

Lobachevsky State University of Nizhny Novrogod
23 Gagarin prospect, 603950 Nizhny Novgorod, Russia
grishin_id@mail.ru

Ruthenium carborane complexes were proposed as catalysts for controlled radical polymerization. The systems developed were capable to conduct polymerization in controlled mode up to high monomer conversions. It was shown that introduction of amines additives resulted in significant increase of polymerization. Successful experiments on post-polymerization and end-group analysis by MALDI-TOF MS confirmed controlled mechanism of polymerization. The developed catalytic systems were successfully used for synthesis of block copolymers based on methyl methacrylate macroinitiators.

Controlled radical polymerization (CRP) is intensively developing division in modern polymer chemistry. It is convenient and useful technique for obtaining polymers with predicted molecular weight, narrow polydispersity and desirable functionality. Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP) is one of the most promising methods of CRP mechanisms. It is based on the well-known Kharash radical addition reaction extended to the polymerization process:



Sheme. General mechanism of ATRP process. R–Hal – organohalide initiator, P_n – propagating radical, M- monomer. P_n–X – dormant cahins, Mt^nL_α – organometallic compound.

For this reaction different catalytic systems based on copper, ruthenium, iron, osmium and other transitional metals are used. The great advantage of organometallic catalyst lays in the possibility of tuning their properties and reactivity by changing ligands.

In this work novel ruthenium carborane complexes with chelate diphosphine ligands (fig.1) are proposed as catalysts for ATRP of MMA and other monomers.

The proposed catalysts differ in phosphine ligand structure, type of halogen (bromine or chlorine) and carborane ligand structure. The proposed systems are capable to initiate polymerization of MMA, styrene and other monomers and to conduct it in controlled mode up to high monomer conversions. The forming polymers have unimodal and narrow molecular-weight distribution. The polydispersity indices of obtained samples are 1.1-1.7 depending on catalyst structure.

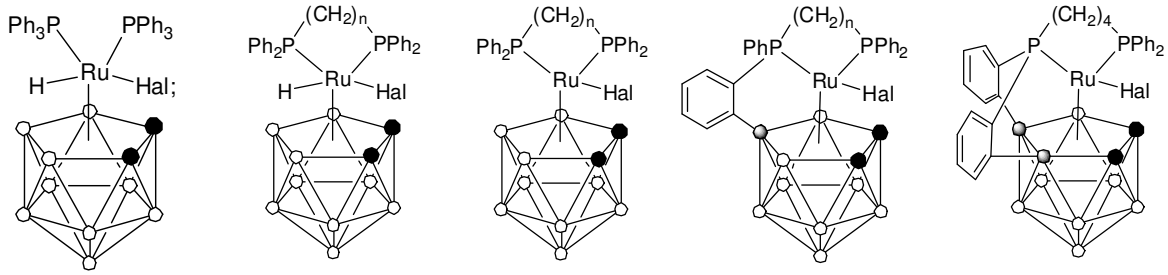


Figure 1. Structures of ruthenium carborane complexes used as catalysts for ATRP processes.

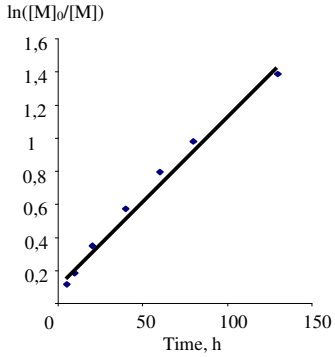


Figure 2. The dependence of conversion on time in semilogariphmic coordinates for polymerization MMA without amines. [Ru]=0.125% mol. [CCl_4]=0.25 % mol.

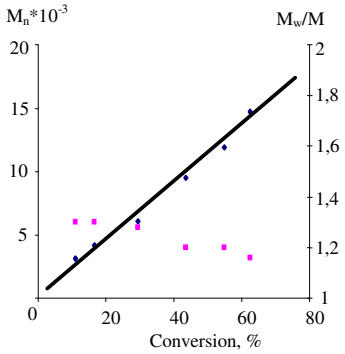


Figure 3. The dependences of molecular weight and polydispersity on conversion for polymerization MMA without amines. [Ru]=0.125% mol. [CCl_4]=0.25 % mol.

The molecular weights of the obtained samples linearly increase with conversion while molecular weight distribution becomes narrower (fig.2, 3). The curves of molecular-weight distribution gradually shift to the area of high weights with conversion. The observed dependences are typical for polymerization proceeding in contolled manner.

The living nature of polymerization was also confirmed by end-group analysis by MALDI-TOF MS, by post-polymeriztion experiments and by synthesis of block-copolymers with styrene and methacrylates.

The comparison of different catalysts clearly demonstrates that better control over polymerization was achieved when chlorine containing 1,4-bis(diphenylphosphino)butane derivatives of ruthenium are used as catalysts. Moreover, the use of complexes with ortho-phenylenecycloboronated fragments is more preferable for the preparation of well-defined polymers. In our opinion these compounds are better catalysts due to the less steric hindrances. The use of bromine containing complexes is less favorable due to the high chain transfer processes.

Our experiments clearly show that introduction of aliphatic and aromatic amines as additives for ruthenium carborane complexes results in significant increase of polymerization rate. Polymerization of MMA proceeds up to high conversions in two hours contrary to 100 hours without amines. Introduction of amines also allows to decrease catalyst concentration up to 0.01 molar percent. Polymerization remains controlled and well-defined polymers with predicted molecular weight and narrow molecular weight distribution are formed. The successful experiments on post-polymerization and end-group analysis by MALDI-TOF MS (fig.4) confirm controlled mechanism of polymerization.

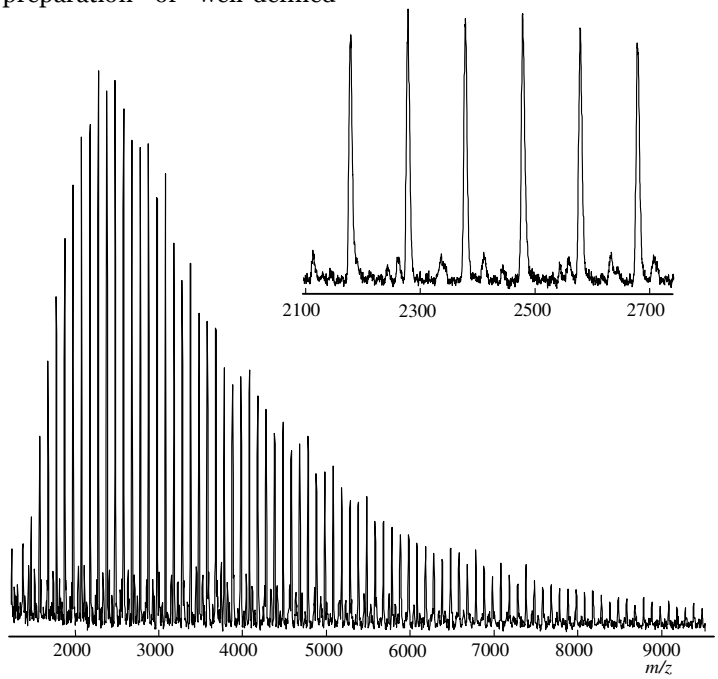


Figure 4. MALDI-TOF mass spectrum for polyMMA sample obtained in the presence of ruthenacarboranes, CCl_4 and amines.

It was established that aromatic amines are less effective activators of polymerization in comparison with their aliphatic counterparts. It may be easily explained by less donating effect of aromatic radicals in comparison with aliphatic ones and conjugation of nitrogen electron pair with aromatic rings hindering coordination with metallocomplexes.

The mechanism of acceleration of polymerization by amine additives was investigated. We suppose that that acceleration of polymerization by amine additives is a result of their interaction with ruthenacarboranes leading to the reduction of metal center to Ru(II) oxidation state. The cyclic voltammetry experiments confirm this proposal.

The developed catalytic systems are successfully used for synthesis of multi-block copolymers of methyl methacrylate, tert.-butyl methacrylate and isobornyl methacrylate. The desired block lengths have been achieved. The performed SEC analysis of block-copolymers and macroinitiators confirms the absence of dead chains in polymer. The polymers formed are perspective materials for obtaining photoresistive compositions for microelectronic applications.

Acknowledgement: This was supported by Russian Grant of President of Russian Federation (Proj №14.124.13.391-MK).

ПОРІВНЯЛЬНИЙ АНАЛІЗ ТЕПЛОФІЗИЧНИХ ХАРАКТЕРИСТИК КОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ ТЕХНІЧНОГО ВУГЛЕЦЮ ТА ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОТРУБОК.

Р.В. Дінжос[1], Н.М. Фіалко[2], М.А. Рехтета[1]

[1]Миколаївський національний університет ім. В.О. Сухомлинського
вул. Нікольська, 24, 54030, Миколаїв, Україна
dinzhos@mail.ru
[2]Інститут технічної теплофізики НАН України
вул. Желябова, 2а, 03057, Київ, Украйна

Наведено результати експериментальних і розрахункових досліджень теплофізичних характеристик частково-кристалічного поліетилену (ПЕ-0) і нанокомпозитів, які містять 1,0 (ПЕТВ-1,0); 1,2 (ПЕТВ-1,2); 1,5 (ПЕТВ-1,5); 2,0 (ПЕТВ-2,0); 2,5 (ПЕТВ-2,5) мас. % технічного вуглецю та нанокомпозитів, які містять 1,0 (ПЕВНТ-1,0); 1,5 (ПЕВНТ-1,5); 2,0 (ПЕВНТ-2,0); 2,5 (ПЕВНТ-2,5) мас. % вуглецевих нанотрубок. Виконано аналіз параметрів кристалоутворення залежно від процентного вмісту наповнювача. Вивчено особливості впливу структури полімерних композитів на їх теплофізичні властивості.

Частинки технічного вуглецю є глобули, що складаються з деградованих графітових структур. Міжплощинна відстань між графітоподібний шарами складає 0,35-0,365 нм. Розмір частинок (100-120 нм) визначає «дисперсність» технічного вуглецю. Поверхня частинок володіє шорсткістю, за рахунок наповзань одного шару на інший. Питома поверхня від 10-25 м^2/г.

Вуглецеві нанотрубки (виробник ВАТ «Спецмаш» (Україна)). Виготовлені методом CVD з етилену [1] (англ. Chemical vapor deposition - хімічне парофазне осадження). Зміст мінеральних домішок складає ~ 0,1%. Питома площа поверхні *S* ВНТ, визначена адсорбцією N_2 становить 190 м^2/г. Зовнішній діаметр ВНТ, визначений за допомогою методу малокутового розсіяння рентгенівських променів, становить 20 нм, довжина (1 ÷ 5) мкм, товщина стінок ~ 5 нм. Питома провідність σ УНТ в порошкоподібному стані, стислих при 15 ТПА, становить 10 См / см уздовж осі стиснення.

Значення λ розраховувалися, для вище зазначених систем, з рівняння Максвела (1), з підвищенням температури виявляється тенденція до зниження λ відповідно до закону Ейкена $\lambda \sim 1/T$.

$$(\lambda - \lambda_2)/(\lambda + 2\lambda_2) = \chi(\lambda_1 - \lambda_2)/(\lambda_1 + 2\lambda_2), \quad (1)$$

де λ_1 – теплопровідність кристалічної фази, λ_2 – теплопровідність аморфної фази. Складові визначені з результатів вимірювань на двох зразках полімеру різного ступеня кристалічності.

Такі розрахунки були виконані [2] для композитів тієї області температур, де ступень кристалічності була постійною. Виявилося $\lambda \sim T^{-1}$, що узгоджується з поведінкою кристалічних діелектриків в температурній області, в якій теплопровідність визначається трифононними процесами розсіяння (процеси перекидання). Якщо така залежність визначалася трифононною взаємодією, то величина теплового опору $W \sim 1/\lambda$ повинна описуватися рівнянням (2)

$$W = W_1 + W_0 T, \quad (2)$$

де W_1 – темаператрно-інваріантний внесок у тепловий опір обумовлений наявністю дефектів [3].

Графік залежності *W(T)* повинен бути прямою лінією, яка проходить через початок координат (див. рис.). Для ПЕ – це має своє експериментальне підтвердження. Цей результат можна пояснити високою густиною молекулярної упаковки в кристалічній решітці симетричних макромолекул ПЕ, які знаходяться у конформації плоского зигзагу. Таким чином для ПЕ у рівнянні (2) $W_1 \sim 0$. Тобто домінуючий внесок у тепловий опір кристалічної фази ПЕ є трифононна взаємодія.

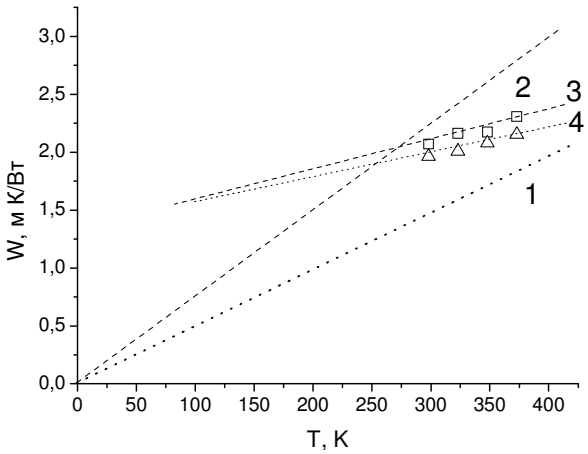


Рисунок. Температурна залежність теплового опору для поліетилену високої густини (ПЕВГ) – 1; поліетилену низької густини (ПЕНГ) – 2; ПЕТВ-2,5 – 3; ПЕВНТ-1,5 – 4.

Для композитів на основі ПЕ (ПЕТВ, ПЕВНТ) спостерігається лінійне зростання теплового опору від температури, але відхилення температурно-інваріантного внеску у тепловий опір, обумовлений наявністю дефектів, вже не дорівнює нулю. Таким чином, для композитів ПЕТВ та ПЕВНТ внесок у тепловий опір складається не лише з трифононної взаємодії, але й зі структурного розсіяння на молекулярних дефектах.

1. Малежик А.В. Синтез углеродных нанотрубок методом каталитического разложения / А.В. Малежик, Ю.И. Семенцов, В.В. Янченко // Журнал прикладной химии. – 2005. – 78. – С. 938-943.
2. Ghoy C.L., Goung K. Thermal conductivity of semocrystalline polymers – amodel / Polymer. – 1977.– V.18, №8. – p.769-776.
3. Dilek Kumlutas, Ismail H. Tavman, M. Turhan Coban Thermal conductivity of particle filled polyethylene composite materials / Composites Science and Technology. – 2003. – V.63. – p. 113–117.

NOVEL HYBRID COMPOSITES BASED ON A THERMOPLASTIC COPOLYAMIDE AND NANOSTRUCTURED LAYERED SILICATES

M. Zanoaga, M. Drobota, C.V. Grigoras, R. Darie, F. Tanasa

"Petru Poni" Institute of Macromolecular Chemistry, Romanian Academy
41A Grigore Ghica Voda Alley, Iasi-700789, Romania
zanoaga@icmpp.ro, ftanasa@icmpp.ro

The field of polymer-based layered silicate hybrid nanocomposites has gained an increased attention in last decades since the addition of clays to classic polymers allows new materials with tailored properties and expanded range of applications.

Due to the real potential of this new class of nanostructured polymeric materials to replace classic composites, it is of key importance to understand the role of each component in enhancing the final material properties. Thus, the clay composition, polymer structure and interactions between matrix and filler are of interest when it comes to establish a composition-structure-application relationship. Properties of this new class of nanocomposites have been also investigated as a function of processing conditions, degree of exfoliation of nanoclay and type of surfactant [1,2]. Still, the literature is not abundant in data concerning copolyamide-silicate hybrid nanocomposites [3,4]. Even more, reports on bentonite-type clays dispersed in thermoplastic matrices, such as (co)polyamides, are scarce.

The aim of this study is to investigate new polyamide-clay hybrid nanocomposites obtained by using a thermoplastic copolyamide (coPA) as matrix and a specific type of bentonite from Valea Chioarului (Maramures, Romania), as filler. All samples were prepared by the melt compounding technique. In order to estimate the competitiveness of this native bentonite in nanocomposite formulations, a comparative study of properties of composites with native and commercially available silicate clays (Montmorillonite K10 and Nanomer I.30P) was performed.

The inclusion of nanofillers in the coPA matrix has been evidenced by the means of FTIR spectroscopy. The thermal analysis showed that clay particles act not only as nucleating agents, but they affect the movement of macromolecular chains, yielding in a decreased crystallinity and glass transition temperature. The increased thermal stability of nanocomposites is a result of the thermal insulating properties of the layered silicates. Results obtained after performing preliminary morphology investigation and mechanical tests led to the conclusion that the native bentonite allows enhanced mechanical properties due to a good dispersion and compatibility of clay tactoids and the copolyamide matrix.

1. Kiliaris, P., Papaspyrides, C.D. Progr. Polym. Sci., 35, 902 (2010).
2. Mittal, V., Materials, 992, doi: 10.3390/ma2030992 (2009).
3. Russo, G.M., Simon, G.P., Incarnato, L. Macromolecules, 39, 3855 (2006).
4. Krištofič, M., et al. Fibres & Textiles in Eastern Europe, 19, 24 (2011).

КОНФОРМАЦИЯ ЛИНЕЙНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ЦЕПЕЙ В МЕЖФАЗНОМ СЛОЕ ЖИДКОСТЬ / ТВЕРДОЕ И ИЗОТЕРМА АДСОРБЦИИ

Ю.Г. Медведевских, Г.И. Хованец

Отделение физико-химии горючих ископаемых
Института физико-органической химии и углехимии им. Л. Н. Литвиненко НАН Украины
ул. Научная, 3а, 79060, Львов, Украина
hop_ufh@ukr.net

Использовано представление об объемной форме адсорбции полимерных цепей, согласно которой их „якорная" посадка на поверхность адсорбента реализуется малым числом концевых звеньев. На основе статистики самонепересекающихся блужданий получены выражения для конформационных радиусов и свободных энергий полимерных цепей в адсорбционных разбавленном и концентрированном слоях. Свободная энергия конформации включена в определение химического потенциала полимерной цепи в растворе и адсорбционном слое. На этой основе получено общее выражение для изотермы адсорбции и проанализированы ее частные варианты. Показано, что они дают правильное описание типичных экспериментально наблюдаемых изотерм адсорбции.

Адсорбция полимерных молекул на границе раздела жидкой и твердой фаз существенно изменяет энергию и энтропию межфазного взаимодействия. Поэтому она широко используется во многих практических приложениях, в частности, для улучшения свойств композитных материалов путем функционализации поверхности наполнителя, стабилизации наночастиц в растворах и придания свойства биологической совместимости искусственным органам в медицине. Научный интерес к проблеме адсорбции полимеров определяется также разнообразием факторов, могущих оказывать влияние на ее равновесную величину и динамику: наличие, число и природа функциональных групп в молекуле полимера, ее длина N и конформация, термодинамическое качество растворителя и природа адсорбционных (активных) центров поверхности твердого тела.

Согласно ранней модели адсорбции отдельной молекулы полимера, на поверхности адсорбента полимерные цепи, имеющие конформацию клубков в растворе, распрямляются и образуют плоский, хотя и „диффузный", т.е. с петлями и хвостами, слой толщиной h, значительно меньшей конформационного радиуса R_f клубка Флори в растворе: $h << R_f$. Существенным аргументом в пользу этой модели является то, что она предполагает значительную энергию лэнгмюровского взаимодействия активных центров адсорбента с большим числом звеньев цепи.

Однако, современные экспериментальные методы, в частности эллипсометрии и нейтронного отражения, дают значения толщины адсорбционного слоя h близкими к размерам клубка Флори в растворе, $h \approx R_f$, что указывает на объемный характер адсорбции полимера, а не плоский.

В данной работе мы будем исходить из представления об объемной форме адсорбции полимерных цепей, полагая, что „якорная" посадка полимерной цепи на поверхность адсорбента реализуется малым числом z ($z << N$, где N – общее число звеньев полимерной цепи) концевых звеньев, образующих лэнгмюровскую связь с активными центрами адсорбента. Хотя данная модель подробно проанализирована методами самосогласованного поля и скейлинга, но она не получила своего термодинамического развития.

Здесь термодинамический анализ адсорбции полимерных цепей будет опираться на полный учет свободной энергии конформации полимерных цепей в растворе и адсорбционном слое.

1. Общий вид изотермы адсорбции

При адсорбции полимерных цепей из раствора происходит вытеснение молекул растворителя с активных центров адсорбента, поэтому процесс адсорбции можно рассматривать как квазихимическую реакцию вида

$$P + zB_S = P_S + zB\,. \qquad (1)$$

Здесь: P и B, P_s и B_s – полимер и молекула растворителя в растворе и адсорбционном слое, соответственно.

Химические потенциалы полимерных цепей в растворе μ_p и адсорбционном слое μ_{ps} определим с учетом их свободной энергии конформации F и F_s выражениями:

$$\mu_p = \mu_p^0 + kT \ln \frac{\rho}{\rho^*} + F\,, \qquad (2)$$

$$\mu_{ps} = \mu_{ps}^0 + kT \ln \frac{\rho_s}{\rho_s^*} + F_s\,. \qquad (3)$$

Здесь: ρ и ρ_s – плотности по полимеру раствора и адсорбционного слоя, а ρ^* и ρ_s^* – критические концентрации, соответствующие началу перекрывания конформационных объемов полимерных цепей в растворе и адсорбционном слое, соответственно.

Как видно, значения μ_p^o и μ_{ps}^o определены выбором стандартных состояний раствора при $\rho = \rho^*$ и адсорбционного слоя при $\rho_s = \rho_s^*$.

Будем далее полагать, что даже в концентрированных растворе и адсорбционном слое по условиям $\rho > \rho^*$ и $\rho_s > \rho_s^*$ мольная доля растворителя значительно больше мольной доли полимерных цепей. Учитывая также положение $z << N$, можно принять, что при адсорбции полимера изменение мольной доли молекул растворителя в растворе и адсорбционном слое будет малым и им можно пренебречь. Поэтому химические потенциалы растворителя в растворе и адсорбционном слое определим выражениями

$$\mu_{\text{B}} \cong \mu_{\text{B}}^0,\ \mu_{\text{B}s} \cong \mu_{\text{B}s}^0, \qquad (4)$$

в которых $\mu_в^o$ и $\mu_{вs}^o$ – стандартные химические потенциалы растворителя в растворе и адсорбционном слое.

Условие химического равновесия (1) запишем в виде

$$\mu_{ps} - \mu_p + z\mu_{\text{B}}^0 - z\mu_{\text{B}s}^0 = 0. \qquad (5)$$

Обозначим

$$-\left(\mu_{ps}^0 - \mu_p^0\right)/z = kT \ln K_p, \qquad (6)$$

$$-\left(\mu_{\text{B}s}^0 - \mu_{\text{B}}^0\right) = kT \ln K_{\text{B}}, \qquad (7)$$

где K_p и K_B – константы равновесия лэнгмюровского взаимодействия полимерной цепи и молекулы растворителя с одним активным центром адсорбента, соответственно.

Константа равновесия K вытеснительной адсорбции полимера по (1) будет равна

$$K = \left(K_p / K_{\text{B}}\right)^z. \qquad (8)$$

Используя определения (6) – (7) и выражения (2), (3) и (4), получим общий вид изотермы адсорбции полимерных цепей:

$$\frac{\rho_s}{\rho_s^*} = K \frac{\rho}{\rho^*} \exp\{-\Delta F / kT\}, \qquad (9)$$

где $\Delta F = F_s - F$ – изменение свободной энергии конформации полимерной цепи при переводе ее из раствора в адсорбционный слой.

Поскольку значение ΔF может зависеть от соотношения концентраций полимера в растворе и адсорбционном слое общее выражение (9) может наполняться существенно различным содержанием.

Согласно статистике самонепересекающихся блужданий свободная энергия конформации полимерной цепи в разбавленных растворе и адсорбционном слое определяется выражениями:

$$F = \frac{d+2}{2} kT \left(R_f / \sigma_0\right)^2,\ \rho \le \rho^*, \qquad (10)$$

$$F_s = \frac{d+2}{2} kT \left(R_f / \sigma_0\right)^2 2^{2/(d+2)},\ \rho_S \le \rho_S^*, \qquad (11)$$

$$\left(R_f / \sigma_0\right)^2 = N^{(4-d)/(d+2)}. \qquad (12)$$

В концентрированных растворе и адсорбционном слое соответственно имеем:

$$F_m = \frac{d+2}{2} kT \left(R_f / \sigma_0\right)^2 \frac{\rho}{\rho^*},\ \rho \ge \rho^*, \qquad (13)$$

$$F_{sm} = \frac{d+2}{2} kT \left(R_f / \sigma_0\right)^2 2^{2/(d+2)} \frac{\rho_s}{\rho_s^*},\ \rho_S \ge \rho_S^*. \qquad (14)$$

Критические концентрации начала перекрывания конформационных объемов полимерных цепей в растворе ρ^* и адсорбционном слое ρ_s^* можно выразить в форме явной зависимости от длины цепи:

$$\rho^* = \rho_0 N^{2(1-d)/(d+2)}, \qquad (15)$$

$$\rho_s^* = \rho_0 N^{2(1-d)/(d+2)} 2^{2/(d+2)}, \qquad (16)$$

$$\rho_0 = M_0 / N_A a^d, \qquad (17)$$

где a – статистическая длина звена цепи.

2. Частные формы изотермы адсорбции

Подробно рассмотрим вариант сильного сродства полимера к активным центрам адсорбента: $K >> 1$.

а) Раствор и адсорбционный слой являются разбавленными по условию $\rho/\rho^* \le 1,\ \rho_s/\rho_s^* \le 1$.

В этом варианте изменение свободной энергии конформации при переводе полимерной цепи из раствора в адсорбционный слой определяется выражениями (10) и (11).

Следовательно, для реального $d = 3$ пространства изотерма адсорбции принимает следующий вид:

$$\frac{\rho_s}{\rho_s^*} = K \frac{\rho}{\rho^*} \exp\left\{-\frac{5}{2} N^{1/5}\left(2^{2/5} - 1\right)\right\}. \qquad (18)$$

Это выражение описывает начальный линейный участок зависимости ρ_s / ρ_s^* от ρ / ρ^*, как это проиллюстрировано на рисунке при трех значениях K и двух значениях N.

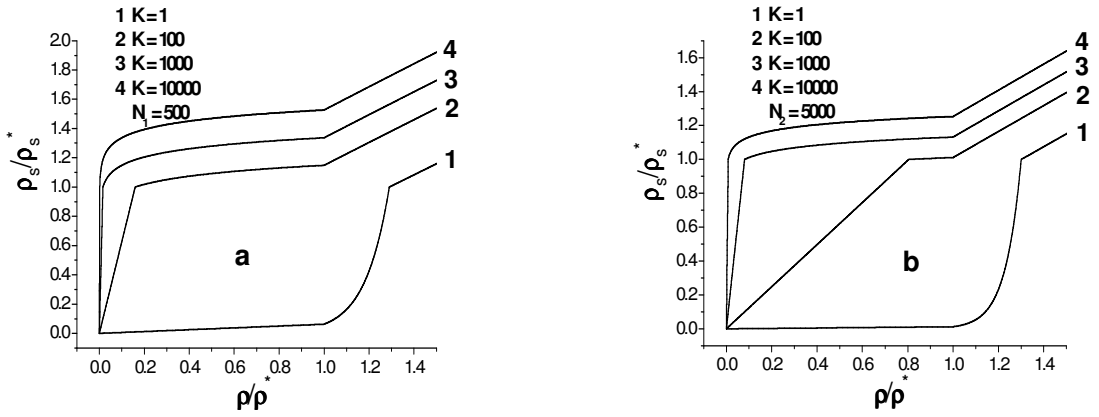


Рисунок. Расчетные изотермы адсорбции линейных полимерных цепей при различных значениях K и N в координатах ρ_s / ρ_s^* – ρ / ρ^*.

Как видно, при $K >> 1$ отношение ρ_s / ρ_s^* достигает значения, равного единице, раньше, чем отношение ρ / ρ^*. Поэтому следующий участок изотермы адсорбции характеризуется условием:

b) Раствор является разбавленным $\rho/\rho^* \le 1$, **адсорбционный слой – концентрированным** $\rho_s/\rho_s^* \ge 1$.

В данном варианте свободная энергия конформации полимерной цепи в растворе определяется выражением (12), в адсорбционном слое – (14). Поэтому изотерма адсорбции принимает вид:

$$\frac{\rho_s}{\rho_s^*} = K\frac{\rho}{\rho^*}\exp\left\{-\frac{5}{2}N^{1/5}\left(2^{2/5}\frac{\rho_s}{\rho_s^*}-1\right)\right\}. \qquad (19)$$

Как видно из (19), при переводе полимерной цепи из разбавленного раствора в концентрированный адсорбционный слой с ростом ρ_s / ρ_s^* резко увеличивается величина ΔF, что создает сильный, противодействующий дальнейшей адсорбции, эффект. Поэтому второй участок изотермы адсорбции характеризуется значительным замедлением величины адсорбции с ростом концентрации полимера в растворе и создает видимость выхода на плато (см. рис.). Определяемая по этому квазиплато величина адсорбции ρ_s незначительно больше ρ_s^* и слабо зависит от константы K равновесия вытеснительной адсорбции: так при переходе от кривой 2 к кривой 4 на рис. константа K увеличивается на два порядка, тогда как величина адсорбции на ~ 20 %. С ростом длины цепи N величина адсорбции на квазиплато уменьшается.

Данный участок изотермы адсорбции продолжается до значения $\rho/\rho^* = 1$. Таким образом, следующий третий участок изотермы адсорбции характеризуется переходом полимерных цепей из концентрированного раствора в концентрированный адсорбционный слой.

c) Концентрированные раствор и адсорбционный слой: $\rho/\rho^* \ge 1$, $\rho_s/\rho_s^* \ge 1$.

Согласно предыдущему анализу в данном варианте ΔF определяется выражениями (13) и (14), которые позволяют изотерму адсорбции записать в виде:

$$\frac{\rho_s}{\rho_s^*} = K\frac{\rho}{\rho^*}\exp\left\{-\frac{5}{2}N^{1/5}\left(2^{2/5}\frac{\rho_s}{\rho_s^*}-\frac{\rho}{\rho^*}\right)\right\} \qquad (20)$$

Таким образом, при переходе в область концентрированного раствора, как это проиллюстрировано численными расчетами на рис., адсорбция полимера резко возрастает, образуя третий, практически линейный участок изотермы адсорбции. Сопоставляя эти участки при различных константах равновесия K вытеснительной адсорбции (кривые 2, 3 и 4) можно снова отметить, что главным фактором, определяющим темп изменения адсорбции на этом участке является не константа K, а изменение свободной энергии конформации.

Расчетные изотермы адсорбции (кривые 2 – 4 на рис.) являются типичными при значительном сродстве полимера к адсорбату.

В варианте слабого сродства полимера к активным центрам адсорбента: $K \le 1$ вид изотермы адсорбции описывается кривой 1 на рис.

NANOCOMPOSITES BASED ON POLYURETHANE MATRIX AND CHEMICALLY MODIFIED CARBON NANOTUBES AT LOW FILLER CONTENTS

L.V. Karabanova[1], R.L.D. Whitby[2], V.A. Bershtein[3], P.N. Yakushev[3], A.W. Lloyd[2], S.V. Mikhalovsky[2]

[1]Institute of Macromolecular Chemistry of the NAS of Ukraine
48 Kharkivske shose, 02160 Kyiv, Ukraine
lyudmyla_karaban@ukr.net
[2]University of Brighton, Moulsecoomb Brighton, BN2 4GJ, United Kingdom
[3] Ioffe Physical-Technical Institute, Russian Academy of Sciences, 194021 St.Petersburg, Russia

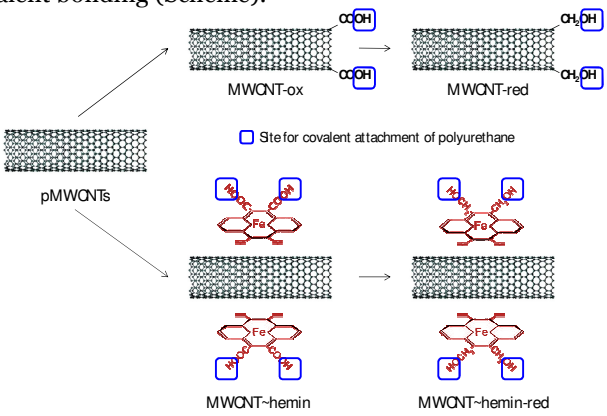
The nanocomposites based on polyurethane matrix (PU) containing multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) with different surface functionalization were created. The investigations by SEM, TEM, AFM, DMA and Creep Rate Spectroscopy were performed. A good dispersion of MWCNTs for the nanocomposites containing 0.01-0.10 wt%, but also agglomeration of nanotubes for 0.25 wt% was shown.The essential improvement of mechanical properties (increasing of Young's Modulus by 2 – 4 times) and the largest constrained dynamics effect were detected in case on covalent bonding of MWCNTs with PU matrix.

The nanocomposites based on polyurethane matrix (PU) containing multi-walled carbon nanotubes (MWCNT) were created. The carbon nanotubes with different treatment of surface were introduced into the materials during the process of PU synthesis using 0.01% - 0.25% of MWCNTs by weight.

The following series of carbon nanotubes were prepared: MWCNT-ox and MWCNT-red both possess covalent sites directly from the lattice. MWCNT~hemin and MWCNT~hemin-red also have covalent sites for attachment, but only through the hemin molecules that decorate the surface of the nanotubes through non-covalent bonding (Scheme).

The polyurethane based on poly(oxypropylene)glycol with M_w =2000g mol^{-1}, trimethylol propane and toluylene diisocyanate was used as matrix for nanocomposites preparation. To prepare the nanocomposites, MWCNT (0.01, 0.1 and 0.25 wt %) were sonicated with the monomer prior to polyurethane synthesis.

The distribution of MWCNTs in the PU matrix was investigated by SEM and TEM methods. By TEM it was shown (Fig.1) that for the nanocomposites containing 0.01 wt% of MWCNT-ox, separate nanotubes could be observed in the matrix of polyurethane (Fig.1a).



Scheme. Chemical groups on MWCNT-ox, MWCNT-red, MWCNT~hemin and MWCNT~hemin-red are generated for bonding to polyurethane. The first two possess covalent bonding sites direct to the MWCNT lattice and the latter two involve surface adsorbed (non-covalent bonding) hemin.

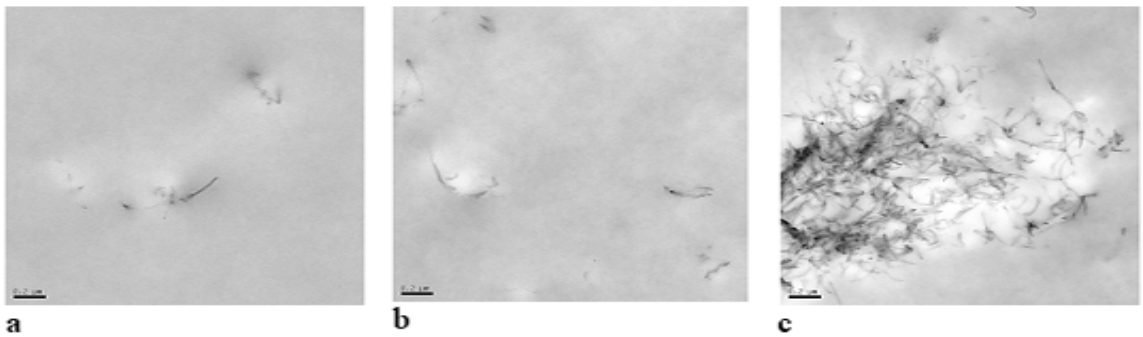


Figure 1. TEM images of PU containing (a) 0.01, (b) 0.1 and (c) 0.25 wt% MWCNT-ox.

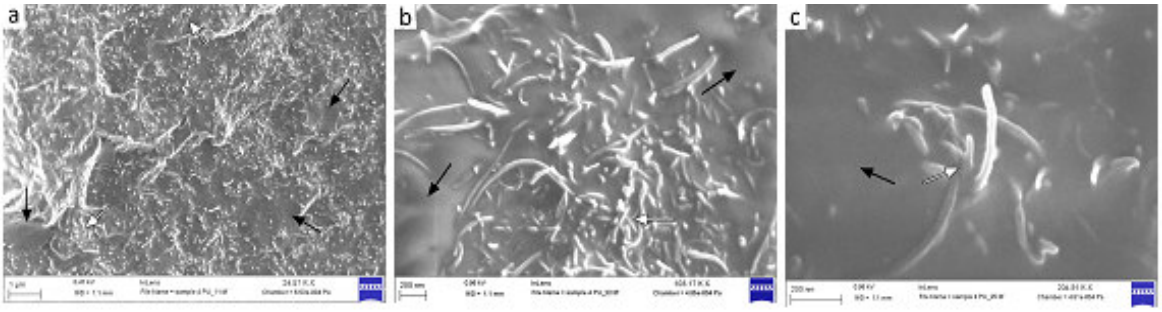


Figure 2. Scanning electron microscopy images of PU filled with 0.25% of MWCNT-ox, where the distribution of MWCNTs reveals agglomeration (white arrows) resulting in areas of nearly pure PU (dark arrows). Scale bars are 1 μm (a), 200 nm (b) and 200 nm (c).

A good dispersion (distribution) of MWCNT-ox is preserved also for the nanocomposites contained 0.10 wt% of MWCNT-ox (Fig.1b). However, for nanocomposites containing 0.25 wt% of MWCNT-ox (Fig.1c) it is noticeable that both separate nanotubes and agglomerates of nanotubes are presented and the latter prevents the complete interaction of the available surface of MWCNTs to the polyurethane matrix. In a similar fashion, the TEM images of MWCNT-red, MWCNT~hemin and MWCNT~hemin-red in PU show that the carbon nanotubes are well dispersed at low weight content (0.01 and 0.1 wt%) and at higher filler percentages (0.25 wt%) extensive agglomeration occur.

SEM images (Figure 2) show the morphology of nanocomposites based on PU matrix containing 0.25 wt% MWCNT-ox, which confirms the results of TEM images. Both individually separated (Fig. 2a) and agglomerates (Fig. 2b) of nanotubes are observed. SEM images also have shown that nanotubes appear to be well coated by the polymer matrix (Figure 2c). This means that the covalent bonding of MWCNTs to the polymer matrix creates a stable interfacial layer on the nanotube surface in order to generate nanocomposites with improved properties.

Mechanical properties of the nanocomposites based on Polyurethane matrix and MWCNTs were measured using a Series IX Automated Instron Materials Testing System. The samples were cut into micro dumb-bell shapes with gauge length of 20 mm, widths between 4-5 mm and sample thickness between 0.7-0.9 mm. Samples were processed at a continuous strain rate of 25 mm/min.

The introduction of MWCNTs into PU alters the stress-strain curves, depending on the type and amount of MWCNT used. Even at low concentrations of MWCNT (0.01%), the mechanical performance of the PU host matrix can be significantly improved and in the majority of samples the tensile strength of the film is increased from 2.0 MPa to 4.0 Mpa (Fig.3a). MWCNT-ox exhibited a near uniform strength (within experimental error) across the concentrations tested. With MWCNT-red only the 0.25 wt% sample showed a significant increase in tensile strength, by around 100 % over native PU (Fig.3a). MWCNT~hemin-red samples exhibited a clear increasing tensile strength with increasing concentration of nanotubes (Fig.3a). The most interesting results were obtained for nanocomposites containing MWCNT-ox, where the Stress at Break for nanocomposites containing 0.25% MWCNT-ox was twice that determined for the native polyurethane (Fig.3a).

The difference in Young's Modulus is more apparent, with each sample of MWCNTs broadly exhibiting an increasing modulus with increasing concentration (Fig.3b).

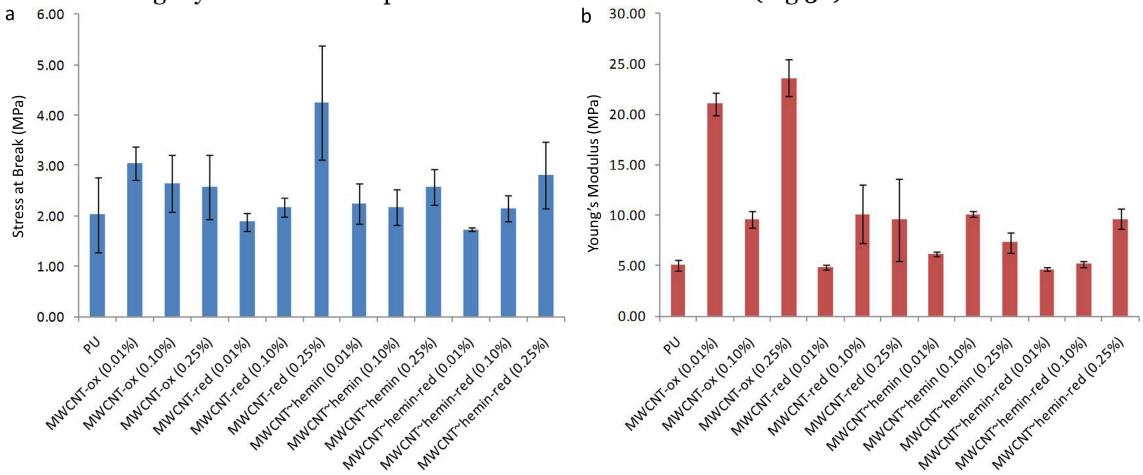


Figure 3. Comparative effects (a) Stress at Break (MPa) and (b) Young's Modulus (MPa) of PU containing MWCNT-ox, MWCNT-red, MWCNT~hemin and MWCNT~hemin-red for each filler content of 0.01, 0.10 and 0.25 wt%.

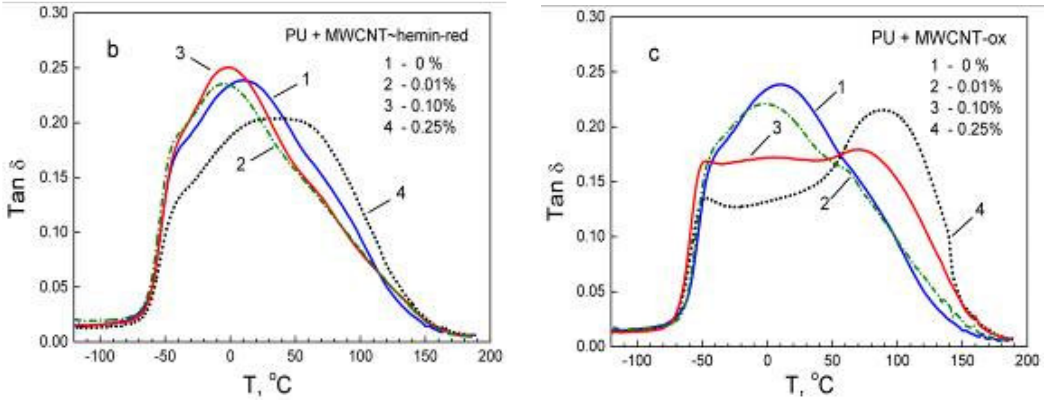


Figure 4. DMA spectra measured at 1 Hz (tension) for a neat PU network and PU-MWCNT nanocomposites with different MWCNT filler levels and types of functionalization.

The Young's Modulus for the composites containing MWCNT-ox increased by up to 2 – 4 times depending on concentration of nanotubes. Such mechanical performance is the result of covalent bonding of MWCNT-ox with polyurethane matrix. The nanocomposites containing MWCNT-ox, which are covalently bonded with the polyurethane matrix, exhibit interphase layers connecting the polymer to the surface of MWCNT-ox. These interphase layers have additional junctions with the surface of nanofiller and are stronger in comparison with the free polymer which is not influenced by the MWCNT-ox surface. These strong polymer interphase layers retard stretching of the polymer chains after applying the force. Only after breakdown of part of the junctions in the interphase layers of polymer the elongation of samples become more noticeable. As result, the Young's Modulus values for nanocomposites containing MWCNT-ox are higher in comparison with nanocomposites containing mechanically weaker interphase layers (Fig.3b).

However non-monotonic increase in Young's Modulus with concentration of MWCNT-ox was also observed (Fig.3b). For MWCNT-ox at 0.10 wt% there is a noticeable drop compared with 0.01 and 0.25 wt%, which could be connected with changes in structure of polyurethane matrix induced by the addition of MWCNT-ox. The presence of 0.1% MWCNT-ox in the nanocomposites results in a dramatic change in the structure of polyurethane where the partely disappearance of the hard and soft domains was observed.

Dynamic mechanical behavior of nanocomposites was analyzed in tension mode, basically at 1 Hz, using a Dynamic Mechanical Spectrometer DMS 6100 Seiko Instruments (Japan) at temperatures from -120 to +190°C. Film samples with 0.6 x 10 mm² cross-section and 2-cm working length were used. A sample was heated at a rate of 3°C min^{-1}. Loss modulus *E"*, storage modulus (dynamic modulus) *E'*, and mechanical loss factor $tan\delta = E"/E'$ as functions of temperature were measured.

In Figure 4 the results of nanocomposites investigation with non-covalent bonding of MWCNTs to PU matrix (Fig. 4b) and with covalent bonding of MWCNTs to PU matrix (Fig.4c) are presented.

The most essential changes were registered in the mechanical loss spectrum after filling PU with MWCNT-ox (Fig. 4, c) which possesses a high total number of covalently bound surface carboxylic and phenol groups (Scheme). The $tan\delta$ contour slightly changes at 0.01% nanotubes but it is strongly transformed at 0.1 and especially 0.25% nanotubes: the low-temperature shoulder and main peak II decrease whereas the high-temperature shoulder increases by far with the displacement to higher temperatures. The plateau covering the temperature range from – 60 to +80°C rises at 0.1% nanofiller, which indicates that a good dispersion of MWCNTs in PU matrix led to the formation of a large interfacial area. When 0.25% MWCNT-ox is added, the main maximum at 10°C in the spectrum of neat PU displaces to 90°C in the spectrum of the nanocomposite and, additionally, the spectral contour shows a tendency to manifest relaxation (curve bend) at ~120-140°C.

Thus, covalent bonding of some isocyanate groups with the functional groups covalently bound to MWCNT surface provides the strongest interfacial interactions in the nanocomposites with MWCNT-ox. As a result, the largest constrained dynamics effect is observed. This was attained even in spite of some MWCNT aggregation and disrupting of he initial (hard and soft domains) matrix structure.

Acknowledgements. The authors gratefully acknowledge the FP7-PEOPLE-IRSES-230790 COMPOSITUM Grant for financial support of the collaboration between Nanoscience and Nanotechnology Group at the University of Brighton and the Institute of Macromolecular Chemistry of the National Academy of Science of the Ukraine

STRUCTURE, MORPHOLOGY AND COMPLEXATION OF MACROPOROUS AMPHOTERIC CRYOGELS BASED ON ALLYLAMINE AND METHACRYLIC ACID

S.E. Kudaibergenov[1,2], G.S. Tatykhanova[1,2]

[1] Laboratory of Engineering Profile, Kazakh National Technical University n/a K.I.Satpayev
22 Satpayev Str., 050013 Almaty, Kazakhstan
skudai@mail.ru
[2] Institute of Polymer Materials and Technology
22 Satpayev Str., 050013 Almaty, Kazakhstan

A series of macroporous amphoteric cryogels based on allylamine, methacrylic acid and acrylamide were synthesized by radical copolymerization of monomers in cryoconditions. The morphology of cryogels was evaluated by SEM. Cryogels exhibited sponge-like porous structure with pore size ranging from 50 to 200 μm. The influence of the pH on swelling and shrinking behavior of cryogels was demonstrated. Complexation ability of amphoteric cryogels with respect to transition metal ions was evaluated. The advantages of amphoteric macroporous cryogels with respect to metal ions were outlined.

Cryogels are gel matrices that are formed in moderately frozen solutions of monomeric and polymeric precursors [1-3]. The morphology of macroporous cryogels is determined by solvent crystallization when the temperature is kept below the freezing point of solvent. According to cryopolymerization concept the freezing of the initially homogeneous system results in crystallization of pure solvent (water) and accumulation of monomers and initiators in unfrozen micro zones (so-called "cryo-concentration"). The polymerization reaction proceeds in this non-frozen part of the reaction mixture. Water crystals grow in the course of freezing and interconnections with other crystals take place until a continuous system of porous is formed. Thawing of the system leads to formation of a monolithic gel matrix with continuous macroporous channels filled with liquid solvent. When the pore size of materials is between 1-100 μm and beyond they are typically defined as supermacroporous polymers [4]. A system of large interconnected pores is a main characteristic feature of cryogels. The pore system in such sponge-like gels ensures unhindered convectional transport of solutes within the cryogels, contrary to diffusion of solutes in traditional homophase gels. Amphoteric gels due to response to temperature, pH, ionic strength, water-organic solvent composition, electric field, etc. belong to "smart" materials [4,5].

In the present communication we report the structure and morphology of amphoteric cryogels and their complexation ability with respect to transition metal ions that will have potential applications for recovery of metal ions and in catalysis.

Amphoteric cryogels were synthesized as follows. Mixture of allylamine (AA), methacrylic acid (MAA), and acrylamide (AAm) containing 10 mass % of N,N'-methylenbisacrylamide (MBAA) was dissolved in 5 mL of deionized water and degassed under vacuum for about 5 min to eliminate the dissolved oxygen. After addition of N,N,N',N'-tetramethylethylenediamine (TMED) the solution was cooled in an ice bath for 4-5 min. Then aqueous solution of ammonium persulfate (APS) cooled in an ice bath for 4-5 min was added and the reaction mixture was stirred for 1 min. Then the reaction mixture was placed into plastic 5 mL syringe with closed outlet at the bottom. The solution in syringe was frozen within 10 min at –12 °C and was kept frozen during 48 h. After completion of the reaction the sample was thawed at room temperature. The prepared cryogel sample was washed out by distilled water then dried in vacuum to constant weight at room temperature. Thus a series of amphoteric cryogels with molar ratio of AAm:AA:MAA = 80:10:10; 60:20:20, 40:30:30, 20:40:40 and 0:50:50 mol.%/mol.%/mol.% were synthesized. They abbreviated as ACG-118, ACG-226, ACG-334, ACG-442 and ACG-550 (Figure 1).

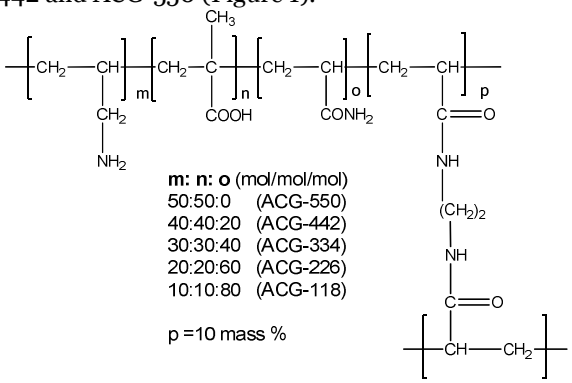
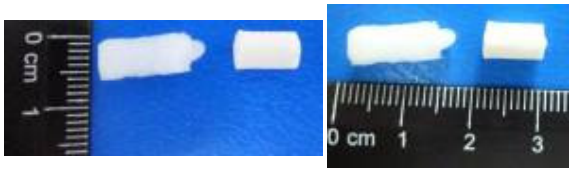


Figure 1. Structural units of amphoteric cryogels derived from AA, MAA and AAm crosslinked by MBAA.

Dried and swollen in water cryogel samples are shown below.



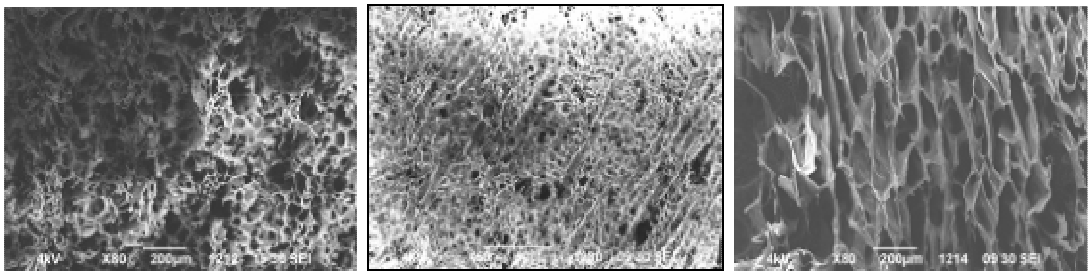


Figure 2. SEM images of cross and longitudinal sections of cryogels.

Swelling rate of macroporous amphoteric gels is considerably fast due to porous structure. The swelling rate of amphoteric cryogels increases in the following order: ACG-118 > ACG-226 > ACG-334 > ACG-550. Increasing of the content of acidic and basic monomers in a series of ACGs leads to progressive decreasing of swelling degree due to formation of ionic contacts between oppositely charged groups of macromolecules leading to decrease of pore size of cryogels.

Cross- and longitudinal sections of dry cryogels show sponge-like porous structure with pore size ranging from 50 to 200 μm and the interconnected channels (Figure 2).

It was interesting to follow by the influence of pH on the swelling behavior of amphoteric cryogels (Figure 3). In the range of pH between 1.1 and 3.0 shrinking of cryogel sample is observed while at pH = 4.0 the size of cryogel is constant. In basic region at pH = 8.0 и 11.45 cryogel sample swells. Such behavior of cryogel in acidic region may be explained by suppression of ionized AA groups by low-molecular-weight ions such as H^+ and Cl^-. Unchanged size of cryogel at pH = 4.0 is probably explained by the fact that it is at the isoelectric state when the positively and negatively charged units of macromolecules compensate each other. Increasing of the swelling degree of cryogel at basic region is the result of ionization of carboxylic groups that lead to electrostatic repulsion of uniformely charges.

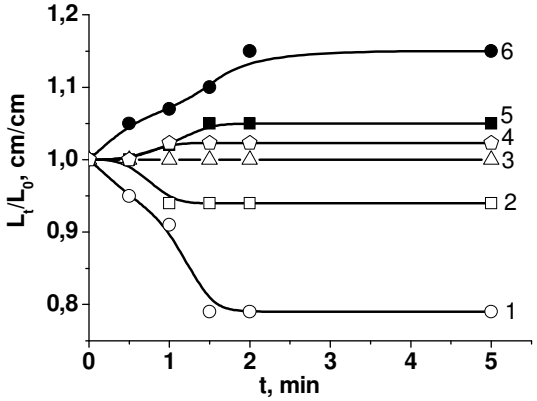


Figure 3. Swelling and shrinking of ACG-118 in dependence of pH medium. pH = 1.1 (1), 3.0 (2), 4.0 (3), 7.0 (4), 8.0 (5) и 11.45 (6).

Complexation of amphoteric cryogels with transition metal ions is accompanied by colourization and shrinking of samples (Figure 4). This is due to formation of coordination and ionic bonds between metal ions and amine and/or carboxylic groups of cryogels when aqueous solutions of metal salts pass through the gel specimen.

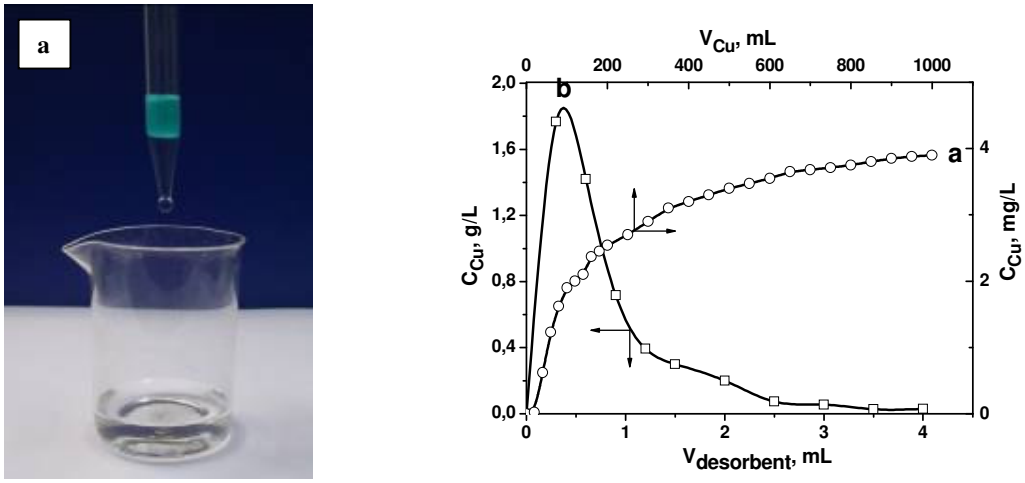


Figure 4. Sorption (a) and desorption (b) of copper ions by amphoteric cryogel ACG-334.

The dynamic sorption capacity of amphoteric cryogels with respect to copper, nickel and cobalt ions was evaluated. The amount of adsorbed metal ions varied from 99.17 to 99.55%. Dynamic exchange capacity of cryogels was in the range of 350-400 mg/L. Desorption of metal ions from cryogel volume was provided by disodium salt of ethylenediaminetetraacetic acid. The extracted amount of metal ions was equal to 75-80%. Figure demonstrates the adsorption and desorption curves of copper ions by amphoteric cryogel.

The following advantages of amphoteric macroporous cryogels with respect to metal ions are outlined: 1) adsorption of metal ions can be provided in static and dynamic regimes; 2) adsorption and desorption process is simple, e.g. metal containing aqueous solution or desorbing agent is passed through the sample with definite rate; 3) high adsorption capacity of cryogels is due to presence of complex-forming ligands (amine and carboxylic groups) and high developed inner and outer surface; 4) the trace amount of metal ions may be concentrated up to 3 orders; 5) immobilized within macropores metal ions can easily be reduced by reducing agents and afterwards cryogels might be used as flowing catalytic microreactor.

1. Macroporous polymers: Production, Properties and Biotechnological/Biomedical Applications, B. Mattiasson, A. Kumar, I.Yu. Galaev Eds., CRC Press, Boca Raton, 2010, 513 p.
2. Lozinsky V.I. *Uspekhi Khimii*, 2002, 71(6), 559-585.
3. Lozinsky V.I., Galaev I.Yu., Plieva F.M., Savina I.N., Jungvid H., Mattiasson B. *Trends Biotechnol.*, 2003, 21, 445-451.
4. Kudaibergenov S.E.: Polyampholytes. Synthesis, Characterization and Application, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York (2002).
5. Kudaibergenov S.E.: Encyc. Polym. Mater. Techn. John Wiley & Sons, Inc. (2008).

ПОЛИЦЕНТРОВОСТЬ В ИОННО-КООРДИНАЦИОННОЙ И РАДИКАЛЬНО-КООРДИНАЦИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯХ

Н.Н. Сигаева, И.И. Насибуллин, Е.А. Глухов, С.В. Колесов

Российская академия наук Уфимский научный центр
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии
пр. Октября, 71, 450054, г. Уфа, Россия
gip@anrb.ru

Рассмотрены вопросы полицентровости в ионно-координационной полимеризации диенов на примере лантанидной, ванадиевой и титановой каталитических систем. Показана взаимосвязь между кинетической и стереорегулирующей неоднородностями активных центров и указываются способы, позволяющие их регулировать. В случае радикально-координационной полимеризации виниловых мономеров в присутствии металлоценов независимо от способа инициирования показано, что процесс протекает с участием двух типов активных центров: свободнорадикальных и координационных. Указываются условия, при которых радикально-координационный механизм полностью подавляет свободнорадикальный канал.

Развитие экспериментальных исследований и теоретических разработок в области каталитической полимеризации позволило в настоящее время получить некоторые дополнительные сведения о природе активных центров. Эти данные изменяют интерпретацию многих известных фактов и создают основу для появления новых концепций. Важнейшим в этом смысле представлением является полицентровость каталитических систем. Для большинства каталитических систем характерным является наличие набора активных центров, различающихся по стереорегулирующей способности или кинетической активности.

Существование нескольких типов активных центров на поверхности гетерогенных катализаторов сомнений не вызывает. Однако для микрогетерогенных и особенно для гомогенных систем наличие нескольких типов активных центров не проявляется в явном виде, хотя большинство тезисов, на основании которых строятся представления о полицентровости гетерогенных катализаторов, сохраняются и в этом случае. Таким образом, и в микрогетерогенных, и в гомогенных каталитических системах существует возможность проявления полицентровости.

Можно выделить три крайних типа активных центров, участвующих в полимеризационном процессе: активные центры сильно отличаются по кинетической активности и стереоспецифичности действия; активные центры отличаются только по кинетической активности, но проявляют одинаковую стереорегулирующую способность; активные центры проявляют различную стереорегулирующую способность, но близки по кинетической активности. Между этими крайними случаями возможны и промежуточные формы. Наличие тех или иных типов активных центров будет оказывать влияние на кинетику протекания полимеризации и характеристики образующихся полимерных продуктов – их молекулярные массы, ММР и стереорегулярность. В случае необходимости проведения контролируемых реакций полимеризации и получения полимеров с заданными свойствами необходимо знание влияния тех или иных факторов на полицентровость и способов управления ею.

Одним из подходов, позволяющих дать количественную оценку полицентровости (т.е. количество типов активных центров, их кинетические параметры, распределение центров по кинетической активности), является решение обратной задачи ММР получаемых полимеров с использованием метода регуляризации А.Н. Тихонова [1]. Решение уравнения обратной задачи ММР находилось нами из экспериментально определенных кривых ММР в графическом виде в координатах $\psi(\ln\beta)$ - $\ln M$, используя специально разработанную программу (здесь $\beta_i=\sum W_o^i/W_p^i\, m_o$, а W_o^i и W_p^i – скорости реакций ограничения и роста цепи на i-том центре).

Явление полицентровости в случае ионно-координационной полимеризации исследовалось на примере полимеризации диенов на лантанидных, ванадивых и титановых каталитических системах. При этом варьировались природа и соотношения компонентов каталитической системы, природа мономера, условия проведения полимеризации и условия формирования каталитической системы. В большинстве случаев полидиены характеризовались широким, а в ряде случаев и бимодальным ММР. Независимо от модальности ММР, полученные на их основе кривые распределения по кинетической неоднородности ($\psi\ln(\beta)$ – lnM) имели полимодальный вид. Полагая, что отклонения от максимума носят статистический характер,

кривые ψ(lnβ)-lnM были разбиты на отдельные "гауссовые функции" (рис.1), каждый максимум которых соответствует данному типу активных центров. Это дало возможность оценить относительный вклад каждого типа активных центров в отдельности, и проследить за их изменениями. Для исследованных каталитических систем установлено наличие в большинстве случаев трех - четырех типов активных центров.

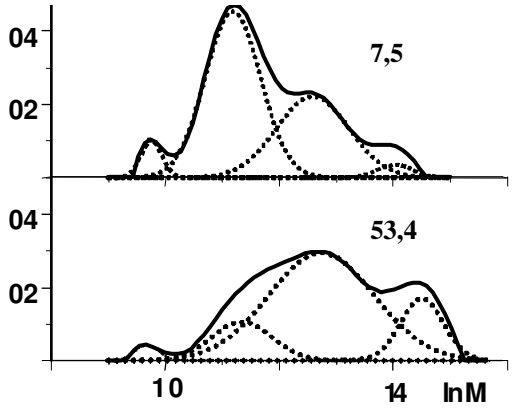


Рисунок 1. Распределения по кинетической неоднородности активных центров каталитической системы $NdCl_3$·3TBuPh-Al(i-C_4H_9)$_3$ при полимеризации изопрена. Сплошная линия: суммарное распределение. Прерывистые линии: разбивка на отдельные пики "гауссовых" функций, соответствующих типам активных центров. Цифры на рисунке – конверсия мономера.

Решением обратной кинетической задачи, заключающейся в поиске минимумов функций соответствия значений M_n и конверсии мономера, найденных экспериментально и расчетным путем, были получены значения констант скоростей элементарных стадий процесса полимеризации для отдельных типов активных центров.

Показано, что природа АОС, органического лиганда, условия проведения полимеризации и формирования активных центров оказывают влияние на характер изменения молекулярных характеристик, вид кривых ММР и распределения по кинетической неоднородности активных центров каталитических систем, количество формирующихся типов активных центров и проявляемую ими в процессе полимеризации кинетическую активность. Варьирование этих параметров дает возможность регулировать кинетическую неоднородность и, следовательно, свойства получаемых полимеров.

Установлена взаимосвязь между кинетической неоднородностью каталитических ионно-координационных систем и их неоднородностью по стереорегулирующей способности на примере титансодержащей каталитической системы $TiCl_4$ - Al(i-C_4H_9)$_3$ (рис. 2-4). В оптимальных условиях полимеризации три типа активных центров, различающихся по кинетической неоднородности, соответствуют трем типам активных центров, проявляющих различную стереорегулирующую способность.

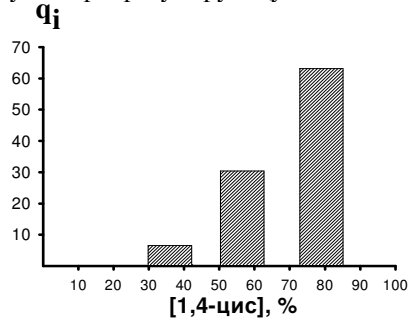


Рисунок 2. Распределения по содержанию 1,4-*цис*-звеньев.

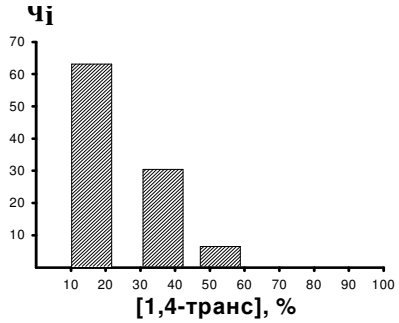


Рисунок 3. Распределения по содержанию 1,4-транс-звеньев.

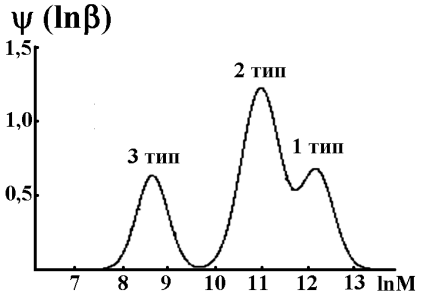


Рисунок 4. Распределения по кинетической неоднородности каталитической системы $TiCl_4$ - Al(i-C_4H_9).

В определенных условиях полицентровый характер установлен и для систем радикально инициированной полимеризации виниловых мономеров. Проводимые очень интенсивно в последние годы исследования в области контролируемой радикальной полимеризации предполагают использовать ряд подходов: применение инициаторов – регуляторов, обратимое ингибирование стабильными радикалами, введение каталитических количеств стабильных радикалов или координационно-ненасыщенных элементоорганических соединений. Одним из таких подходов является проведение радикальной полимеризации в присутствии металлоценов (МеЦ). Установлено, что в условиях радикального инициирования

(вещественный инициатор, либо УФ-облучение) присутствие МеЦ обеспечивает большую скорость полимеризации и повышенный выход стереорегулярного полимера. Квантово-химическими расчетами была показана возможность формирования координационного типа активных центров в присутствии металлоценов и их строение [2]. Таким образом, появляется возможность участия в полимеризации нескольких типов центров роста цепи – свободно радикальных и комплексных, то есть проявления полицентровости.

О полицентровом характере процесса полимеризации свидетельствует целый ряд экспериментальных фактов, полученных при исследовании полимеризации в массе стирола и метилметакрилата в присутствии радикальных инициаторов и металлоценов, (ферроцена, титаноцендихлорида и цирконоцендихлорида, ацетилферроцена, декаметилферроцена и декаметилцирконоцена), а также при УФ-инициировании. Например, влияние природы МЦ. условий проведения полимеризации (температуры, природы и соотношения компонентов) на вид кинетических зависимостей (если процесс протекает только на свободно-радикальном типе активных центров, такого влияния не обнаружено); своеобразная реакция на ингибиторы полимеризации, когда в системе формируются активные центры, не гибнущие в присутствии стабильных радикалов; проявление при определенных условиях “квазибезобрывного” характера полимеризации; проявление эффекта длительной постполимеризации при фотополимеризации виниловых мономеров в присутствии металлоценов; способность полимеров, полученных в присутствии металлоценов, вести полимеризацию новой порции мономера даже после многократного их переосаждения, т.е. являться макроинициаторами. Эти данные свидетельствуют о том, что в полимеризации участвуют кроме свободно радикальных центров также центры, не гибнущие в реакциях квадратичного обрыва цепи. Участие двух типов активных центров оказывает влияние на вид конверсионных зависимостей молекулярных характеристик, получаемых полимеров (ММ, полидисперсность, вид ММР). Условия процесса полимеризации и природа металлоцена оказывают влияние на вид этих зависимости. Так, в ряде случаев имеет место линейный характер конверсионной зависимости M_n, который в литературе однозначно связывают с “квазибезобрывной” полимеризацией, т.е. наличием живущих активных центров; либо бимодальный вид кривых распределения по кинетической неоднородности, полученных решением обратной задачи ММР с использованием метода регуляризации Тихонова. Бимодальный вид таких кривых свидетельствует об участие в полимеризации как минимум двух типов активных центров (рис. 5). Формирование в полимеризационной системе в условиях радикального инициирования координационных активных центров открывает перспективы управления процессом не только с точки зрения его кинетики, но, и это главное, - управления молекулярными характеристиками и свойствами полимеров (например, получение сополимеров с мономерами, отличающимися по химической природе и активности в радикальной полимеризации).

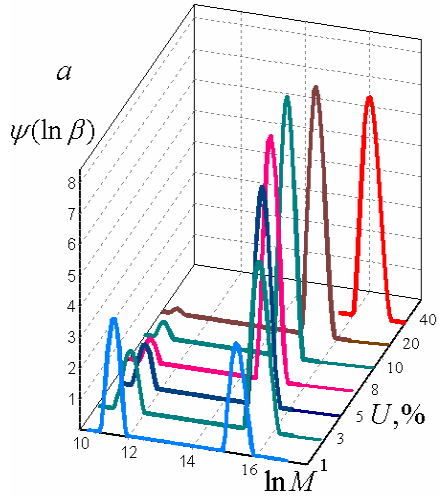


Рисунок 5. Кривые распределения по кинетической неоднородности при полимеризации стирола, инициирующая система: ПБ –Cp_2ZrCl_2 $T_{пм}$ = 60°С, [ПБ] = [МеЦ] = 1×10^{-3} моль/л.

Таким образом, полицентровость активных центров является характеристикой, свойственной большинству полимеризационных процессов и умение управлять кинетической и стереорегулирующей неоднородностью активных центров делает возможным управление свойствами получаемых полимеров.

Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» (соглашение № 8444).

1. Тихонов А.Н., Гончарский А.В., Степанов В.В., Ягола А.Г. Численные методы решения некорректных задач. -М.: Наука, 1990. 232с.
2. Сигаева Н.Н., Фризен А.К., Насибуллин И.И., Ермолаев Н.Л., Колесов С.В. // Кинетика и катализ. 2012. Т.53. № 4. С. 491-498.

ВПЛИВ ПОЛІУРЕТАНОВОЇ МАТРИЦІ НА ЛЮМІНЕСЦЕНТНІ ВЛАСТИВОСТІ КОМПЛЕКСІВ РІДКІСНОЗЕМЕЛЬНИХ МЕТАЛІВ

Є.В. Лобко[1], С.Б. Мешкова[2], З.М. Топілова[2], А.В. Киріяк[2], Н.В. Козак[1], В.В. Клепко[1]

[1]Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
Харківське шосе, 48, 02160, Київ, Україна
lobko_zhenia@i.ua
[2]Фізико-хімічний інститут ім. О.В. Богатського НАН України
Люстдорфська дорога, 65, 65080, Одеса, Україна.

Введення in situ комплексних сполук рідкісноземельних елементів у поліуретанову матрицю дає можливість впливати на структуру та властивості матеріалів. Показано, що комплекси Eu (3+), Tb (3+), Yb (3+) та Nd (3+) в поліуретоновій матриці характеризуються інтенсивною фотолюмінесценцією в широкому спектральному діапазоні. При цьому на інтенсивність люмінесценції даних систем впливають як кількість та будова комплексів, так і природа самої поліуретанової матриці.

Введення комплексних сполук рідкісноземельних елементів (РЗЕ) у полімерні носії відкриває можливості отримання нових оптично активних середовищ [1-3]. Під час реакційного формування полімеру, зокрема поліуретану, у присутності координаційних сполук металу відбувається специфічне структурування системи внаслідок процесів комплексоутворення між функційними групами полімеру та комплексами металів. Це дозволяє суттєво впливати на структуру та фізико-хімічні характеристики одержаних матеріалів цілеспрямованим введенням малих добавок таких модифікаторів у реакційну суміш [4-5]. Зокрема, вводячи в ПУ матрицю комплекси РЗЕ, можна отримувати матеріали, що проявляють інтенсивну люмінесценцію в широкому спектральному діапазоні.

Як видно з рис. 1, плівки ПУ, модифіковані комплексами Eu (3+), при їх експонуванні в ультрафіолетовому випромінюванні характеризуються інтенсивною люмінесценцією в ультрафіолетовому діапазоні (УФ) в оранжевій області спектру (590-625 нм), комплексами Tb (3+) – в зеленій області спектру (500-565 нм) (рис. 2), ПУ, модифіковані комплексами Yb (3+) та Nd (3+) проявляють люмінінесцентні властивості у видимій області спектру (850-1100) (рис. 3 та 4.).

З рис. 1 видно, що плівка СПУ-1% $Eu(fod)_3$, при збудженні УФ ($\lambda_{зб.}$ = 325 нм) характеризується інтенсивною люмінесценцією в оранжевій області спектру. На спектрах люмінесценції спостерігаються максимуми при 580 нм (перехід $^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$), 590 нм (перехід $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$), 612, 617, 623 нм (переходи $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$), 650 нм (перехід $^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$) та 700 нм (перехід $^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$). Стоксів зсув (різниця між довжиною хвилі люмінесценції та довжиною хвилі збудження люмінесценції) становить 487 нм.

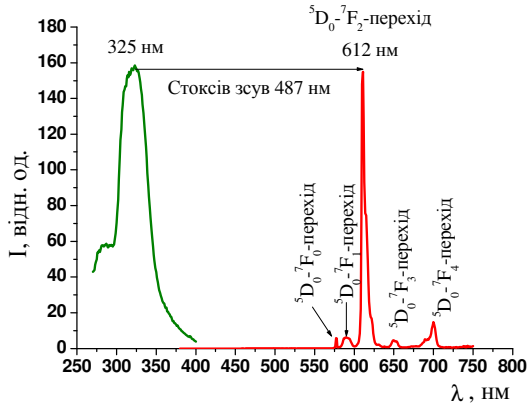


Рисунок 1. Спектр збудження люмінесценції та спектр люмінесценції $Eu(fod)_3$ в СПУ в кількості 1%мас.

Для комплексів Tb (3+) (рис. 2.), введених в ПУ на спектрах люмінесценції спостерігаються смуги з максимумами при 490 нм, 547 нм, 590 нм та 625 нм, які відповідають переходам $^5D_0 \rightarrow {}^7F_{j\ (j=4,5,6,7)}$, відповідно.

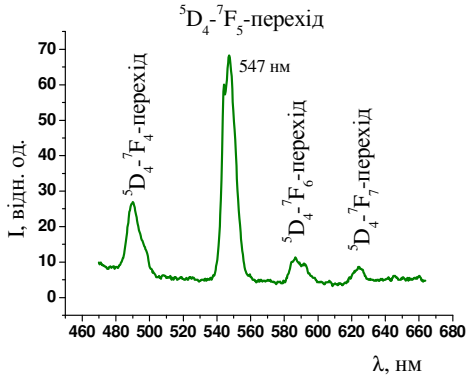


Рисунок 2. Спектр люмінесценції $Tb(acac)_3$•ТРРО в СПУ в кількості 1%мас.

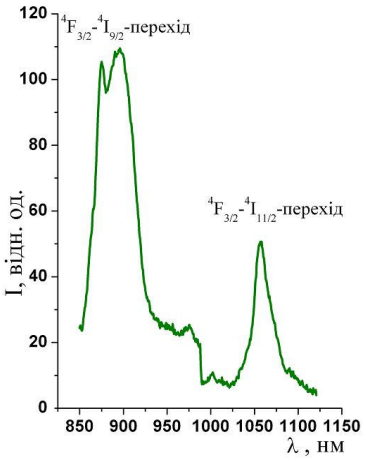


Рисунок 3. Спектр люмінесценції плівки СПУ -1% $Nd(acac)_3$.

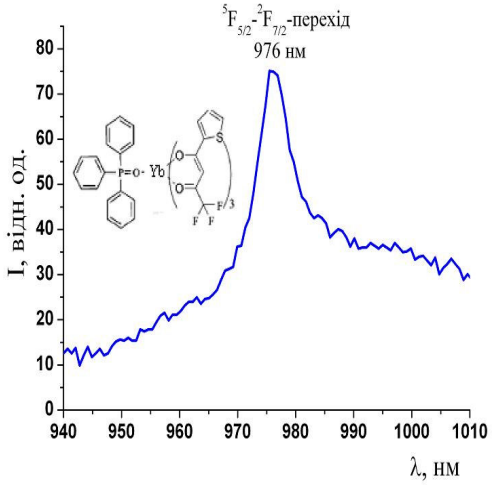


Рисунок 4. Спектр люмінесценції плівки СПУ - 1% $Yb(TTA)_3$•TPPO.

При збудженні люмінесценції комплексів Nd (3+) (λзб. = 380 нм) спостерігаються смуги люмінесценції у видимій області спектру в діапазоні 870-910 нм та 1157 нм, які відповідають переходам $^4F_{3/2}$-$^4I_{9/2}$ та $^4F_{3/2}$-$^4I_{11/2}$, відповідно.

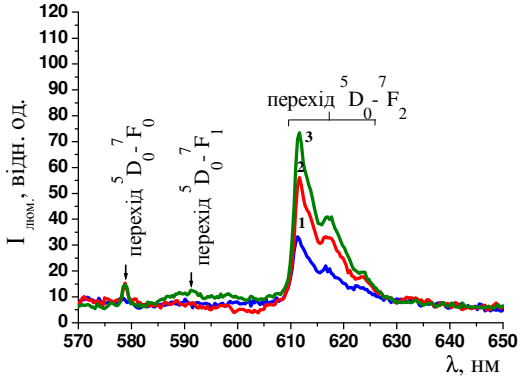
Для комплексів Yb (3+) (рис. 4.) спостерігається смуга $^5F_{5/2}$-$^2I_{7/2}$-переходу з максимумом при 976 нм.

Інтенсивність люмінесценції можна суттєво регулювати шляхом варіювання хімічної будови лігандів, а також введення додаткових лігандів у внутрішню та в зовнішню координаційні сфери комплексів.

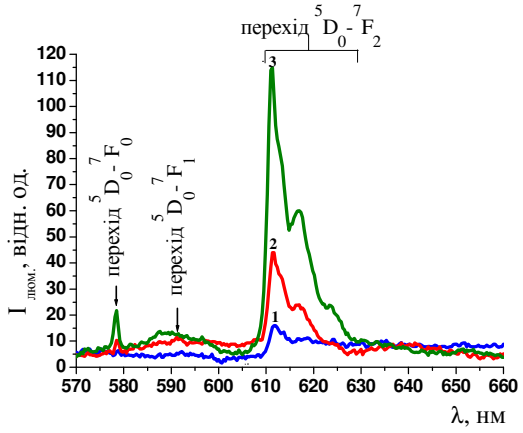
Так, раніше було показано [4], що інтенсивність люмінесценції тетралігандного європію у комплексах $(Eu(TTA)_3phen$ та $Eu(TTA)_3TPPO)$ як у твердому стані, так і введених в СПУ-матрицю, значно перевищує таку для трилігандного європію.

На інтенсивність люмінесценції сполук рідкісноземельних металів в ПУ впливають не тільки вміст комплексів у полімерній матриці, а й топологія останньої. Спектри люмінесценції європійвмісних ЛПУ та СПУ з різним відсотковим вмістом $Eu(fod)_3$ наведено на рис. 5.

Інтенсивність люмінесценції ($I_{люм.}$) для систем ПУ-$Eu(fod)_3$ (рис. 5) зростає зі збільшенням вмісту модифікатора в ПУ. Найінтенсивніша люмінесценція спостерігається для плівок СПУ-5% $Eu(fod)_3$ та ЛПУ-5% $Eu(fod)_3$. При цьому, згідно отриманих результатів, інтенсивність люмінесценції європійвмісних СПУ та ЛПУ по-різному залежить від вмісту модифікатора. Так, значення $I_{люм.}$ Eu(3+) в максимумі смуги (λ = 612 нм), яка відповідає надчутливому переходу $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, для ЛПУ з вмістом 0,5%, 1% и 5% $Eu(fod)_3$, співвідносяться як 1:1,8:2,4, а у випадку СПУ - як 1:3,3:9,2 (ближче до лінійної залежності).



а



б

Рисунок 5. Спектри люмінесценції ЛПУ (а) та СПУ (б) з 0,5% (1), 1% (2) та 5% (3) $Eu(fod)_3$.

Потрібно відмітити, що у випадку використання $Eu(acac)_3$ та $Nd(acac)_3$, зі зростанням вмісту модифікаторів у системі до 5%, спостерігалось зниження $I_{люм.}$, пов'язане з ефектом концентраційного гасіння люмінесценції при надлишку комплексів металів.

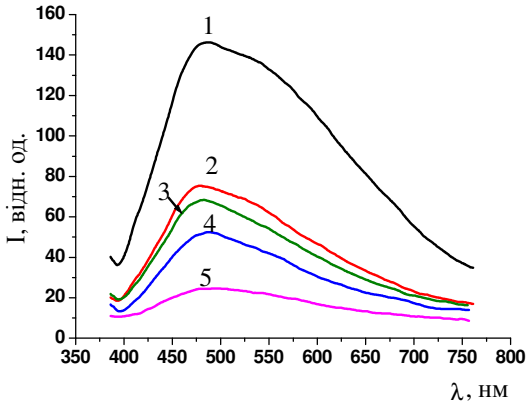


Рисунок 6. Спектри люмінесценції СПУ матриці з вмістом $Eu(acac)_3$: 0% (1), 0,5% (2), 1% (3), 3% (4) та 5% (5).

Як зазначалось вище, ПУ значно сприяє підвищенню $I_{люм.}$ комплексів рідкісноземельних елементів за рахунок комплексоутворення. Проте важливим питанням є оптичні властивості самої матриці при люмінесценції. Як видно з рис. 6, при збільшенні вмісту модифікатора від 0,5 до 5%$_{мас.}$ відбувається зниження інтенсивності люмінесценції матриці в голубій області спектру (475 нм), що підтверджує участь ПУ в переносі енергії збудження.

1. Stanley J. M. Luminescent lanthanide-containing metallopolymers / J. M. Stanley, B. J. Holliday // Coordination Chemistry Reviews. — 2012. — Vol. 256, No. 15-16. — P. 1520–1530.
2. Eloi J.-C. Metallopolymers with emerging applications / J.-C. Eloi, L. Chabanne, G. R. Whittell, I. Hamley // Materials Today. — 2008. — Vol. 11, No. 4. — P. 28–36.
3. Hilder M. Rare earth functionalized polymers / M. Hilder, P. C. Junk, M. M. Lezhnina[et al.] // Journal of Alloys and Compounds. — 2008. — Vol. 451, No. 1-2. — P. 530–533.
4. Kozak N., Lobko Eu. Bottom-up Nanostructured Segmented Polyurethanes with Immobilized Transition and Rear-Earth Metal Coordination Compounds. Polymer Topology – Structure and Properties Relationship // Polyurethanes / Editor F. Zafar and E. Sharmin / Croatia: InTech, 2012, 470 p., (ISBN) 978-953-51-0726-2 – Chapter 4. – P. 51-78.
5. Kozak N., Lobko Eu., Klepko V. Complex formation in copper chelate containing polyurethanes: influence of fluorine // Current trends in polymer science, 2011, V. 15. – P. 101-105.

НОВІ ТИПИ МОДИФІКОВАНОГО МОНТМОРИЛОНІТУ ДЛЯ СТВОРЕННЯ НАНОКОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ ПОЛІУРЕТАНІВ ТА ПОЛІУРЕТАНАКРИЛАТІВ

О.М. Гончар, Ю.В. Савельєв

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

З метою створення нанокомпозитів на основі різних типів поліуретанів був розроблений спосіб синтезу нових модифікаторів що містять у своєму складі уретанові групи. Були синтезовані уретанвмісні модифікатори, що містять у своєму складі крім уретанових груп, ще й реакційноздатні групи, які можуть утворювати хімічний зв'язок з полімерною матрицею. Нові уретанвмісні модифікатори забезпечують повну ексфоліацію нанонаповнювача в матриці поліуретану за рахунок чого підвищується міцність поліуретанових матеріалів на 40 % для лінійних поліуретанів та на 250% для зшитих поліуретанакрилатів.

Створення нанокомпозитів, що мають комплекс поліпшених або нових властивостей є перспективним напрямом сучасного полімерного матеріалознавства.

Найчастіше для створення полімерних нанокомпозитів використовують шаруваті природні неорганічні структури, такі як монтморилоніт (ММТ). Несумісність неорганічних і органічних компонентів — основна проблема, яку треба вирішувати при створенні таких матеріалів. Проблема сумісності органічної та неорганічної складової вирішується шляхом модифікації ММТ органічною речовиною. В наших роботах [1-3] були описані нові способи модифікування ММТ, що спрямовані на надання поверхні нанонаповнювача реакційної здатності в реакціях поліуретаноутворення.

З метою створення нанокомпозитів на основі різних типів поліуретанів був розроблений спосіб синтезу нового модифікатору що містить у своєму складі уретанові групи [4, 5]. Новий уретанвмісний модифікатор забезпечує повну ексфоліацію нанонаповнювача в матриці поліуретану за рахунок чого підвищується міцність поліуретанових матеріалів на 40 % для лінійних поліуретанів та на 250% для зшитих поліуретанакрилатів. По аналогії з синтезом уретанвмісного модифікатора було синтезовано уретанвмісний модифікатор, що містить у своєму складі крім уретанових груп, які забезпечують міцний фізичний зв'язок з поліуретановою матрицею, ще й реакційноздатні групи, які здатні утворювати хімічний зв'язок з полімерною матрицею [6, 7].

На відміну від класичних ПАР, які традиційно використовуються в ролі модифікаторів ММТ, нові уретанвмісні модифікатори забезпечують високу спорідненість модифікованого ММТ з полімерною матрицею за рахунок можливості утворення фізичних, водневих зв'язків, та хімічних, ковалентних зв'язків.

Дослідження набрякання модифікованого ММТ в органічних розчинах показало, що модифікований уретанвмісними модифікаторами ММТ утворює стійкий гель у середовищі диметилформаміду (ДМФА) та диметилсульфоксиду (ДМСО). Утворення гелю свідчить про високий ступінь інтеркаляції розчинника у міжшаровий простір ММТ і утворення фізичної сітки.

Рентгенографічними дослідженнями модифікованого ММТ та нанокомпозитів з модифікованим ММТ на основі поліуретанів доводять інтеркаляцію нового типу модифікатора в міжшаровий простір ММТ і повну ексфоліацію модифікованого силікату в полімерній матриці.

Рентгенографічні дослідження природного та модифікованого ММТ показали (рис. 1), що монтморилоніт модифікований уретанвмістним модифікатором має значно більшу міжшарову відстань (d_{001} = 2 нм), ніж вихідна натрієва форма ММТ (d_{001} = 1.15 нм), що свідчить про інтеркаляцію модифікатора у міжшаровий простір ММТ.

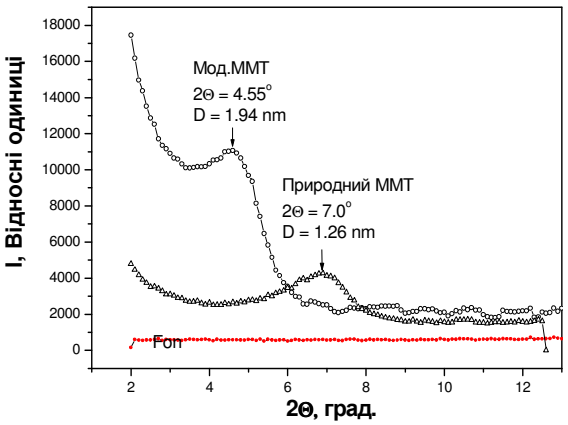


Рисунок 1. Рентгенівські дифрактограмми зразків природного та модифікованого ММТ.

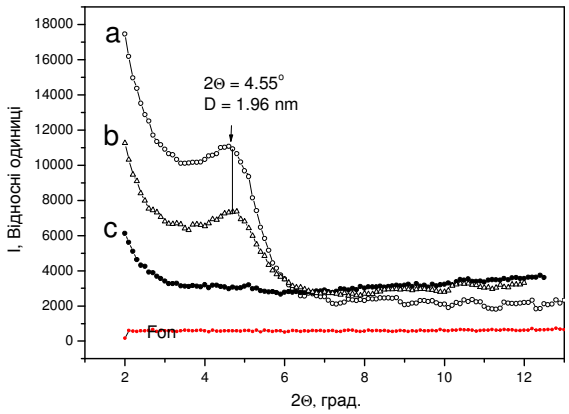


Рисунок 2. Рентгенівські дифрактограми зразків (а) модифікованого ММТ, (б) механічної суміші полімерної матриці з модифікованим ММТ, (с) нанокомпозиту з модифікованим ММТ 5 мас.%.

Дані рентгенографічних досліджень нанокомпозитів на основі поліуретанів з модифікованим ММТ, модифікованого ММТ і механічної суміші модифікованого ММТ з вихідною полімерною матрицею (рис. 2) доводять повну і систематичну ексфоліацію нанонаповнювача в полімерній матриці, про це свідчить відсутність піку поглинання характерного для модифікованого ММТ у всіх зразках нанокомпозитів із вмістом останнього від 0,5 до 5 мас.%. Крива поглинання механічної суміші полімеру з модифікованим ММТ має пік поглинання інтенсивності випромінювання в значенні (2Θ = 4,55), що характерно для модифікованого ММТ. Це свідчить що полімерна матриця сама по собі не впливає поглинання характерної для модифікованого ММТ інтенсивності випромінювання.

Таким чином за рахунок модифікації ММТ новими синтезованими нами модифікаторами вдалося досягти повної ексфоліації нанонаповнювача в полімерній матриці та збільшити міцність як лінійних поліуретанів так і зшитих поліуретанакрилатів.

Дослідження проводились в рамках цільової комплексної програми фундаментальних досліджень НАН України «Фундаментальні проблеми наноструктурних систем, наноматеріалів, нанотехнологій» договір № 56/12-Н.

1. Патент 37346 Україна МПК[7] B28 C 3/00, C 01 C/18. Спосіб одержання органічно модифікованого шаруватого силікату / Ю. В. Савельев, О. М. Гончар, В. І. Литвяков, В. Г.Сєров – № 200807684; Заявл. 26.06.2008. Друк. 25.11.08. Бюл. № 22. – 4 с.
2. Сумісне модифікування монтморилоніту одночасно гідрофобізуючою та реакційноздатною сполуками для одержання нанокомпозитів на основі поліуретанів / Ю. В. Савельєв, О. М. Гончар, В. Г. Сєров, [та ін.] // Доповіді НАН України. – 2009, № 4. – С. 153 – 157.
3. Савельев Ю.В., Гончар А.Н. Нанокомпозиты на основе иономерного полиуретана и монтмориллонита // Все материалы. Энциклопедический справочник. – 2010, №2. – С. 16 – 21.
4. Патент Україна МПК[7] C 07 C 211/13. Олігоуретанамоній хлорид як поверхнево-активна речовина / Ю. В. Савельєв, О. М. Гончар – № 74739; Заявл. 17.04.2012, опубл. 12.11.2012. Бюл. №21, 4с.
5. Патент Україна МПК[7] C 07 C 211/00. Спосіб одержання органічно модифікованого монтморилоніту / Ю. В. Савельєв, О. М. Гончар – № 74740; Заявл. 17.04.2012, опубл. 12.11.2012. Бюл. №21, 4с.
6. Патент Україна МПК[7] C 07 C 211/13. Олігоуретанметакрилатамоній хлорид як поверхнево-активна речовина / Ю. В. Савельєв, О. М. Гончар – № 80405; Заявл. 13.12.2012, опубл. 27.05.2013. Бюл. №10, 4 с.
7. Патент Україна МПК[7] C 07 C 211/00. Спосіб одержання модифікованого монтморилоніту / О. М. Гончар, Ю. В. Савельєв – № 80913; Заявл. 14.01.2013, опубл. 10.06.2013. Бюл. №11, 4с.

ОСОБЛИВОСТІ ПЕРКОЛЯЦІЙНОЇ ПОВЕДІНКИ СИСТЕМ НА ОСНОВІ ПОЛІЕТЕРІВ ТА ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОТРУБОК

Е.А. Лисенков[1], В.В. Клепко[2]

[1]Миколаївський національний університет імені В.О. Сухомлинського
вул. Нікольська, 24, 54030, Миколаїв, Україна
ealisenkov@mail.ru
[2]Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
Харківське шосе, 48, 02160, Київ, Україна

Методами імпедансної спектроскопії були досліджені системи на основі поліетерів та вуглецевих нанотрубок (ВНТ). Встановлено, що кристалічність полімерної матриці значно впливає на електричні та діелектричні характеристики нанонаповнених полімерних систем: значення порогів перколяції обернено пропорційні кристалічності. Запропоновано механізм утворення перколяційного кластера для систем з високим ступенем кристалічності. Показано, що діелектрична проникність нанонаповнених полімерних систем залежить від структури перколяційних кластерів. Встановлено, що топологія полімерної матриці не впливає на перколяційну поведінку систем на основі поліетерів. Показано, що при введенні в систему шаруватого наповнювача, який ексфоліює, відбувається зміщення порогу перколяції в область нижчих концентрацій ВНТ. Виявлено, що системи ППГ-$LiClO_4$-ВНТ проявляють фрактальну поведінку. Визначено пороги перколяції для даних систем ППГ-ВНТ, які становить 0,45% та 0,42% відповідно. Встановлено, що процеси переносу зарядів добре описуються в рамках моделі міжкластерної поляризації. Для системи ППГ-$LiClO_4$-ВНТ має місце, так званий, «bridge» ефект, який приводить до зниження порогу перколяції.

Електропровідні полімерні композити викликають підвищену увагу науковців через різноманітність застосувань для виготовлення електростатичних матеріалів, фотоелектричних пристроїв та електропровідних покриттів [1]. Вуглецеві нанотрубки (ВНТ) є найбільш перспективними наповнювачами для полімерних композитів завдяки своїм унікальним електричним [2], теплофізичним [3] та механічним властивостям [4]. Однак, ВНТ здатні до утворення агломератів, завдяки дуже сильним Ван-дер-Ваальсівським силам притягання, що обмежує їх використання [5]. Для вирішення цієї проблеми, поверхню ВНТ хімічно модифікують для покращення диспергування у полімерній матриці а також для зменшення сил притягання і запобіганню агломерації [6]. Проте, цей метод призводить до порушення ідеальності атомної структури нанотрубок, тому провідність ВНТ значно знижується [7]. Одними з найперспективніших методів покращення властивостей систем, що містять ВНТ є введення до їх складу неорганічних нанонаповнювачів та модифікація самої полімерної матриці. При таких модифікаціях вдається покращити не тільки електричні але й механічні властивості композитів. Тому метою даної роботи було дослідження впливу особливостей (кристалічності, топології) полімерної матриці, неорганічної солі та шаруватого нанонаповнювача на пороги перколяції, електричні та діелектричні властивості нанонаповнених систем на основі поліетерів різної молекулярної маси

Для дослідження використовували модельні системи на основі поліетерів та вуглецевих нанотрубок. Полімерними матрицями були обрані поліпропіленгліколь (ППГ) M_w = 400, виробництва компанії Aldrich, поліетиленгліколь (ПЕГ) M_w = 400, виробництва компанії Fluka та поліетиленгліколь M_w = 10000, виробництва компанії Fluka. Багатошарові ВНТ виробництва ВАТ «Спецмаш» (Україна) виготовлені методом CVD (хімічне осадження парів) при вмісті мінеральних домішок 0,1 %. Питома поверхня – 190 м²/г, зовнішній діаметр 20 нм, довжина (5÷10) мкм [8].

Полімерні системи наповнені ВНТ, що володіють провідними властивостями, завдяки гнучкості та нанорозмірам нанотрубок, характеризуються дуже низькою критичною перколяційною концентрацією (порогом перколяції). Перехід діелектрик-провідник частково описується перколяційною теорією, яка зазвичай використовується для встановлення відношення між мікроструктурою даних систем та їх фізичними властивостями [9]. Згідно з перколяційною теорією, у системах після порогу перколяції, співвідношення між провідністю та вмістом провідного нанонаповнювача, описується за допомогою наступного скейлінгового закону [9]:

$$\sigma \propto (p - p_c)^t \text{ при } p > p_c, \quad (1)$$

де σ – провідність системи, p – масова частка провідного нанонаповнювача, p_c – критична масова частка нанонаповнювача при перколяційному переході (поріг перколяції), t – показник степеня, критичний індекс провідності, який в основному залежить від

топологічної розмірності системи і не залежить від структури частинок, що утворюють кластери та від їх взаємодії.

З іншого боку, провідність систем до порогу перколяції можна описати за допомогою іншого скейлінгового закону, який записується як [9]:

$$\sigma \propto (p_c - p)^{-s} \text{ при } p < p_c, \quad (2)$$

s – критичний індекс.

В результаті проведених досліджень було вивчено вплив особливостей полімерної матриці на перколяційну поведінку систем на основі поліетерів та вуглецевих нанотрубок. Встановлено, що кристалічність полімерної матриці впливає на перколяційну поведінку нанонаповнених систем на основі поліетерів. Значення порогів перколяції для досліджуваних систем були визначені у рамках теорії перколяції та незалежного підходу і отримані результати показали значну кореляцію. Було зроблене припущення, що величина порогу перколяції обернено пропорційне до кристалічності полімерної матриці, так як для системи на основі ПЕГ-10000, поріг перколяції складав 0,39%, а для системи на основі ПЕГ-400 – 0,50% (рис. 1).

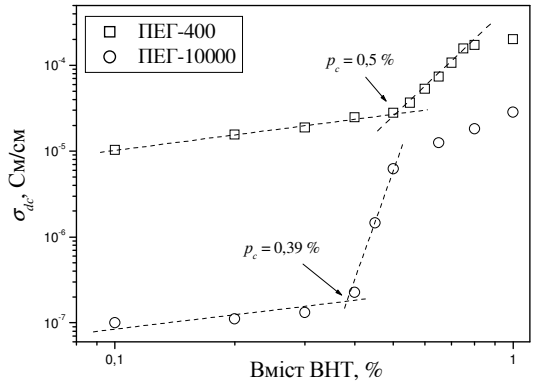


Рисунок 1. Перколяційні криві для систем на основі поліетерів та ВНТ.

З рис. 1. видно, що значення порогу перколяції обернено пропорційне ступеню кристалічності полімерної матриці. Така закономірність пояснюється структурою частково-кристалічних полімерів. Оскільки структура кристалічних областей полімеру надзвичайно компактна, через те, що вона утворюється за принципом найщільнішої упаковки, а структура аморфних областей є хаотичною та розупорядкованою, то у процесі формування нанокомпозити провідні наповнювачі можуть зосереджуватися лише в аморфних областях.

Під час росту кристаліта у процесі кристалізації полімеру, нанонаповнювачі виштовхуються в аморфні області. Зі збільшенням ступеня кристалічності полімерної матриці, збільшується частка кристалічних областей, що приводить до збільшення концентрації нанонаповнювача в аморфних областях і до формування перколяційного кластеру при нижчому вмісті ВНТ. В результаті цього, системи на основі високо кристалічного ПЕГ-10000 мають нижчий поріг перколяції ніж системи на основі аморфного ПЕГ-400. Встановлено, що у провідність систем, наповнених ВНТ, значний вклад вносять поляризаційні ефекти: поляризація на межі полімер-наповнювач та поляризація, яка виникає між двома сусідніми нанотрубками, розділеними діелектриком. Діелектрична проникність систем на основі поліетерів також проявляє перколяційну поведінку. При досягненні порогу перколяції, для систем ПЕГ-400-ВНТ, діелектрична проникність зростає у 45 разів у порівнянні з ненаповненою матрицею. Було показано, що діелектрична проникність перколяційних систем залежить від розгалуженості перколяційного кластера. Така нелінійна поведінка діелектричної проникності дає змогу використовувати дані системи для створення конденсаторів змінної ємності, а також різного типу діелектричних матеріалів.

Подальшим етапом дослідження було вивчення впливу шаруватих нанонаповнювачів на процеси структуроутворення у системах на основі ППГ. На рис. 2. (графік 1) зображена залежність провідності від вмісту наповнювача для досліджуваних систем ППГ-ВНТ [10]. Стрибкоподібна зміна провідності, пов'язана з явищем перколяції, спостерігається в концентраційному діапазоні 0,4-0,6 %. При вмісті 0,8 % ВНТ провідність системи майже на два порядки вища за провідність до перколяції. Значення порогу перколяції (p_c) для системи ППГ-ВНТ становить 0,45 %.

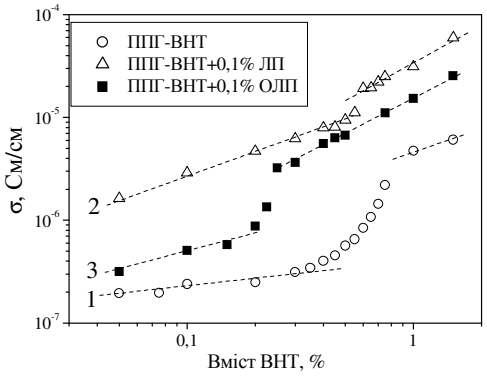


Рисунок 2. Перколяційні криві систем на основі ППГ та ВНТ.

Після введення шаруватих нанонаповнювачів перколяційні властивості системи ППГ-ВНТ значно змінюються. З рис. 2. (графік 2) видно, що після введення немодифікованого лапоніту (ЛП), загальна провідність системи зростає у порівнянні з ненаповненою системою ППГ-ВНТ. Таке зростання провідності у всьому концентраційному діапазоні ВНТ, пов'язане зі

збільшенням кількості носіїв заряду, за рахунок катіонів Na^+, які знаходяться на поверхні пластинок ЛП. У концентраційному діапазоні 0,4-0,7% спостерігається стрибкоподібна зміна провідності, яка пояснюється перколяцією ВНТ. Поріг перколяції для системи ППГ-ВНТ-ЛП становить p_c = 0,55%. Отже, з введенням до складу системи ППГ-ВНТ лапоніту, значення p_c зміщується в область вищих концентрацій. Цей факт пояснюється тим, що ЛП в полімерній матриці знаходиться у формі тактоїдів (пачок з пластинок), тому поверхня взаємодії шаруватого наповнювача та ВНТ є незначною. Це приводить до того, що ЛП не руйнує агломерати з ВНТ, а, навпаки, сприяє їх утворення. Завдяки сильній взаємодії між ЛП та ВНТ, тактоїди виступають в ролі центрів утворення агломератів, аналогічно до центрів кристалізації при фазовому переході.

Для системи ППГ-ВНТ-органомодифікований ЛП (ОЛП) (рис. 2. графік 3) значення порогу перколяції становить p_c = 0,225%. Це значення нижче за p_c для систем, які не містять шаруватого наповнювача. Значення порогу перколяції підтверджується і мікроскопічними даними. Дане зниження порогу перколяції пояснюється тим, що ексфолійовані пластинки ОЛП, взаємодіючи з ВНТ, перешкоджають утворенню їх агломератів. Отже, з введенням до складу системи ППГ-ВНТ наноповнювача з великою питомою поверхнею можна досягти перколяції при значно меншому вмісті нанотрубок.

Подальшим етапом дослідження було встановлення особливості впливу неорганічної солі $LiClO_4$ на перколяційну поведінку системи ППГ-ВНТ. Використовуючи методики, описані вище та формули (1) та (2), для системи ППГ-$LiClO_4$-ВНТ, були розраховані критичні індекси та визначений поріг перколяції. Значення критичних індексів для систем з сіллю та без солі наведені у таблиці.

Таблиця

Значення порогів перколяції та критичних індексів, розраховані згідно з (1) та (2)

Назва систем	Поріг перколяції	*t*	*s*
ППГ–ВНТ	0,45	1,43	0,44
ППГ–ВНТ–$LiClO_4$	0,42	0,86	0,39

З даних, наведених у таблиці, видно, що з введенням солі до складу системи ППГ-ВНТ поріг перколяції знижується. Порівнюючи критичні індекси видно, що для систем, які містять неорганічну сіль, значення інедексів помітно нижче ніж для систем ППГ-ВНТ. В теорії перколяції, *s* пов'язане з розмірами провідних зон, що складаються з ВНТ, які утворюють кластери, і згідно з [9] *s* характеризує середнє число ВНТ у будь-якому кластері. Тоді відмінність у значенні критичного індексу можна пояснити тим, що для утворення кластерів, з однаковим ефективним об'ємом у системі ППГ-$LiClO_4$-ВНТ, потрібно взяти меншу кількість анізометричних ВНТ, ніж для системи ППГ-ВНТ. А це можливо лише за умови кращого розподілення нанотрубок у полімерній матриці. Отже, введення неорганічної солі приводить до зниження ван-дер-ваальсівських сил притягання між ВНТ та сприяє їх кращої диспергації у полімерній матриці.

Проаналізувавши досліджувані характеристики процесу перколяції для систем на основі ППГ-ВНТ, що містять сіль та без солі, була запропонована модельна схему впливу солі на перколяційну поведінку даних систем, яка базується на схемі, що використовувалась для пояснення зростання провідності у системі ПЕО-сажа [11].

Для системи ППГ-ВНТ при вмісті нанотрубок, що менший за поріг перколяції ($p \le p_c$), утворюються поодинокі агрегати ВНТ, які не контактують між собою. Для утворення «нескінченного» перколяційного кластера для даної системи потрібно збільшувати концентрацію нанотрубок. При умові ($p=p_c$) утворюється «неперервний» перколяційний кластер. Для системи ППГ-$LiClO_4$-ВНТ при вмісті нанотрубок, що не набагато менша за поріг перколяції ($p \le p_c$), також утворюються поодинокі агрегати ВНТ, які не контактують між собою. При зростанні концентрації нанотрубок, зони, де відсутні контакти поступово зменшуються, за рахунок додавання ВНТ. Проте при невеликій відстані між агрегатами роль провідного компонента починає відігравати полімерна матриця, яка за рахунок введення солі має високу провідність. Отже, провідна матриця створює так звані «мости» між кластерами з нанотрубок. Тобто, в даному випадку спостерігається так званий «bridge» ефект, який передбачає утворення «нескінченного» перколяційного кластера, шляхом заповнення розривів між кластерами третім компонентом [12].

1. Yu A., Hu H. // Compos. Sci. Technol. – 2006. – 66. – P. 1190-1197.
2. Postma H.W.C., Teepen T., Yao Z., etc. // Science. – 2001. – 293. – P. 76-79.
3. Pop E., Mann D., Wang Q., etc. // Nano Lett. – 2006. – 6. – P. 96-100.
4. Coleman J.N., Khan U., Gun'ko Y.K. // Adv. Mater. – 2006. – 18. – P. 689-706.
5. Zhang J., Mine M., Zhu D., Matsuo M. // Carbon. – 2009. – P. 1311-1320.
6. Bahr J.L., Tour J.M. // J. Mater. Chem. – 2002. – 12. – P. 1952-1958.
7. Park H., Zhao J., Lu J.P. // Nano Lett. – 2006. – 6. – P. 916-919.
8. Лисенков Е.А., Гомза Ю.П., Клепко В.В., Куницький Ю.А. // Фіз. і хімія тверд. тіла. – 2010. –11, 2. – С. 361–366.
9. Stauffer D, Aharony A. Introduction to percolation theory / London: Taylor and Francis. – 1994. – 318 p.
10. Lysenkov E.A., Yakovlev Y.V., Klepko V.V. // Ukr. Phys. J. – 2013 – 58, 4. – С. 378-384.
11. Homer M.L., Lim, J.R., Manatt K., etc.// Sensors. Proceedings of IEEE. – 2003. – 2. – P. 877-881.
12. Kim K.-S., Park S.-J. // Carbon Letters. – 2012. – 13, 1. – P. 51-55.

НОВЫЕ ЭПОКСИДИАНОВЫЕ КОМПОЗИЦИИ С ПОВЫШЕННОЙ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТЬЮ

М.В. Журавлева, Т.А. Иванова, Э.Т. Крутько

Белорусский государственный технологический университет
ул. Свердлова 13а, 220050 Минск, Беларусь
masha_zhur@mail.ru

Статья посвящена разработке и исследованию новых пленочных материалов на основе эпоксидных смол с улучшенными свойствами. Оценка защитных свойств определяется электрохимическими методами исследования, а также физико-механическими, что дает наиболее полное представление о коррозионных процессах, протекающих под лакокрасочной пленкой. Данные исследований позволили скорректировать состав покрытия для отдельных областей применения с целью достижения высокой степени защиты металлических поверхностей.

В настоящее время нанесение лакокрасочных покрытий является одним из самых распространенных и надежных способов защиты металлических поверхностей от коррозии.

Объем мирового производства и потребления всех видов полимерных материалов неуклонно возрастает. Большое количество полимерных систем, используемых в производстве, изготавливается на основе эпоксидных полимеров (ЭП). Такие полимерные системы характеризуются хорошими эксплуатационными свойствами. Расширение областей применения полимерных систем на основе ЭП и, как следствие, ужесточение требований, предъявляемых к конструкциям, изготавливаемым с их применением, делают актуальным решение задач, связанных с улучшением эксплуатационных свойств эпоксидиановых покрытий. Изменить свойства покрытий в значительной степени можно химической модификацией пленкообразующего вещества. В некоторых случаях применение модификаторов является единственным путем достижения требуемых свойств.

Целью данной работы являлась разработка и исследование новых пленочных материалов на ос-нове эпоксидных диановых смол с улучшенными защитными свойствами.

Объектом исследования являлась промышленно производимая эпоксидная смола Э-41 в растворе (Э-41р) (ТУ 6-10-607-78), представляющая собой раствор смолы Э-41 с массовой долей (66 ± 2) % в смеси ксилола (ГОСТ 9410-78, ГОСТ 9949-76) с ацетоном (ГОСТ 2768-84) в соотношении 4 : 3 по массе. Раствор смолы Э-41 в смеси ксилола с ацетоном (смола Э-41р) применяется для изготовления лакокрасочных материалов различного целевого назначения. Смола Э-41р относится к среднемолекулярным (мол. масса 900–2000) эпоксидным диановым смолам. Ее плотность – (1,03–1,06) г/см². Продукт сополиконденсации низкомолекулярной эпоксидной смолы Э-40 с дифенилолпропаном.

В качестве модифицирующегокомпонента применяли олигомалеимидогидроксифенилен (ОМИГФ) [1].

Пленкообразующие композиции получали путем введения в Э-41р 10%-ного раствора модификатора в диметилформамиде в диапазоне концентраций 0, 0,5–5 мас.% с последующим перемешиванием до однородной массы. Использовали отвердитель марки Э-45 (ТУ 6-10-1429-79 с измен. № 2) – раствор низкомолекулярной полиамидной смолы в ксилоле – в количестве 14% от массы сухого остатка смолы. Из вышеуказанных растворов отливали пленки на различные подложки.

Адгезионную прочность сформированных покрытий определяли по стандартной методике в соответствии с ISO 2409 и ГОСТ 15140-78 методом решетчатого надреза с обратным ударом. Прочность при ударе образцов покрытий оценивали с использованием прибора «Удар-Тестер» в соответствии со стандартом ISO 6272 и ГОСТ 4765-73. Твердость лакокрасочных покрытий определяли на маятниковом приборе (ISO 1522). Прочность покрытий при изгибе определяли с помощью устройства ШГ1 (ISO 1519, ГОСТ 6806-73) путем изгиба образца с покрытием вокруг испытательных цилиндров, начиная с больших диаметров, на угол 180°. Водостойкость определяли путем визуальных наблюдений изменения внешнего вида защитного покрытия и появления подпленочной коррозии на стальных субстратах в процессе экспозиции стальных пластин с лаковым защитным слоем в водопроводной воде при нормальных условиях и при 100°С (кипячении). Водопоглощение определяли путем оценки сорбционной способности лакового покрытия по отношению к воде.

Исходя из анализа результатов исследования, были выбраны оптимальные условия отверждения, при которых достигаются наилучшие физико-механические свойства. Так адгезия улучшилась с 1 до 0 балл, прочность при ударе возросла в 8 раз, твердость покрытия

увеличилась с 0,66 до 0,88 отн. ед, а прочность при изгибе с 73 до 90 мм.

Результаты исследований по влагопоглощению и водостойкости показали, что показатель влагопоглощения увеличился вдвое, а водостойкость возросла с 0,69 до 0,89 отн. ед.

Известно, что на испытания защитных свойств покрытий в эксплуатационных условиях уходят годы, что не удовлетворяет ни разработчиков, ни производителей, нуждающихся в непрерывном тестировании. Ускоренные испытания позволяют получить информацию о стойкости покрытия в условиях его принудительного разрушения, моделирующего естественный механизм старения за короткое время испытания. В качестве таких ускоренных методов испытания применяют электрохимические методы.

Электрохимические методы основаны на измерении электрических параметров электрохимических явлений, возникающих в исследуемом растворе. Такое измерение осуществляют с помощью электрохимической ячейки, представляющей собой сосуд с исследуемым раствором, в который помещены электроды. Электрохимические процессы в растворе сопровождаются появлением или изменением разности потенциалов между электродами или изменением величины тока, проходящего через раствор [2].

Для оценки защитных свойств и выбора концентрации модификатора в полимерном покрытии в работе использовано изучение временной зависимости стационарного потенциала системы металл-покрытие в течение 24 ч. Значения потенциалов определяли при температуре 20°С в шкале хлорсеребряного электрода сравнения, затем пересчитывали в шкалу нормального водородного электрода. Снятие анодных поляризационных кривых в 0,5% HCl проводили с использованием потенциостата ПИ–50–1.1 с программатором задающим напряжение ПР–8 в трехэлектродной электрохимической ячейке в потенциостатическом режиме при ступенчатом изменении потенциала через 20 mB с выдержкой тока при каждом потенциале в течение 1 мин. В качестве объектов исследования использовали углеродистую сталь 08 кп с нанесенным с двух сторон эпоксидным полимерным покрытием, для повышения защитной способности вводили модификатор в концентрации 0,5–5%. Подготовку поверхности подложки осуществляли механическим (шлифование) и химическим (обезжиривание) способом. Края образцов защищали исследуемым материалом. Лакокрасочные композиции наносили в один слой ручным способом (окрашивание кистью), толщина покрытия составляла 20–25 мкм, сушку производили при 120°С в течение 140 мин. Перед электрохимическими исследованиями образцы обезжиривали ацетоном и высушивали на воздухе.

Введение модификаторов с концентрацией 0,5–5 мас.% в полимерное эпоксидное покрытие позволяет повысить коррозионную стойкость системы, при этом плотность тока коррозии стали 08кп уменьшается с 1,95 mA/см², до 0,89 mA/ см², а поляризационные кривые сдвигаются в область меньших токов. Нанесение эпоксидного полимерного покрытия с модификатором в количестве 5% снижает скорость коррозии углеродистой стали марки 08 кп в 0,5% HCl в 2,2 раза.

Экспериментальные исследования показали, что дополнительная оценка защитных свойств по-крытий электрохимическими методами совместно с общепринятыми для лакокрасочной промышленности методами исследования позволила получить более полное представление о коррозионных процессах, протекающих под покрытием, оценить влияние на их протекание концентрации вводимого модификатора. Данные исследований позволили скорректировать состав покрытия для отдельных областей применения с целью достижения высокой степени защиты металлических поверхностей.

На основании проведенного исследования синтезированы новые пленкообразующие имидосодер-жащие композиции, с улучшенными адгезионными свойствами, повышенной твердостью, ударопроч-ностью, влаго- и водостойкостью.

1. Полиимиды. Синтез, свойства, применение / Э. Т. Крутько [и др.]; под общ. ред. Н. Р. Прокопчука. – Минск: БГТУ, 2002. – 304 с.
2. Семенова, И.В. Коррозия и защита от коррозии/ И.В. Семенова, Г.М. Флорианович, А.В. Хо-рошилов; под ред. И.В. Семенова. – Москва: Физматлит, 2006. – 328 с.

ТЕРМОМЕХАНІЧНІ ТА ДИНАМІЧНІ МЕХАНІЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ НАНОКОМПОЗИТІВ, СФОРМОВАНИХ У СТАЛИХ ФІЗИЧНИХ ПОЛЯХ

Ю.В. Бардадим, В.О. Віленський

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

Методами ДСК, ТГА-ДТГ аналізу та мас-спектрометрії досліджені нанокомпозити складу ЕП-3%(CdO) та ЕП-3% (CdO + ПАн), отверднені за нормальних умов (н.у.) та у постійному магнітному або постійному електричному полях. Показано, що дані чинники впливають на сегментальну рухливість міжвузлових фрагментів зшитого полімеру та на стрибок питомої теплоємності процесу розсклування. Аналітична обробка ДСК- термограм показала, що введення до епоксидної матриці у кількості ПАн та CdO, яка відповідає 3% об., сприяє зменшенню питомої теплоємності ЕП на дослідженому температурному інтервалі та відповідно обумовлює зростання T_c; ці дані корелюють зі змінами енергій активації процесу розсклування в залежності від складу нанокомпозитів та умов їх твердненя.

У попередніх роботах проводилося дослідженнях нанокомпозитів складу епоксиполімер (ЕП), оксиди металів Fe(III) або Al(III) та поліаніліном (ПАн), отверднених у постійних магнітному або електричному полях. Було виявлено ряд особливостей у теплофізичних, термомеханічних, діелектричних та ін. властивостях, що дозволило віднести ці нанокомпозити до smart – матеріалів [1 – 3]. Полімерні нанокомпозити, які у своєму складі містять CdO, представляють собою новий клас матеріалів, що мають поліпшені характеристики. Структура та властивості таких полімерних нанокомпозитів, отверджених при дії зовнішніх полів, на сьогодні є мало дослідженими.

Нанокомпозити ЕП – 3% CdO та ЕП – 3% (CdO + ПАн) формували на основі епоксидної смоли ЕД-20 (ЕС) ГОСТ 10577-84 (РФ) та отверджувача – триетилентетраміну фірми «Fluka». Як наповнювач ЕП використовували CdO фірми «Merck Chemicals». Розмір частинок CdO визначали лазерною гранулометрією на приладі «Zetasizer HS 1000» фірми Malvern. Встановлено, що середній розмір частинок CdO становить 190 нм. Наповнювач ПАн синтезували окислювальною полімеризацією відповідно до методу описаного в роботі [4]. Розміри частинок ПАн d = 0,4 – 0,9 мкм, були визначені сканувальною мікроскопією.

Змішування ЕС з наповнювачами виконували відповідно до розробленої методики [5]. Зразки отвержували за нормальних умов (н.у.) та в умовах дії постійного магнітного (ПМП) з $H = 2*10^5$ А/м або електричного полів (ПЕП) з $E = 1,5*10^4$ В/м за температурі 293 – 297 К упродовж 24 год. Вибір вказаного складу зразків ЕП + 3об. % CdO та ЕП + 3об. % (CdO + ПАн) був обумовлений попередніми результатами [6].

Термомеханічні дослідження нанокомпозитів проводили використовуючи прилад TA Instruments Inc. TMA Q 400 ex у режимі пенетрації (діаметр індентера $8,5*10^{-2}$ см), при навантаженні σ_T = 1,0 МПа в інтервалі температур 290 – 520 К. Швидкість нагріву зразків становила 5 К/хв.

В'язкопружні властивості нанокомпозитів вивчали, використовуючи динамічний механічний аналізатор Q800 (TA Instruments USA). Дослідження проводили у режимі розтягу з частотою 10 Гц у температурному інтервалі 290 – 500 К. Швидкість нагрівання зразка становила 2 град/хв.

На рис. 1 наведено термомеханічні криві зразків ЕП-3%CdO і ЕП-3%(CdO+ПАн), що отримані при різних умовах отвердненя. Введення до складу композиту ЕП-3%CdO дисперсного поліаніліну зменшує енергетичний поріг початку процесу розморожування сегментальної релаксації міжвузлових сегментів поліепоксидної сітки.

Температура початку склування (T_{gb}) зменшується з 333 К до 321,5 К; а температура завершення розсклування (T_{ga}) зміщується з 380К до 366К відповідно для зразків ЕП – 3% CdO та ЕП – 3% (CdO + ПАн). Ці результати засвідчують пластифікуючу роль поліаніліну відносно хімічної сітки ЕП.Нанокомпозити (рис.1а) відрізняються енергетичним порогом початку процесу розсклування.

Порівнюючи термомеханічні криві: ЕП – 3% CdO, ЕП – 3% CdO – ПМП, ЕП – 3% CdO – ПЕП на ділянках АВС, спостерігається відмінність у механізмах впливу на процеси формування трьохвимірної хімічної сітки, що впливає на перебіг процесу сегментальної релаксації. Ці результати свідчать, що вплив фізичних полів на гетерогенність фізичних станів міжвузлових сегментів ЕП, є подібним до фізико-хімічного впливу макроланцюгів поліаніліну. Нанокомпозити складом ЕП – 3% (CdO + ПАн), є досить подібними, але зміною умов отвердненя можна направлено керувати певними механічними, кінетичними і енергетичними характеристиками зразків.

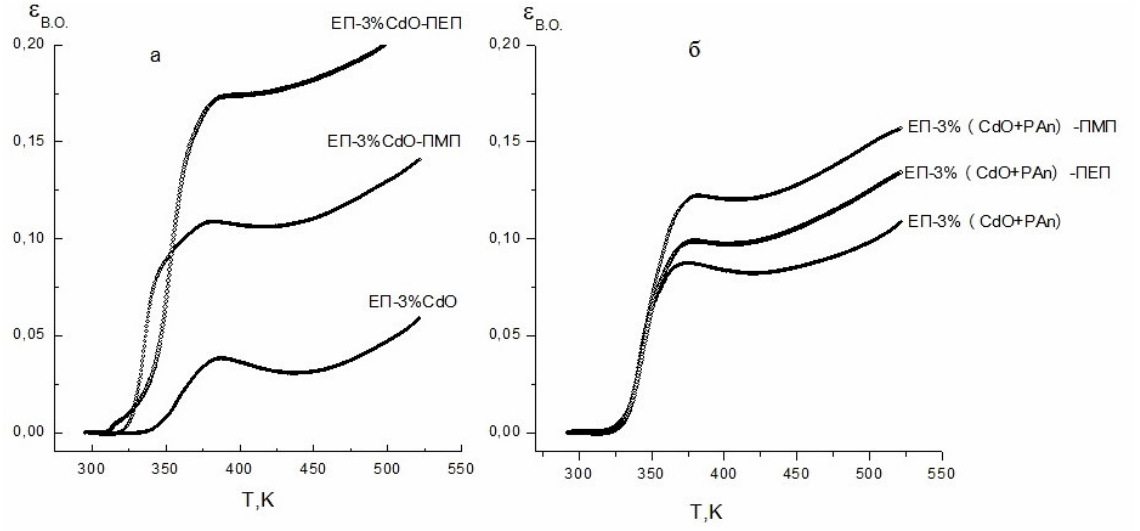


Рисунок 1. Термомеханічні криві нанокомпозитів ЕП – 3% CdO (а) і ЕП – 3%(CdO + ПАн) (б).

Рівняння Ареніуса для даного випадку має вигляд [7]:

$$\varepsilon_i/\varepsilon_o = \exp[-(\Delta E_a/R)(1/T_i - 1/T_o)],$$

або

$$\ln(\varepsilon_i/\varepsilon_o) = [-\Delta E_a/R)\cdot((T_o - T_i)/T_oT_i)],$$

або

$$R\ln(\varepsilon_i/\varepsilon_o)\cdot((T_o - T_i)/T_oT_i)^{-1} = -\Delta E_a$$

де ε_o, ε_i – відповідно абсолютні величини відносної деформації ($\Delta l / l_o$) зразка та його поточні значення на інтервалі, що досліджується; T_o, T_i – значення термодинамічних температур, що відповідають відносним деформаціям; R – універсальна газова константа (8,3144 Дж·моль$^{-1}$·К$^{-1}$).

У таблиці наведено значення ΔE_a процесу розсклування зразків нанокомпозитів, що були досліджені. Порівняння розрахованих величин енергії активації процесу розсклування виявляє певні особливості, закономірність яких потребує подальших досліджень. У зразках ЕП – 3% (CdO + ПАн) та ЕП – 3%CdO відбувається зростання ΔE_a сегментальної рухливості міжвузлових фрагментів ЕП при появі у їх міжланцюгових проміжках спряжених фрагментів поліаніліну. При порівнянні зразків складом ЕП – 3% (CdO + ПАн) (ПМП) і ЕП – 3% CdO (ПМП) слід відзначити зменшення ΔE_a сегментальної рухливості. Це відбувається за рахунок наявності в просторі першого нанокомпозиту спряжених кінетичних сегментів ПАн, які будуть полегшувати орієнтаційні процеси активовані ПМП, тобто для їх зміни під впливом температури буде потрібна менша величина енергії.

Механічні властивості нанокомпозитів корелюються з залежностями енергії активації сегментальної релаксації. Дія зовнішніх фізичних полів збурює континуум молекул, що утворюють нанокомпозит у перебігу реакцій поліприєднання. Такий висновок можна зробити зі зменшення величини модуля пружності ($E_{пруж}$, МПа) після формування структури зразків у зовнішніх постійних полях [8].

Таблиця

Залежності енергії активації процессу разсклування міжвузлових сегментів ЕП та механічні властивості нанокомпозитів різного складу та отверднених за різних умов

Зразки	*ΔE_a, кДж*моль$^{-1}$*	*$E_{пруж.}$, МПа*
ЕП-3%CdO (н.у.)	92,9	50,5
ЕП-3%CdO (ПМП)	140,2	18,4
ЕП-3%CdO (ПЕП)	83,95	13,0
ЕП-3%(CdO+ПАн) (н.у.)	116,1	21,8
ЕП-3%(CdO+ПАн) ПМП	77,5	21,8
ЕП-3%(CdO+ПАн) ПЕП	86,0	21,8

На рис. 2 наведено температурну залежність модулю еластичності та модулю втрат нанокомпозитів, що досліджуються. Уведення до складу ЕП наповнювача CdO або його комбінації з ПАн викликає зниження, приблизно на 10%, модуля пружності нанокомпозита (2900; 2700 і 2600) і $T_{ск}$. Це дає підстави припустити, що наповнювач впливає не тільки на міжмолекулярну взаємодію в нанокомпозиті, але й на густину зшивання сформованої сітки. Для зразків, що містять різні наповнювачі та сформованих в різних умовах, також спостерігається зменшення модулю пружності в ряду: ненаповнений епоксид, ЕП – 3% CdO та ЕП – 3% (CdO + ПАн). Натомість зміни рівноважного модуля пружності, як і зміна $T_{ск}$, мають не монотонний характер.

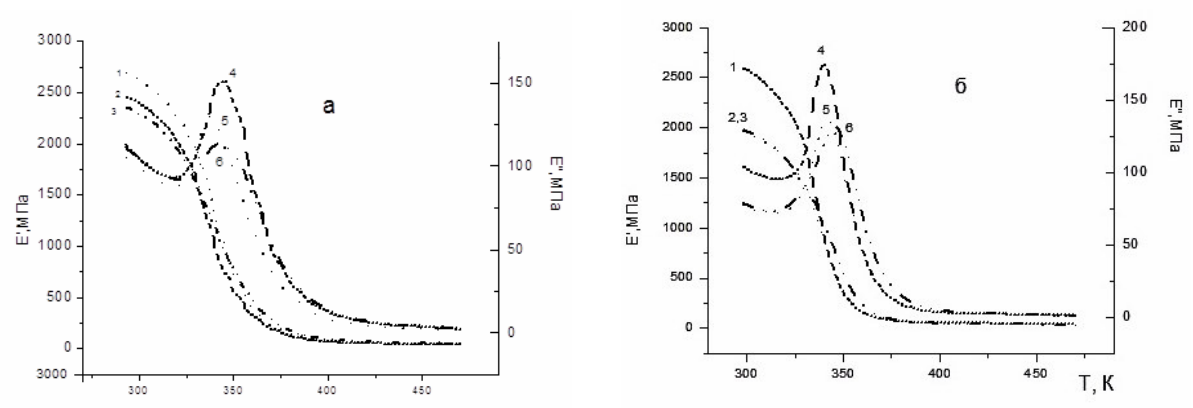


Рисунок 2. Температурна залежність модуля еластичності (криві 1–3) та модуля втрат (4–6), що відповідно отвердненні при: 1,4 – н.у; 2,5 – ПМП; 3,6 – ПЕП.

Більш чутливим параметром до молекулярної рухливості є коефіцієнт механічних втрат – tgδ. Для всіх зразків незалежно від умов отримання нанокомпозита, але залежно від «природи» наповнювача спостерігаємо однотипні зміни. Введення CdO призводить до розширення температурного інтервалу релаксаційного α-переходу й зсуву максимуму у область вищих температур, а також до появи додаткового релаксаційного переходу у вигляді плеча при температурі 453 К. При введенні CdO+ПАн температурна область α-переходу знову звужується, а малоінтенсивний додатковий релаксаційний перехід спостерігається при температурі 453 К [9].

Використання CdO як наповнювача високомолекулярних сполук не є поширеним, тому проведені дослідження є актуальними і спрямованні на розширення знань про нові полімерні композиційні матеріали. Важливість встановлених термомеханічних, механічних та термодинамічних властивостей даного ряду нанокомпозитів полягає в тому, що вони є основою досліджень нових полімерних матеріалів.

1. Віленський В.О., Демченко В.Л., // Журнал фізичних досліджень, т. 14, №1 (2010) 1401 (6 с.).
2. Віленський В.О., Гончаренко Л.А., Демченко В.Л. // Полімер. журн. – 2011. – 33, № 4. –.339 – 346.
3. Віленський В.О., Гончаренко Л.А., Демченко В.Л., Ю.В.Бардадим // Полімер. журн. – 2012. – 34. №2. – С.260
4. Syohey Tamura, Jpn. Patent 61 – 266435, 1985.
5. Particulate-Filled Polymer Composites, Editor: Roger N. Rothon. – 2nd Edition. © 2003, – Rapra Technology Limited.–560 pp.
6. Віленський В.О., Демченко В. Л. // Полімер. журн., – 2008, – 30, №2, – 133 – 140.
7. Bower I. David. An introduction to polymer physics. Cambridge University Press. – 2002. – 465 pp.
8. Віленський В.О. Бардадим Ю.В., Юрженко М.В., Загорний М.М. Термомеханічні властивості нанокомпозитів складу ЕП – 3% CdO та ЕП – 3% (CdO + Пан), отверднутих у постійному магнітному або електричному полях // Полім. Журнал. 2012. Т. 43, №4. С. 382 – 387.
9. www.perkinelmer.com/Introduction to Dynamic Mechanical Analysis (DMA).

БОРОРГАНИЧЕСКИЕ МОДИФИКАТОРЫ СТЕКЛОПЛАСТИКОВ

А.В. Ожогин, М.А. Ленский, Д.В. Корабельников

Малое наукоемкое предприятие ООО «Боропласт» Бийского технологического института (филиала) Алтайского государственного технического университета
Трофимова, 27, 659305, Бийск, Россия
andreiozh@rambler.ru, info@borpolymer.ru, www.borpolymer.ru

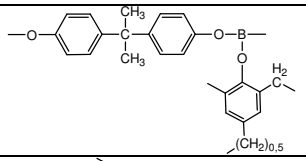
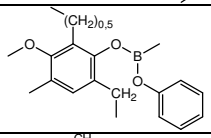
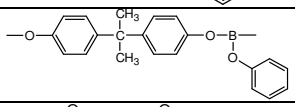
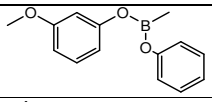
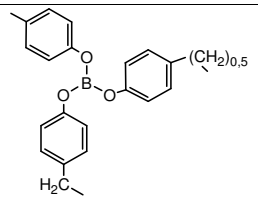
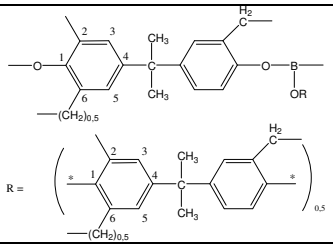
В статье представлены результаты исследований по модификации эпоксидного связующего горячего отверждения борсодержащими полимерами – полиэфирами и полиметиленэфирами фенолов и борной кислоты. Описан способ введения борсодержащих полимеров в эпоксидное связующее. Получены образцы однонаправленного стеклопластика с использованием модифицированного связующего. Представлены зависимости предела прочности образцов от содержания модификаторов.

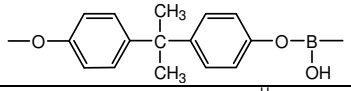
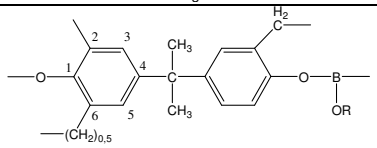
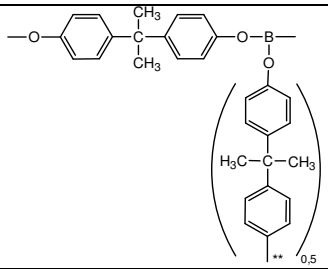
В настоящее время большое внимание уделяется замене традиционных конструкционных материалов на композитные. Одним из перспективных материалов является стеклопластик, но его использование ограничено низкой теплостойкостью, низкой устойчивостью к атмосферным воздействиям, горючестью и др. Для устранения этих недостатков существует два направления изменения свойств стеклопластика: работа с волокном – изменение угла намотки, натяжения, или замена; работа со связующим – корректировка состава, введение модификаторов, замена. Поскольку переход на новое, более качественное связующее, как правило, существенно увеличивает стоимость конечного изделия, то очевидна выгода модификации уже известных связующих малыми добавками.

Ранее на кафедре ХТВМС Бийского технологического института был синтезирован ряд борорганических полимеров представленных в таблице.

Таблица

Борорганические полимеры

№	Химическая формула	Название соединения	Название рецептуры и содержание модификатора, % (сверх 100%)
1		Полиметилен-триэфир бисфенола А, фенола и борной кислоты	БП 1/1 – 1% БП 1/2 – 3% БП 1/3 – 5%
2		Полиметилен-триэфир резорцина, фенола и борной кислоты	БП 2/1 – 1% БП 2/2 – 3% БП 2/3 – 5%
3		Политриэфир бисфенола А,фенола и борной кислоты	БП 3/1 – 1% БП 3/2 – 3% БП 3/3 – 5%
4		Политриэфир резорцина, фенола и борной кислоты	БП 4/1 – 1% БП 4/2 – 3% БП 4/3 – 5%
5		Полиметилен-*n*-трифениловый эфир борной кислоты	БП 5/1 – 1% БП 5/2 – 3% БП 5/3 – 5%
6		Полиметилентриэфир бисфенола А и борной кислоты	БП 6/1 – 1% БП 6/2 – 3% БП 6/3 – 5%

№	Химическая формула	Название соединения	Название рецептуры и содержание модификатора, % (сверх 100%)
7		Полидиэфир бисфенола А и борной кислоты	БП 7/1 – 1% БП 7/2 – 3% БП 7/3 – 5%
8	 R=H	Полиметилендиэфир бисфенола А и борной кислоты	БП 8/1 – 1% БП 8/2 – 3% БП 8/3 – 5%
9		Политриэфир бисфенола А и борной кислоты	БП 9/1 – 1% БП 9/2 – 3% БП 9/3 – 5%

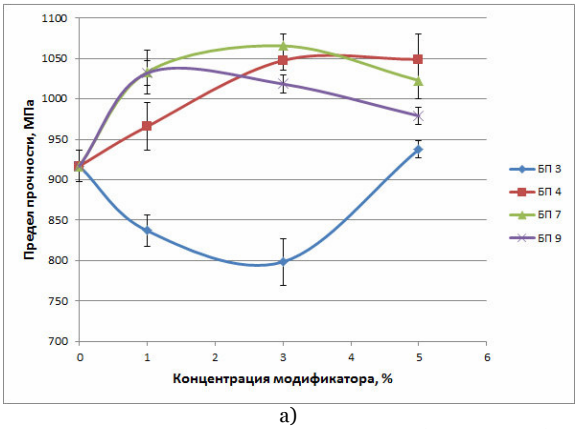
Свойства этих полимеров подробно описаны в работе [1]. В работе [2] проведены исследования по взаимодействию полимеров, представленных в таблице, с эпоксидной смолой ЭД-20, кроме того, изучено влияние полиметилен-*n*-трифенилового эфира борной кислоты (полимер № 5, таблица) на свойства стеклопластиковой арматуры, в частности, прочность и устойчивость в агрессивных средах, а также на горючесть эпоксидного связующего ЭДИ [3, 4].

Настоящая работа направлена на изучение всего ряда синтезированных полимеров на прочность стеклокомпозитов. Основной задачей данного исследования является отработка способа введения полимеров в эпоксидное связующее и оценка их влияния на физико-механические свойства модифицированного стеклопластика.

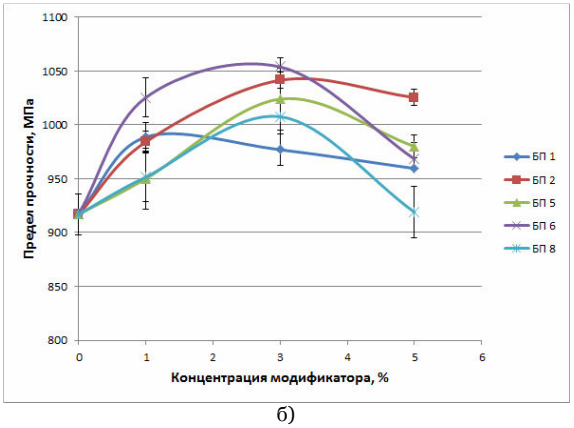
Для этого было получено 27 модифицированных составов связующего с концентрацией полимеров 1, 3, 5% сверх 100 % от массы связующего. За основу было взято эпоксидное связующее горячего отверждения следующего состава: смола ЭД-22 – 56,7%; отвердитель изометилтетрагидрофталевый ангидрид (ИМТГФА) – 42,5%; ускоритель полимеризации УП 606/2 – 0,8%. Полимер-модификатор предварительно растворяли в ацетоне, смешивали с отвердителем ИМТГФА и сушили на роторном испарителе до постоянной массы. Таким образом, получали модифицированный отвердитель, который в дальнейшем вводили в композицию.

Для проведения исследования была разработана лабораторная установка, позволяющая получать образцы однонаправленного стеклопластика размером 210х10х4±0,1 мм, с содержанием связующего 20-22%.

Оценку влияния проводили по изменению предела прочности модельных образцов стеклопластика по ГОСТ 25.604-82 на разрывной машине AGS-X фирмы Shimadzu (Япония). Зависимости предела прочности образцов с добавками полиэфиров и полиметиленэфиров фенолов и борной кислоты представлены на рисунке а) и б) соответственно.



а)



б)

Рисунок. Зависимость предела прочности образцов с добавками полиэфиров (а) и полиметиленэфиров (б) фенолов и борной кислоты.

Как видно из рисунка существенно увеличения прочности не происходит. В случае использования политриэфира бисфенола А, фенола и борной кислоты (№3 таблица) происходит снижение прочности при концентрации от 1 до 3%, при этом дальнейшее увеличение концентрации приводит к снижению времени гелеобразования. Максимальное увеличение прочности по отношению к немодифицированной композиции оказывают добавки в количестве 3% сверх 100% базовой рецептуры. Следует отметить модификатор политриэфир бисфенола А и борной кислоты (16%, №9 таблица), который увеличивает прочность образца стеклопластика на 12% уже при добавке 1 %. На наш взгляд, модифицирующий эффект обусловлен изменением адгезионного взаимодействия на границе раздела фаз «связующее-наполнитель» [5] при этом неорганическая часть молекулы полимера (атома бора) взаимодействует с поверхностью стеклоровинга, а органическая – с компонентами связующего. Как и в случае применения в качестве модификаторов кремнийорганических мономеров [6], при увеличении концентрации усиливается роль модификатора как связующего и прочность снижается.

Проведенные исследования показывают возможность использования полиметилентриэфира резорцина, фенола и борной кислоты (13%,№2 таблица); политриэфира резорцина, фенола и борной кислоты (14%, №4 таблица); полиметилен-*n*-трифенилового эфира фенола и борной кислоты (11%, №5 таблица); полиметилентриэфира бисфенола А и борной кислоты (15%,); полидиэфира бисфенола А и борной кислоты (16%,№7 таблица) в качестве модификаторов эпоксидного связующего ЭДИ.

Следует отметить, что в настоящий момент полиметилен-*n*-трифениловый эфир борной кислоты производства ООО «Боропласт» используется при изготовлении стеклопластиковых опор для высоковольтных ЛЭП фирмой ЗАО «ФЕНИКС-88» (г. Новосибирск) для увеличения устойчивости к УФ-излучению.

1. Ленский М.А. Полиэфиры и полиметиленэфиры борной кислоты – синтез, структура, свойства, применение: автореф. дис. на соискание ученой степени канд. хим. наук: 02.00.06 / Ленский Максим Александрович. – Бийск, 2007. – 20 с.
2. Андрощук А.А. Повышение прочностных характеристик полимерных композиционных материалов модификацией борсодержащими полиэфирами: автореф. дис. на соискание ученой степени канд. техн. наук: 05.17.06 / Андрощук Андрей Алексеевич. – Бийск, 2009. – 23 с.
3. Туисов А.Г. Повышение прочности стеклопластиков конструкционного назначения модификацией эпоксиангидридного связующего добавкой борполимера: автореф. дис. на соискание ученой степени канд. техн. наук: 05.02.01 / Туисов Алексей Генадьевич. – Барнаул, 2009. – 19 с.
4. Чипизубова М.С. Снижение горючести композиционных материалов конструкционного назначения на основе эпоксидного связующего добавками полиметилен-*n*-трифенилового эфира борной кислоты: автореф. дис. на соискание ученой степени канд. техн. наук: 05.02.01 / Чипизубова Марина Сергеевна. – Барнаул, 2008. – 17 с.
5. Андреевская Г.Д., Высокопрочные ориентированные стеклопластики. М.: Наука, 1966. – с. 240
6. Киселев Б.А., Я.Д. Аврасин. Химия и практическое применение кремнийорганических соединений, № 4. Л.: Центральное бюро технической информации, 1958. – с 36.

ВЛИЯНИЕ ИОНИЗИРУЮЩЕГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ПОЛИЭТИЛЕНА РАЗЛИЧНОЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ И НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ ОРГАНИЗАЦИИ

М.А. Щербина, С.Н. Чвалун

Институт синтетических полимерных материалов РАН
ул. Профсоюзная, 70, 170043, Москва, Россия
shcherbina@ispm.ru

Методами рентгеновской дифракции и дифференциальной сканирующей калориметрии изучены структурные превращения, происходящие при воздействии ионизирующей радиации на изотропные и высокоориентированные образцы линейного ПЭ низкой и средней молекулярной массы. Сравнительный анализ структуры образцов позволил локализовать процессы межмолекулярного сшивания и радиационного обрыва цепей, а также показать их влияние на механические и теплофизические свойства полимера.

Исследование действия ионизирующего излучения на структуру и свойства полимеров важно как для выбора оптимальных режимов их радиационной модификации, так и для оценки эксплуатационной стойкости материалов в радиационных полях. Несмотря на многочисленные работы о действии ионизирующего излучения на структуру и свойства полиэтилена (ПЭ) [1-11], результаты отдельных авторов весьма противоречивы. Это связано с тем, что при изучении действия радиации использовали образцы ПЭ с различной надмолекулярной структурой и молекулярными характеристиками. В связи с этим до сих пор один из основных вопросов радиационной химии полимеров - вопрос о локализации процессов сшивания и деструкции при облучении образцов ПЭ, является дискуссионным.

Из большинства работ следует, что под действием радиации в первую очередь изменяется аморфная фаза. Вместе с тем, ориентированные образцы блочного ПЭ различной молекулярной массы (ММ) обладают сложным гетерогенным строением аморфных областей [12-16]. В них наряду с внутрибриллярными аморфными прослойками имеется значительная доля межфибриллярных аморфных областей, разделяющих смежные микрофибриллы, доля которых заметно увеличивается по мере роста ММ [14]. Надмолекулярная структура образцов с невысокой (~ $3 \cdot 10^4$) ММ хорошо описывается моделью гладкой фибриллы с аморфной фазой, полностью сосредоточенной внутри фибриллы между кристаллитами. В высокоориентированном состоянии большинство сегментов в ней находятся в выпрямленном состоянии в транс - конформации и хорошо ориентированы. Плотность этой фазы лишь немного ниже кристаллической. В образцах ПЭ большей ММ наряду с внутрифибриллярными имеются также межфибриллярные аморфные области, характеризующиеся более низкой плотностью, несовершенной ориентацией молекулярных цепей и большим содержанием гош-конформеров. Более того, строение внутрифибриллярных аморфных областей существенно отличается в образцах с различной ММ [13]. Поэтому можно ожидать, что облучение изотропных и ориентированных образцов ПЭ различной ММ будет сопровождаться разными эффектами. Результаты сравнительного исследования действия радиации на изотропные и высокоориентированные образцы линейного ПЭ различной ММ представлены в настоящей работе.

Методами рентгеновской дифракции и дифференциальной сканирующей калориметрии изучены структурные превращения, происходящие при воздействии ионизирующей радиации на изотропные и высокоориентированные образцы линейного ПЭ низкой и средней молекулярной массы (ММ). Обнаружено, что изменение при облучении ряда структурных и физических характеристик отличается для образцов различной ММ и определяется конкурирующими радиационно-химическими процессами сшивания и деструкции цепей. Причиной различного соотношения выходов сшивания и деструкции цепей в ориентированных образцах является разное количество внутри- и межфибриллярных аморфных областей в ПЭ различной ММ. В образцах средней ММ, где существенно больше доля межфибриллярных аморфных прослоек по сравнению с низкомолекулярным ПЭ, определяющим является вклад радиационного сшивания. В образцах низкой ММ, содержащих мало межфибриллярной аморфной фазы, при облучении отчетливо проявляются эффекты, связанные с деструкцией проходных напряженных макромолекул во внутрифибриллярных аморфных областях.

При переходе от блочного изотропного образца к высокоориентированному значительно увеличивается количество

напряженных проходных молекул в аморфной фазе, соответственно увеличивается и выход деструкции [7]. В то же время при ориентации исчезают складчатые ламели и образуются фибриллярные структуры [12, 17], что приводит к уменьшению вероятности образования внутримолекулярных сшивок, характерных для складчатых кристаллов.

В ориентированных образцах полимеров разной ММ наблюдаются различия в надмолекулярной организации. В высокомолекулярном ПЭ заметное количество полимера содержится в виде межфибриллярных аморфных прослоек; в ориентированных образцах низкой ММ доля межфибриллярных областей невелика [14]. Специфической структурой обладают маты монокристаллов ПЭ, состоящие из кристаллических ламелей регулярной складчатой структуры, соединенных небольшим количеством проходных цепей, достаточным, однако, для достижения высоких кратностей вытяжки образцов.

Принципиальное отличие упомянутых структур приводит к различному изменению их свойств в результате облучения. В частности, было установлено [18], что структура, механические и теплофизические свойства облученного полимера существенно зависят от ММ и морфологии исходных образцов. Сравнительное исследование изотропных и высокоориентированных образцов ПЭ показало, что наблюдаемое изменение теплоты плавления является следствием не только радиационных повреждений кристаллитов, возникающих уже при малых дозах, но и разрушения протяженных линейных систем, приводящего к уменьшению теплосодержания аморфных областей [5, 17].

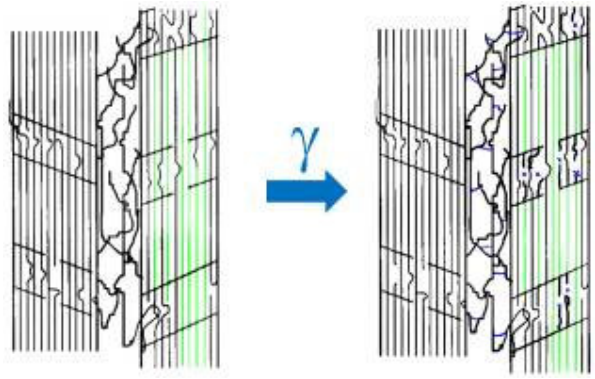


Рисунок. Схема структурных изменений при облучении ориентированных образцов ПЭ.

Существенное понижение температуры плавления ориентированных образцов по мере роста дозы облучения по сравнению с изотропными пленками объясняли уменьшением эффективных размеров кристаллитов и увеличением их свободной поверхностной энергии [7]. Кроме того, радиационно-химические изменения молекулярных цепей ПЭ вызывают изменение приращений энтальпии ΔH и энтропии ΔS при плавлении и соответственно температуры плавления, поскольку температура фазового перехода первого рода $T = \Delta H / \Delta S$.

Как было отмечено в работе [11], по мере роста дозы облучения заметно снижается плотность кристаллической фазы и, следовательно, уменьшается величина $\Delta H_{пл}$, однако эти изменения примерно одинаковы как для изотропных, так и для ориентированных образцов различной ММ. Более сложная ситуация с изменением энтропии при плавлении исходных и облученных образцов. Энтропия расплава облученного полимера понижается вследствие образования сшивок, однако увеличение энтропии при плавлении исходного ориентированного образца значительно превосходит ее приращение при плавлении изотропного полимера. В результате облучения происходит деструкция напряженных проходных цепей, конфигурационная энтропия повышается, в результате резко понижается температура плавления ориентированных образцов. Для уточнения энтропийного вклада в наблюдаемое изменение теплофизических характеристик, особенно с учетом наличия в облученных образцах сшитых и разорванных макромолекул, весьма полезным оказалось проведение калориметрических исследований облученных образцов в растворителе [19].

Было обнаружено понижение температуры плавления, связанное как с уменьшением энтальпии плавления за счет взаимодействия полимера с растворителем, так и с изменением энтропии плавления. Применение растворителя показало принципиальные различия в плавлении изотропных и ориентированных образцов ПЭ с $M_w = 3 \cdot 10^4$. На кривых повторного плавления изотропных образцов в растворителе наблюдали два пика, соответствующие плавлению гель - и золь - фракций облученных образцов. При увеличении дозы облучения пик плавления нерастворимой фракции смещается в область более высокой температуры и увеличивается его площадь. В то же время температуры плавления золь - и гель - фракций облученного ориентированного ПЭ практически не отличались между собой и по мере роста дозы значительно понижались.

Таким образом, Выполненное исследование позволило экспериментально подтвердить, что локализация и эффективность основных радиационно-химических макромолекулярных превращений зависит от распределения напряжения в макромолекулах, которое определяется не только морфологией образца, но и его ММ. Впервые установлено, что в ориентированных образцах равной степени вытяжки, но различной ММ облучение

вызывает различные эффекты, обусловленные принципиальным различием структуры низко- и высокомолекулярных ориентированных образцов. В низкомолекулярных ориентированных образцах определяющим радиационным эффектом является разрыв проходных внутрифибриллярных макромолекул в аморфных областях, что вызывает катастрофическое понижение эффективного продольного размера кристаллитов. В ориентированных образцах высокой ММ, как и в изотропных образцах, решающим является эффект сшивания, проходящий как в аморфных, так и в кристаллических областях полимера.

Различие исходной морфологии изотропных и ориентированных образцов приводит к образованию в них в результате облучения различных сеток. В нерастянутых матах после разрыва напряженных проходных макромолекул, связывающих кристаллические пластины, основным процессом становится внутримолекулярное сшивание в кристаллах вблизи поверхности складок, которое, однако, менее эффективно по сравнению с межмолекулярным сшиванием изотропного блочного ПЭ

1. Ungar G., Keller A. // Polymer. 1980. V.21. №11. P.1273.
2. Ungar G. // J. Mater. Sci. 1981. V.16. №10. P.2635.
3. Zoepel F.J., Marcovic V., Silverman J. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1984. V.22. №9. P.2017.
4. Берштейн В.А., Егоров В.М., Егорова Л.М., Сироткина В.А., Сирота А.Г. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т.28. №9. С.1810.
5. Зубов Ю.А., Тихомиров В.С., Чвалун С.Н., Турецкий А.А., Бакеев Н.Ф.// Высокомолек. соед. А. 1990. Т.32. №6. С.1202.
6. Турецкий А.А., Чвалун С.Н., Зубов Ю.А., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т.32. №12. С.2402.
7. Зубов Ю.А., Селихова В.И., Тихомиров В.С., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. Б. 1991. Т.33. №9. С.687.
8. Qing-Ren Z., Ping-Sheng H., Horri F., Kitamaru R. // J. Mater. Sci. 1996. V.31. №12. P.3129.
9. Failla M.D., Valles E.M., Lyons B.J. // J. Appl. Polym. Sci. 1999. V.71. №9. P.1375.
10. Ikada Y., Nakamura K., Ogata S., Makino K., Tajima K., Endon N., Hayashi T., Fujuta S., Fujisawa A., Masuda S., Oonishi H. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1999. V.37. №2. P.159.
11. Deng M., Shalaby S.W. // J. Appl. Polym. Sci. 1995. V.58. №11. P.2111.
12. Peterlin A. // J. Appl. Phys. 1977. V.48. №10. P.4099.
13. Марихин В.А., Мясникова Л.П., Викторова Н.Л. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т.18. №6. С.1302.
14. Чвалун С.Н., Озерин А.Н., Щирец В.С., Зубов Ю.А., Годовский Ю.К., Бакеев Н.Ф., Баулин А.А., Иванчев С.С. // Высокомолек. соед. Б. 1980. Т.22. №5. С.359.
15. Чвалун С.Н., Озерин А.Н., Зубов Ю.А., Годовский Ю.К., Бакеев Н.Ф., Баулин А.А. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т.23. №6. С.1381.
16. Зубов Ю.А., Чвалун С.Н., Селихова В.И., Константинопольская М.Б., Бакеев Н.Ф. // Журн. физ. химии. 1988. Т.62. №10. С.2815.
17. Зубов Ю.А., Чвалун С.Н., Озерин А.Н., Щирец В.С., Селихова В.И., Чичагов А.В., Аулов В.А., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т.26. №8. С.1766.
18. Селихова В.И., Тихомиров В.С., Щербина М.А., Синевич Е.А., Чвалун С.Н. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т.43. №3. С.434.
19. Селихова В.И., Щербина М.А., Черных А.В., Тихомиров В.С., Чвалун С.Н. // Высокомолек. соед. А. 2002 Т.44. №4. С.605-614.

ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КОМПОНЕНТОВ В ПОЛИЦИАНУРАТ/ПОЛИСТИРОЛЬНЫХ ПОЛУ-ВПС, ПОЛУЧЕННЫХ *IN SITU*

О.Г. Пурикова[1], А.М. Файнлейб[1], О.П. Григорьева[1], D. Grande [2], C. Gaillet[2]

[1]Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины
Харьковское шоссе, 48, 02160, Киев, Украина
purikova@list.ru
[2]Institut de Chimie et des Matériaux Paris-Est
CNRS-Université Paris-Est Créteil Val-de-Marne, Thiais, France

Методами ИК и ^{13}C ЯМР спектроскопии и методом определения содержания гель-фракции было исследована химическая прививка растущей полистирольной цепи к растущей полициануратной сетке во время in situ синтеза полицианурат/полисирольных полуВПС. Высказано предположение, что при высоких температурах и в присутствии катализатора некоторые бифункцианальные молекулы цианового мономера могут участвовать одним концом в процессе полициклотримеризации, образуя ПЦ сетку, другим же концом химически встраиваться в растущую цепь ПС.

Среди широкого круга полимерных пен особый интерес представляет относительно новый класс пеноматериалов, так называемые polymerized High Internal Phase Emulsions (polyHIPEs), отличающиеся от традиционных пен более сложной по организации и упорядоченности пористой структурой с высокой степенью взаимосвязанности пор, их пористость может достигать 99 %, а плотность не превышает 0,1 – 0,3 г/см^3.

Недавно нами впервые были синтезированы полимерные пены polyHIPE на основе полистирол–полициануратных (ПС/ПЦ) *in situ* последовательных взаимопроникающих полимерных сеток (ВПС). Исследование их свойств показало, что даже незначительное содержание ПЦ в составе ВПС приводит к повышению температурных характеристик синтезированных пен. Более того, в работе [1] при анализе образцов полимерных пен polyHIPEs методом термогравиметрического анализа (ТГА) обнаружено, что термодеструкция всех исследуемых образцов ВПС ПС/ПЦ polyHIPEs происходит в одну стадию в той же области температур, которая характерна и для образца сетчатого ПС polyHIPE (260 – 430° С), что присуще поведению индивидуального полимера. Максимум, характерный для термодеструкции ПЦ (415 – 470° С) отсутствует. В то же время, теоретически рассчитанные аддитивные ТГА кривые для образцов пен polyHIPEs при разном соотношении компонентов ВПС показали присутствие второго высокотемпературного максимума, соответствующего потере массы ПЦ компонента, в том случае, если бы ПЦ сетка формировала отдельные микрофазы и отсутствовала химическая связь между ПЦ и ПС. Более того, скорость и степень термодеструкции исследованных в работе [1] образцов выше по сравнению с теоретически рассчитанными значениями. Эти и предыдущие исследования подтолкнули авторов работы к изучению вопроса химического взаимодействия между цианатами и винилсодержащими соединениями. Поиск литературы показал, что ранее данный вопрос не изучался. Поэтому целью данной работы было исследовать возможность химической прививки компонентов в системе сетчатый ПЦ/линейный ПС (т.е. в полу-ВПС), сформированных *in situ*.

Стирол, Ст (Sigma Aldrich) очищали от ингибитора 5%-ым раствором гидроксида натрия (NaOH, Merck) и деонизированной водой с последующей перегонкой под вакуумом. Дициановый эфир бисфенола Е (ДЦБЕ, марки LECy) был предоставлен компанией «LONZA» (Швейцария). Как катализатор полициклотримеризации ДЦБЕ использовали комплекс ацетилацетонат Co (II)/нонилфенол. ИК-спектры регистрировали при помощи ИК-спектрометра с Фурье преобразованием «Tensor 37». Твердофазные спектры ^{13}C ЯМР регистрировали при комнатной температуре на ЯМР-спектрометре Bruker Avance III при ларморовской частоте 100 МГц.

Полу-ВПС сетчатый ПЦ/линейный ПС синтезировали из смеси ДЦБЕ и Ст в присутствии катализатора (ДЦБЕ/стирол = 55/45 % мас.) при динамическом прогреве реакционной смеси от комнатной температуры до 250° С со скоростью нагрева 0,5° С/мин. Известно, что в условиях синтеза ПЦ сетки стирол полимеризуется термически [2] с образованием линейного полистирола (ПС), поэтому образец имеет структуру полу-ВПС. Поскольку линейный полистирол, синтезированный в аналогичных условиях, что и полу-ВПС, растворяется полностью в ацетоне, экстракцию растворимой части образца ПЦ/ПС в аппарате Сокслета проводили в ацетоне, содержание растворимой части в образце составило 5 % мас. Полная экстракция полистирольного компонента из образца полу-

ВПС указывала бы на отсутствие его прививки к ПЦ сетке. Однако соотношение ПЦ и линейного ПС в системе после экстракции составило 58/42 % мас. Методом ИК спектроскопии подтверждено, что проведение экстракции не привело к полному вымыванию полистирола, о чем свидетельствует присутствие двух полос при 756 и 696 см$^{-1}$ (рис.1) средней и сильной интенсивности, соответственно, относящихся к деформационным колебаниям монозамещенного бензола (фенильные фрагменты полистирола). Очевидно, что при нагревании дицианата в присутствии катализатора группа –C≡N раскрывается и три такие группы образуют цианурат ный цикл. Было сделано предположение, что молекула бифункционального ДЦБЕ может одним концом участвовать в образовании цианурат ного цикла, а второй функциональной группой встраиваться в полистирольную цепь. В результате образовавшийся линейный полистирол прививается химически к формирующейся ПЦ сетке.

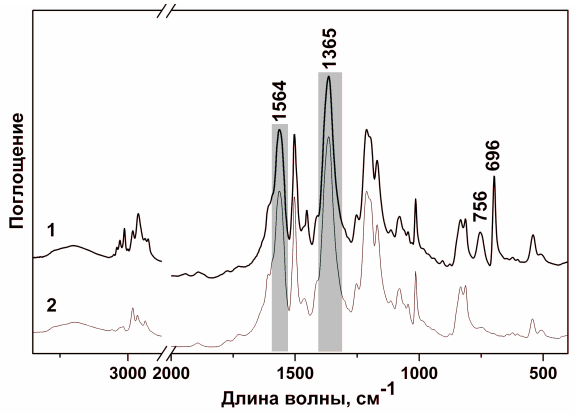


Рисунок 1. ИК спектры образца полу-ВПС ПЦ/ПС (1) и образца индивидуального ПЦ (2).

Известно [3], что полоса 1365 см$^{-1}$ в ИК спектре может относиться ко всем связям –O–C=N– независимо от их положения в структуре сетки (сопряженные –C=N– связи триазинового кольца либо несопряженные –C=N– связи линейных фрагментов). В то же время полоса 1564 см$^{-1}$ относится только к колебаниям триазинового кольца. Если все цианатные группы ДЦБЕ расходуются только на образование цианурат ного цикла, то, как в индивидуальном ПЦ, так и в его смеси с другими материалами соотношение площадей двух пиков S_{1365}/S_{1564} в ИК спектре будет оставаться постоянным. В данной работе были проведены расчеты площадей пиков при 1564 и 1365 см$^{-1}$ для образцов индивидуального ПЦ и полу-ВПС сетчатый ПЦ/линейный ПС после экстракции (рис. 1). Так, для образца индивидуальной полицианурат ной сетки соотношение интенсивностей пиков S_{1365}/S_{1564} составило 1,87. В образце полу-ВПС сетчатый ПЦ/линейный ПС рассчитанное соотношение пиков S_{1365}/S_{1564} равно 2,02 и оно больше, чем для образца индивидуального ПЦ на 8 %. Поскольку интенсивность пика при 1365 см$^{-1}$ меняться не может, это означает, что уменьшилась интенсивность полосы при 1564 см$^{-1}$, характерной исключительно для цианурат ного цикла. Ее уменьшение свидетельствует о снижении количества цианатных групп, которые участвуют в реакции полициклотримеризации, т.е. часть этих групп расходуются на побочные реакции. На рисунке 2 представлена схема формирования гибридной полимерной сетки, в которой фрагменты линейного полистирола встроены химически в ПЦ сетку.

Вышеизложенные результаты, свидетельствующие о формировании гибридной сетки, были подтверждены исследованиями твердофазной ^{13}C ЯМР спектроскопии. Для выделения характеристических сигналов в ^{13}C ЯМР спектрах и исключения сигналов, отвечающих за анизотропные диполярные взаимодействия (обозначены на спектре значком *), были сняты спектры при двух частотах (5 и 6,5 кГц) вращения образца под магическим углом (ВМУ) для всех исследуемых образцов. Также было проведено соотнесение полос спектров индивидуальных компонентов (сетчатого ПЦ и линейного ПС) и спектра образца полу-ВПС ПЦ/ПС после экстракции.

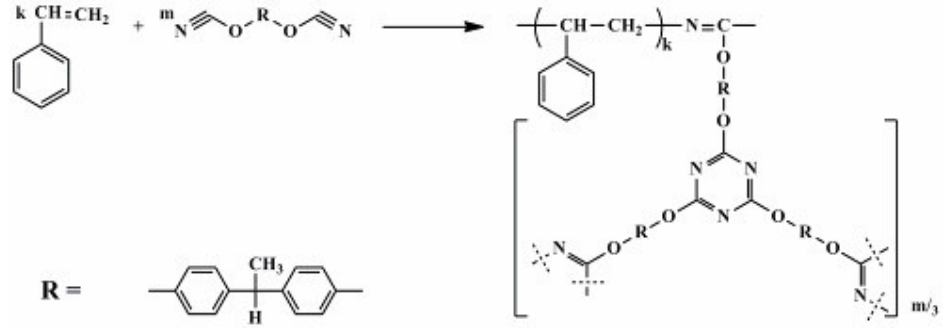


Рисунок 2. Схема побочной реакции взаимодействия между и винильными группами стирола и цианатными группами ДЦБЕ.

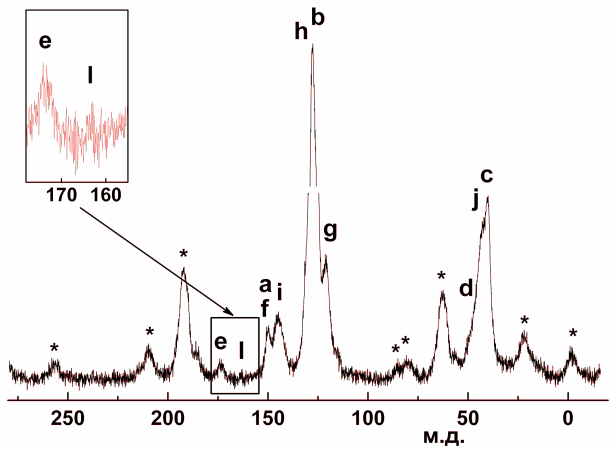
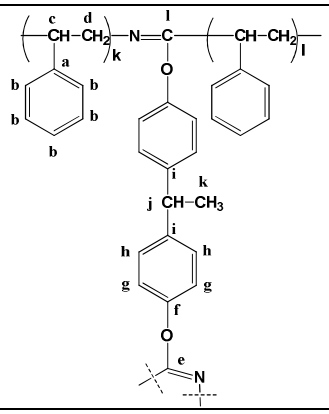


Рисунок 3. Твердофазный спектр ^{13}C ЯМР образца экстрагированного полу-ВПС ПЦ/ПС при частоте ВМУ 6,5 кГц.

Таблица

Отнесение химического сдвига к типу углерода в спектре образца сетчатый ПЦ/линейный ПС

Фрагмент химической структуры сетки	Тип ат.С	Группа	Хим. сдвиг, м.д.
	**e**	**C**=N триазинового кольца	173
	f	**C** фенилена-O-	150
	i	**C** фенилена-CH-	145
	b, h	**C** фенилена	127
	g	**C** фенилена	121
	j	**C**H-CH_3 фрагмента бисфенола	43
	k	CH-**C**H_3 фрагмента бисфенола	23
	c	**C**H-CH_2- фрагмента стирола	40
	d	CH-**C**H_2- фрагмента стирола	50
	l	**C**=N имидоатной группы (—N=C–O—)	163

Таким образом, было найдено, что часть пиков образца ПЦ/ПС (рис. 3) соответствует резонансным сигналам атомов углерода фрагментов стирола (**a**, **b**, **c**, **d**,), часть – фрагментам бисфенола Е (**f, g, h, i, j** и **k**), также зафиксированы сигналы атомов углерода (**e**) триазинового кольца. Кроме ожидаемых химических сдвигов в ^{13}C ЯМР спектре образца полу-ВПС присутствует сигнал **l** при 163 м.д.

Теоретически рассчитанный при помощи программы MestReNova ^{13}C ЯМР спектр образца ПЦ/ПС показал, что сигнал **l** относится к атому углерода имидоатной (—N=C–O—) группы гибридного полимера. Фрагмент структуры гибридной сетки и отнесение химических сдвигов к типу углерода данного фрагмента приведены в таблице. Сигнал при 163 м.д. обладает слабой интенсивностью, что характерно для атомов углерода, связанных с гетероатомами [4].

Таким образом, полученные данные показывают, что при формировании ПЦ сетки в присутствии стирола имеет место побочный процесс – химическое взаимодействие между химически разнородными компонентами реакционной смеси с образованием гибридного полимера.

Авторы выражают искреннюю благодарность Посольству Франции в Украине за частичную финансовую поддержку данной работы (грант № 736787B для Пуриковой О.Г.). Также авторы выражают благодарность Остапюк С.Н. за проведение исследований методом инфракрасной спектроскопии в Центре коллективного пользования научными приборами НАН Украины «Теплофизические исследования и анализ» в ИХВС НАНУ.

1. D. Grande, O. Purikova, O. Grigoryeva, A. Fainleib, A. Bismarck. Facile Route to Polycyanurate-Based Polymerized High Internal Phase Emulsions through the Formation of In-Situ Sequential IPNs. – 2013. – 108. – P. 32 – 33.
2. Энциклопедия полимеров. – Москва: Изд. «Советская энциклопедия» – 1977. – Т. 3. – С. 533, 535.
3. Thermostable Polycyanurates. Synthesis, Modification, Structure and Properties, A. Fainleib, Ed., Nova Science Publisher, New York, 2010.
4. J.P. Hornak. The basics of NMR.– http://www.cis.rit.edu/htbooks/nmr/inside.htm

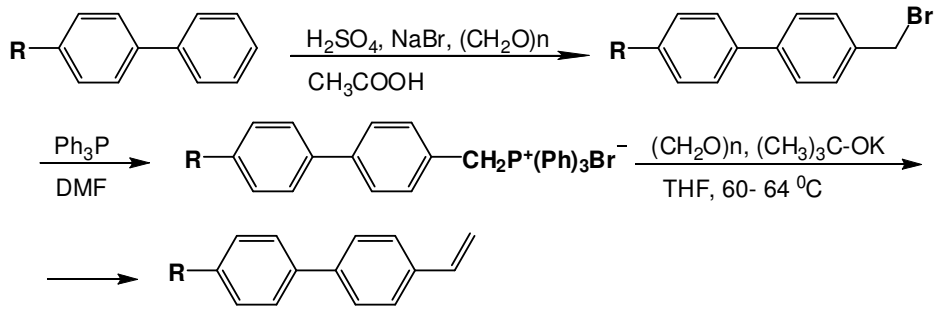
СОПОЛІМЕР СТИРОЛА З 4-ВІНІЛДИФЕНІЛОМ В СЦИНТИЛЯТОРІ ДЛЯ N/Y-ПОДІЛУ

О.С. Вельможна, О.І. Бедрик, В.Д. Тицька, В.М. Переймак, П.М. Жмурін

Інститут сцинтиляційних матеріалів НАН України
пр. Леніна, 60, 61001, Харків, Україна
velmozhnayaa@mail.ru

Одним з основних методів детектування високоенергетичних нейтронів на тлі γ-випромінювання є n/γ-поділ. Традиційно використовувані пластмасові сцинтилятори (ПС) за складом дуже близькі до рідких сцинтиляторів, за винятком того, що рідкий органічний розчинник у ПС замінений полімерною матрицею. Не дивлячись на схожість складів, ПС не виявляє властивостей n/γ-поділу, вирогідно, в наслідок відсутності умов транспорту триплетних збуджених станів. Підвищення концентрації активатора в ПС може привести в остаточному підсумку до утворення структури, в якій молекули активатора будуть зближені достатньо для створення умов транспорту триплетних збуджених станів. Це зробить можливим прояв сповільненої люмінесценції при впливі іонізуючих частинок. Але для прояву такого ефекту активатор повинен володіти дуже доброю розчинністю в полімерній матриці (не менше 20%), що здатне надавати ПС властивості n/γ-поділу. Одним із з'єднань, здатних до прояву властивостей n/γ-поділу, можна розглядати 4-вінілдифеніл. Сполука виступає одночасно і як активатор, добре розчинний в основному мономері, і як сополімер. Не дивлячись на те, що п-вінілдифеніл давно відомий, він як і раніше викликає інтерес у дослідників, тому в літературі є багато публікацій, присвячених синтезу та властивостям цієї сполуки.

Нами розроблено доступний спосіб отримання 4-вінілдифенілу та його 4-алкільних заміщених, який здійснюється за схемою:



де R: -H, $-CH_3$, $-CH(CH_3)_2$, $-C(CH_3)_3$

Получено сополімери стирола з 4-вінілдифенілом з різним співвідношенням мономерів.

Показано, що введення 4-вінілдифеніла в полімерну матрицю до 20 % здійснює покращення властивостей сополимеру (збільшується прозорість та твердість), в той час, як введення незаміщеного дифенілу в полістирол більш ніж 15 % приводить до його міграції із полімерної матриці та погіршує властивості полімеру.

Виміряно показники n/γ-поділу сцинтилляторів на основі сополімерів стирола з різним вміщенням 4-вінілдифеніла.

Показано, що такі композиції можна ефективно використовувати для n/γ-поділу.

ПОЛИМЕРЫ МИКРОБНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ. СИНТЕЗ, СТРУКТУРА, СВОЙСТВА

О.П. Григорьева[1], К.Г. Гусакова[1], О.Н. Старостенко[1], А.В. Тугарова[2], А.М. Файнлейб[1], А.А. Камнев[2]

[1]Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
Харківське шосе, 48, 02160, Київ, Україна
grigoryevaolga@i.ua
[2]Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт биохимии и физиологии растений и микроорганизмов РАН
просп. Энтузиастов, 13, Саратов, 410049, Россия

В работе обобщены научные результаты последних лет, касающиеся биосинтеза полимеров микробного происхождения, исследования их микрофазовой структуры, физико-химических свойств, закономерности получения на их основе полимерных смесей с рядом полимеров природного происхождения. Также представлены собственные результаты авторов (ИК, ЯМР, ДСК, ТГА и др. данные), касающиеся изучения взаимосвязи структура/свойство для поли-3-гидроксобутиратов, полученных биосинтезом в клетках почвенных бактерий Azospirillum brasilense Sp7 под воздействием различного типа стресса (дефицит азота и пр.).

Актуальной проблемой химии высокомолекулярных соединений является разработка подходов и методов синтеза биополимеров растительного или микробного происхождения, которые после окончания срока службы способны к биодеструкции под воздействием микроорганизмов, а также ультрафиолетового излучения и пр., т.е. в естественных природных условиях за короткий срок (~6 месяцев) и без вредных выбросов в атмосферу [1].

Основные преимущества биополимеров в сравнении с традиционными синтетическими пластмассами – возобновляемое природное сырье, высокие биосовместимость и экологичность, особые оптические, мембранные, пьезоэлектрические и прочие физико-химические характеристики, не уступающие традиционным синтетическим полимерам и, что особенно существенно, их биодеградируемость, т.е. отсутствие необходимости специальной утилизации. Так, биополимеры микробного происхождения в окружающей среде сначала гидролизуются до мономеров (в том числе – ферментативно), а затем, утилизируясь различными микроорганизмами, разлагаются до воды и углекислого газа.

В настоящее время спектр биоразлагаемых биопластиков на рынке довольно широк; условно их можно разделить на следующие большие группы: полилактиды (ПЛА), то есть полимеры на основе молочной кислоты, образующейся после молочнокислого брожения сахаристых веществ; полигидроксоалканоаты (ПГА) – продукты поликонденсации гидроксоалкановых кислот, синтезируемые из различного сырья и накапливаемые в клетках различными микроорганизмами (в том числе, например, почвенными бактериями, Рисунок 1); полимеры на основе крахмала; полимеры на основе лигнина, целлюлозы, поливинилового спирта, капролактона и др. [1–5]. Недавно гиганты современной полимерной индустрии, такие как Cargill Dow, BAYER AG, Fardis, BASF, Eastman Chemical, Stalenco, MY Sharp Interpack и др., заявили о возможности массового производства и внедрения в быт экологически безопасных биопластиков, в том числе микробного происхождения.

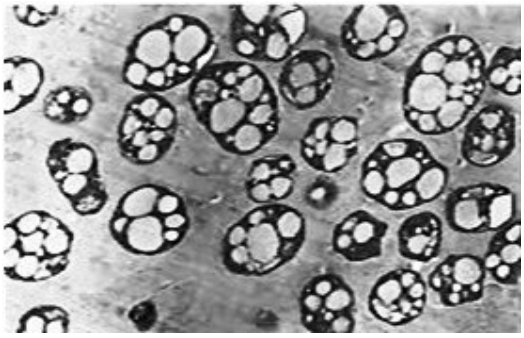


Рисунок 1. Колония почвенных бактерий, синтезирующих биополимер типа ПГА.

Полигидроксоалканоаты - это алифатические полиэфиры, большое семейство биодеградируемых полимеров, синтезируемых многими микроорганизмами (например, *Alcaligenes eutrophus, Azotobacter chroococcum, Ralstonia euthropia, Azospirillum brasilense*) в условиях стресса (как резерв при исчерпании других источников питания) и отдельными растениями (например, зерновыми), которые обладают широким спектром физико-механических свойств, позволяющим производить из них практически все типы полимерных изделий.

Список микроорганизмов, способных синтезировать ПГА с различной эффективностью, насчитывает свыше 300 видов, среди которых – аэробные и анаэробные бактерии, гетеротрофы, хемооргано- и хемотрофы, фототрофные прокариоты,

олиготрофные полипростековые бактерии, архебактерии, анаэробные фототрофные бактерии и другие. В качестве критериев для выбора потенциального продуцента ПГА принято рассматривать следующие показатели: химический состав и выход полимера, тип углеродного субстрата и затраты на его получение, продуктивность процесса и пр.

ПГА применяются для производства биоразлагаемых пластмасс, а в медицине – как биосовместимые материалы (в качестве шовных нитей, протезов кровеносных сосудов, костей и пр.). В настоящее время промышленно производятся ПГА, имеющие такие торговые марки, как Biopol®, Biopol™, Mirel™, TephaFLEX™, DegraPol/btc®, Nodax™, "БИОПЛАС-ТОТАН" и пр.

Однако ПГА имеют некоторые недостатки: 1) высокая стоимость (~50–100 $/кг, однако недавно ряд фирм в США и Японии уже объявили о продаже полимера по цене ~2,5-3,5 $/кг); 2) сложности при переработке из-за высокой степени кристалличности и, соответственно, температуры плавления ($T_{пл}$ ~ 170–180 °C); 3) повышенная хрупкость пленок. На сегодняшний день развитие биотехнологии синтеза ПГА в основном направлено на поиск эффективных штаммов-суперпродуцентов данных биополимеров. Однако существует принципиально новый подход к биотехнологии синтеза ПГА – создание управляемого биосинтеза ПГА с определенными свойствами (этот метод впервые предложен и разрабатывается российскими участниками данной работы) [6–8].

В данной работе обобщены и систематизированы результаты научных исследований последних лет, посвященных методам биосинтеза полимеров микробного происхождения, в том числе ПГА, поли-3-гидроксибутирата (ПГБ), сополимера поли-3-гидроксибутират-3-гидроксивалерат (ПГБ-ГВ) и др., исследованию их микрофазовой структуры и физико-химических свойств, закономерностей получения на их основе полимерных смесей с рядом полимеров природного происхождения.

Представлены также собственные исследования авторов доклада по изучению методами ТГА, ДСК, ЯМР, ИК-Фурье спектроскопии и др., физико-химических свойств ряда ПГБ, полученных в результате биосинтеза в клетках ризобактерии *Azospirillum brasilense* штамма Sp7 под влиянием таких факторов, как дефицит связанного азота (основной стрессовый фактор, индуцирующий биосинтез образца ПГБ-1) и присутствие ионов тяжелых металлов (дополнительный стрессовый фактор, который ускоряет биосинтез образца ПГБ-2 в клетках A. brasilense штамма Sp7). Установлено, что ИК-спектры гомополимерных образцов ПГБ-1 и ПГБ-2 отличаются незначительно (Рисунок 2), что указывает на несущественное влияние данного стресса (Cu^{2+}) на химизм реакции образования ПГБ в клетках бактерий. Однако методом ТГА установлено, что образец ПГБ-2, синтезированный бактериями в условиях дополнительного стресса (в присутствии Cu^{2+}), имеет меньшую термостойкость в сравнении с образцом ПГБ-1, синтезированным бактериями в менее неблагоприятных условиях (дефицит азота в отсутствие Cu^{2+}). Так, образец ПГБ-1 теряет 50% массы при температуре $T_д$ = 290 °C, в то время как образец ПГБ-2 теряет 50% массы уже при температуре $T_д$ = 276 °C. Очевидно, под воздействием дополнительного стресса, вызванного медью (II), в клетках данной бактерии синтезируется определенное количество биополимера со сниженной устойчивостью к термической деструкции.

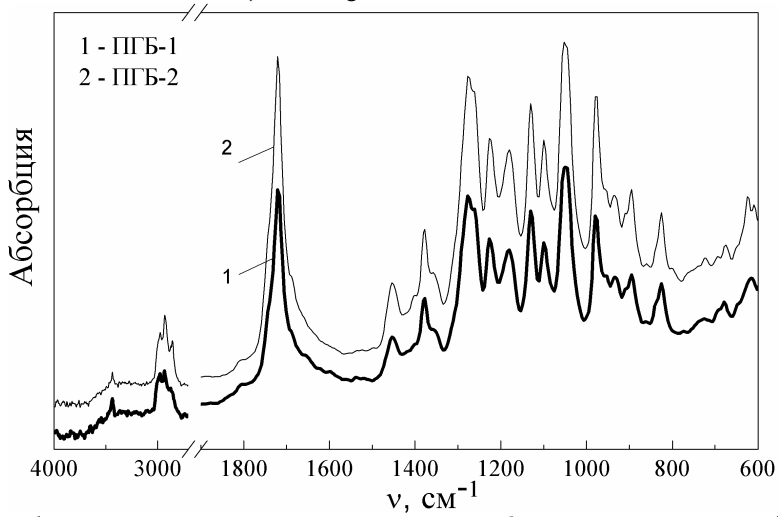


Рисунок 2. ИК-спектры образцов ПГБ-1 и ПГБ-2, экстрагированных хлороформом из клеток почвенной бактерии *Azospirillum brasilense* (штамм Sp7), выращенных в аэробных условиях при 29°C, без аммония как источника азота (образец ПГБ-1), а также в тех же условиях с умеренным дополнительным стрессом, вызванным присутствием меди(II) (добавка $CuSO_4$) в среде культивирования (образец ПГБ-2).

Методом ДСК обнаружено, что образцы ПГБ-1 и ПГБ-2 являются полукристаллическими, о чем свидетельствует присутствие на их ДСК-термограммах как температуры стеклования ($T_{ст}$) аморфной фазы, так и температуры плавления ($T_{пл}$) кристаллитов из кристаллической фазы. Образец ПГБ-1 имеет более высокую $T_{пл}$ и энтальпию плавления ($\Delta H_{пл}$), однако величина температуры стеклования, $T_{ст}$, аморфной фазы у образца ПГБ-1 меньше, чем у образца ПГБ-2. Сделан вывод, что в присутствии Cu^{2+} клетки *A. brasilense* Sp7 синтезируют ПГБ меньшей степени кристалличности (и данное различие, очевидно, сохраняется также после высушивания экстрагированных из клеток биополимеров), т.е. менее упорядоченный по структуре, который быстрее ферментативно гидролизуется. Очевидно, в данных бактериях под действием дополнительного стресса (Cu^{2+}) синтезируется ПГБ с дефектами и (или) разветвлениями в структуре макромолекул, что приводит к снижению его степени кристалличности и, как следствие, более легкой “усваиваемости”. Это может быть одним из способов адаптации бактерий к стрессу.

Изучены процессы биодеструкции ряда промышленных ПГБ-содержащих пленочных материалов в природных климатических условиях Украины и определены закономерности изменения комплекса их физико-химических свойств в процессе биодеструкции под воздействием почвенных бактерий. Получены и исследованы смеси на основе ПГБ и натурального каучука, определено влияние состава на теплофизическкие, вязкоупругие свойства, а также на термостойкость полученных смесей.

Благодарности. Авторы выражают благодарность за частичную финансовую поддержку данной работы в рамках гранта Президента Украины для одаренной молодёжи (расп. № 72/2012-рп) и исследовательского гранта Корпорации "Сибирское здоровье" (Новосибирск, Россия, Конкурс проектов 2012 г.), а также ЦККП НАН Украины в ИХВС НАНУ за проведение ряда ТГА, ДСК, ИК-Фурье-спектроскопических исследований**.**

1. Rehm B.H.A. (Ed.) (2009) Microbial Production of Biopolymers and Polymer Precursors: Applications and Perspectives. Caister Academic Press, Norwich, U.K., 294 pp.
2. Bashan Y., de Bashan L.E. (2010) How the plant growth-promoting bacterium *Azospirilllum* promotes plant growth – a critical assessment. Adv. Agron. 107: 77-136.
3. Bashan Y., Holguin G., de-Bashan L.E. (2004) *Azospirillum*-plant relationships: physiological, molecular, agricultural, and environmental advances (1997–2003). Can. J. Microbiol. 50, 521-577.
4. Kadouri D., Jurkevitch E., Okon Y., Castro-Sowinski S. (2005) Ecological and agricultural significance of bacterial polyhydroxyalkanoates. Crit. Rev. Microbiol. 31, 55-67.
5. Kadouri D., Jurkevitch E., Okon Y. (2003) Involvement of the reserve material poly-β-hydroxybutyrate in *Azospirillum brasilense* stress endurance and root colonization. Appl. Environ. Microbiol. 69, 3244-3250.
6. Kamnev A.A. (2008) FTIR spectroscopic studies of bacterial cellular responses to environmental factors, plant-bacterial interactions and signalling. Spectrosc. Int. J. 22 (2-3), 83-95.
7. Kamnev A.A., Tugarova A.V., Tarantilis P.A., Gardiner P.H.E., Polissiou M.G. (2012) Comparing poly-3-hydroxybutyrate accumulation in *Azospirillum brasilense* strains Sp7 and Sp245: The effects of copper(II). Appl. Soil Ecol. 61, 213-216.
8. Kamnev A.A., Sadovnikova J.N., Tarantilis P.A., Polissiou M.G., Antonyuk L.P. (2008) Responses of *Azospirillum brasilense* to nitrogen deficiency and to wheat lectin: A diffuse reflectance infrared Fourier transform (DRIFT) spectroscopic study. Microb. Ecol. 56, 615-624.

ТЕПЛОФІЗИЧНІ ТА ТЕРМОСТІЙКІ ХАРАКТЕРИСТИКИ НАНОКОМПОЗИТІВ СКЛАДУ: ЕПОКСИДНИЙ ПОЛІМЕР-CdO-ПОЛІАНІЛІН, ОТВЕРДНЕНИХ ЗА УЧАСТЮ ФІЗИЧНИХ ПОЛІВ

В.О. Віленський, Ю.В. Бардадим, В.В. Бойко

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

Методами лазерної гранулометрії та термомеханічного аналізу досліджено нанокомпозити на основі поліепоксиду CdO та поліаніліну в залежності від умов їх тверднення. Показано, що нанокомпозити відрізняються енергетичним порогом початку процесу сегментальної релаксації, енергією активації T_c склування та механічними властивостями.

Останні 15-20 років увагу дослідників привертають фізичні поля (магнітне, електричне, мікрохвильове, ультразвукове і таке інше) для вивчення впливу на структуру, теплофізичні, термомеханічні та інші властивості полімерів та нанокомпозитів (НК). Нанокомпозити, які містять CdO, є новим напрямком матеріалів, що мають поліпшені термомеханічні та теплофізичні характеристики. Структура та властивості таких НК, отверднених під дією постійних магнітного або електричного полів, на сьогодні є мало дослідженими, тому було актуальним дослідити питому теплоємність та термогравіметричні властивості зразків НК, що відрізняються складом та умовами отвердненя.

Нанокомпозити ЕП – 3% CdO та ЕП – 3% (CdO+ПАн) формували на основі епоксидної смоли ЕД-20 (ЕС) ГОСТ 10577-84 (РФ) та отверджувача – триетилентетраміну фірми «Fluka». Як наповнювач ЕП використовували CdO фірми «Merck Chemicals» Гранулометричний склад CdO визначали лазерною гранулометрію, використовуючи прилад «Zetasizer HS 1000» фірми Malvern. Встановлено, що середній розмір частинок CdO становить 190 нм. Поліанілін (ПАн) як наповнювач синтезували за методикою, описаною в роботі [1]. Розміри частинок ПАн визначали скануючою мікроскопією d = 0,4-0,9 мкм. Електропровідність пресованих зразків ПАн становить 10^{-3} См/см.

Змішування епоксидної смоли (ЕС) з наповнювачами виконували відповідно до методики [2]. Зразки отвержували за нормальних умов протягом 24 год. при температурі 293 – 297 К, та в умовах дії постійного магнітного поля (ПМП) $H = 2*10^5$ А/м, або постійного електричного поля (ПЕП) $E=1,5*10^4$ В/м при тих же умовах.

Зразки досліджували методами ДСК та ТГА-ДТГ на приладі Universal V4.7A TA Instruments Q2000, вага зразків m = 5 – 7,5мг, швидкість нагріву зразків становила 20 К/хв., атмосфера середовища – N_2.

Дослідження питомої теплоємності нанокомпозитів, які відрізняються складом та умовами їх отвердненя, показали, що ці чинники впливають не лише на загальну питому теплоємність (C_p) полімерного матеріалу, але й на сегментальну рухливість (T_c) міжвузлових фрагментів ланцюгів зшитого термореактопласту (рис. 1 а – б).

З порівняння термограм зразків ЕП–3% (CdO)-н.у. та ЕП–3% (CdO+ПАн)-н.у. видно, що введення ПАн сприяє зменшенню питомої теплоємності, і відповідно зростанню T_c нанокомпозиту. Це пояснюється зростанням щільності пакуванню макроланцюгів ЕП. Одержані результати корелюються з даними піролітичної мас-спектрометрії.

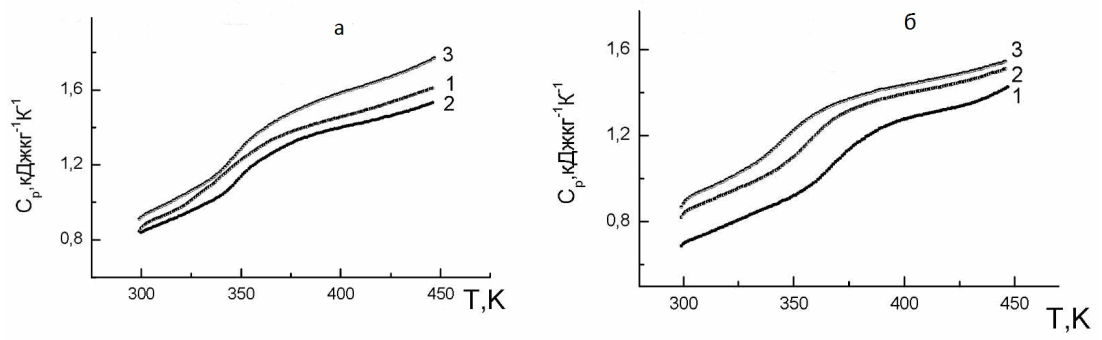


Рисунок 1. Температурна залежність теплоємності нанокомпозитів від складу та умов їх тверднення:); а) ЕП – 3% CdO н.у.(1); ЕП – 3% CdO $_{ПЕП}$ (2); ЕП – 3% CdO $_{ПМП}$ (3); б) ЕП – 3% (CdO + Пан) н.у.(1);ЕП – 3% (CdO + ПАн) $_{ПЕП}$ (2);ЕП – 3% (CdO + ПАн) $_{ПМП}$ (3).

Таблиця 1

Вплив складу та умов твердннення нанокомпозитів на їх теплофізичні характеристики на енергію активації процесу розсклування

Зразки	*Теплофізичні характеристики нанокомпозитів*						
	Склопод. стан		*Високоел. стан*		*Характеристики інтервалів*		
	$Tc_п$,*K*	$Cp_п$, *кДж/кг·К*	$Tc_к$, *K*	$Cp_к$, *кДж/кг·К*	*ΔT*	*ΔCp*	ΔE_a, *кДж·моль⁻¹*
ЕП-3%(CdO) н.у.	319	0.974	363	1.325	44	0.35	7,2
ЕП-3%(CdO) пеп	338	1.024	358	1.211	20	0.187	10,0
	358	1.211	379	1.334	19	0.123	
ЕП-3%(CdO) пмп	335	1.125	357	1.356	18	0.231	8,9
	357	1.356	372	1.458	15	0.102	
ЕП-3%(CdO+ПАн)н.у	352	0.92	397	1.266	45	0.346	8,8
ЕП-3(CdO+ПАн)пеп	340	1.027	376	1.319	36	0.292	8,6
ЕП-%(CdO+ПАн)пмп	331	1.06	366	1.334	35	0.274	7,5

Аналітичне обчислення термограм (рис. 1) показує, що такі характеристики релаксаційних переходів, як інтервал розсклування (ΔT_c) та стрибок теплоємності (ΔC_p) при розсклуванні зразків не змінюються, і це вказує на постійну кількість кінетичних сегментів, що приймають участь у релаксаційному процесі (табл.1). Зміна теплофізичних характеристик полімерної матриці ЕП внаслідок її взаємодії з макромолекулами ПАн відбивається на властивостях нанокомпозитів, сформованих у ПЕП та ПМП (рис.1, табл.1). Під впливом фізичних полів гетерогенність нанокомпозиту ЕП – 3% (CdO) зростає, що проявляється в існуванні двох температур склування. Тобто термодинамічна несумісність ЕП та наповнювача CdO в певній мірі нівелюється особливостями формування нанокомпозиту ЕП–3% $(CdO)_{н.у.}$ Аналіз величин T_c та відповідних C_p, а також величин ΔT та ΔC_p, показує, що не всі міжвузлові сегменти ЕП взаємодіють з фізичними полями (табл.1). Тому було розраховано зміну енергії активації процесу розсклування в дослідних зразках. Рівняння Ареніуса для даного випадку має вигляд [3]

$$\tau = A' \exp\left[\frac{\Delta H_2}{RT}\right],$$

де $A' = (1/A)\exp(-\Delta S_2/R)$, A – константа, ΔS – ентропія, R – універсальна газова константа.

Розраховані значення ΔE_a узгоджуються із зміною гетерогенності середовища кінетичних сегментів ЕП, наслідком чого є зростання енергії активації (табл. 1).

У нанокомпозитах складу ЕП-3% (CdO+ПАн) процес розсклування протікає монотонно, а величина ΔE_a розсклування зменшується відповідно до ефективності фізичних полів. Також під впливом фізичних полів відбувається формування певної структури нанокомпозиту ЕП – 3% CdO, яку можна змінювати введенням компатибілізатора із залученням певного фізичного поля з метою посилення інтенсивності парних взаємодій складових: (ЕП↔CdO), (ЕП↔ПАн) та (ПАн↔CdO) нанокомпозиту.

На рис.2 наведено криві ТГА – ДТГ нанокомпозитів складу ЕП – 3% CdO. Існування дублету максимумів зразка *ЕП* – 3% CdO (T = 573 та 634,5 К), свідчить про наявність двох фаз у поліепоксидній матриці: перехідні шари фази епоксидна матриця з кластером та її частина, де диспергувані окремі частинки CdO. Про існування частини хімічної сітки ЕП, яка в процесі мікрофазового розділення виокремилася, свідчить максимум при T = 760 К. Природу прояву дифузного максимуму в області температур 820-865 К пов'язано з термодеструкцією епоксидної матриці, що сформувалась на частинках дисперсного наповнювача внаслідок особливостей приготування нанокомпозитів.

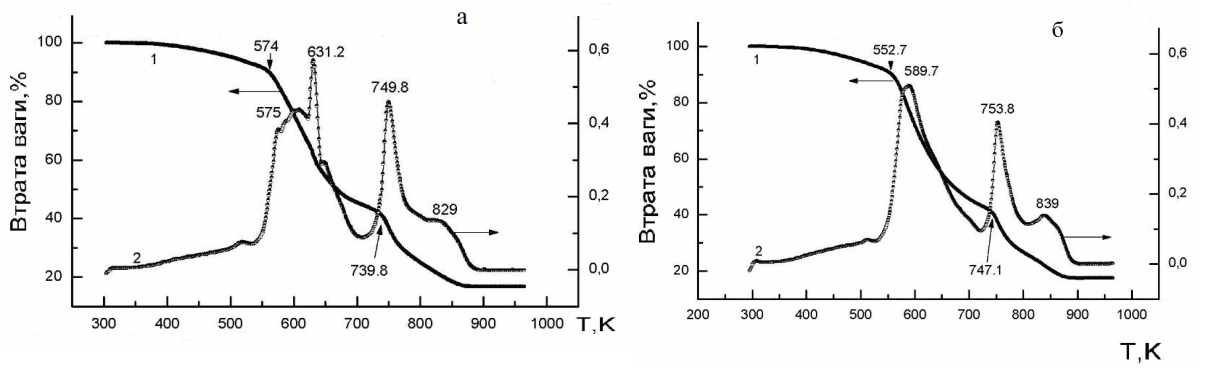


Рисунок 2. Криві ТГА та ДТГ композитів ЕП-3%CdO, сформованих у ПЕП (а), та сформованого у ПМП (б).

Таблиця 2

Вплив складу нанокомпозитів та умов їх тверднення на температуру максимумів термодеструкції та енергій її активації

Зразки	E_a (кДж·моль$^{-1}$) та $T_{мак}$ (К) термодеструкції нанокомпозитів					
	Стадія 1		Стадія 2		Стадія 3	
	E_a	Т,К	E_a	Т,К	E_a	Т,К
ЕП-3%(CdO) н.у.	55.8	573.0	61.9	634.5	267.4	760.0
ЕП-3%(CdO) пеп	84.3	574.0	160.1	631.2	244.8	749.8
ЕП-3%(CdO) пмп	109.9	589.7	162.7	753.8	16.4	839.0
ЕП-3%(CdO+ПАн) н.у.	118.3	582.0	452.0	774.0	–	–
ЕП-3%(CdO+ПАн) пеп	97.6	580.7	274.6	750.3	–	–
ЕП-3%(CdO+ПАн)пмп	115.9	586.2	325.8	765.8	–	–

Особливості механізмів впливу ПМП або ПЕП на формування структури нанокомпозитів добре узгоджуються з виглядом термограм ТГА-ДТГ ЕП – 3% $(CdO)_{ПМП}$ та ЕП – 3% $(CdO)_{ПЕП}$ на рис. 2. Взаємодія зовнішнього магнітного поля тільки з дипольними молекулами зразка ЕП–3% (CdO) обумовлює часткові зміни у його структурі, що підтверджується змінами у формі максимумів термодеструкції. Для зразків ЕП–3% (CdO+ПАн) процес термодеструкції є двостадійним з максимумами при Т = 566 та 774 К. Зміни в процесі термодеструкції, в температурних та енергетичних характеристиках полімерної матриці обумовлені присутністю поліаніліна. ПАн, введений до складу суміші реагентів (ЕП — CdO), під впливом зростаючої густини хімічної сітки нанокомпозиту витісняється у міжфазні шари органо-неорганічної суміші і сприяє їх суміщенню. Необхідно також звернути увагу на вплив складу зразків і умов тверднення на їх термостабільність в інтервалі температур 200 – 1000К, що однозначно пов'язане із змінами в структурі існування дублету максимумів для зразка. Важливою характеристикою вливу умов отвердннення нанокомпозитів на їх термічні характеристики і їх структуру є анергія активації, яка для даного методу дослідження має такий вигляд:

$$\ln(\frac{\beta}{T})\frac{d\alpha}{dT} = \ln A' - \frac{\Delta E_a}{RT}$$

В таблиці 2 наведено обраховані величини енергії активації та температури максимумів відповідних стадій термодеструкції нанокомпозитів.

Порівняння даних про термодеструкцію зразків ЕП–3% $(CdO)_{Н.У}$, ЕП–3% $(CdO)_{ПМП}$ та ЕП–3% $(CdO)_{ПЕП}$ та відповідні енергетичні характеристики максимумів у табл.2 дозволяють зробити висновки, по-перше, існування дублету максимумів на термограмі вихідного зразка з Т = 573 та 634,5К, свідчить про наявність двох фаз у поліепоксидній матриці: перехідні шари ЕП, що контактують кластером з CdO, та її частина, де дисперговані частинки CdO. По-друге, природу дифузного максимуму в області температур 820 – 865 К, ми пов'язуємо з термодеструкцією епоксидної матриці, що сформувалась на частинках дисперсного наповнювача внаслідок особливостей приготування нанокомпозитів (див. експериментальну частину). На підтвердження коректності запропонованої моделі розподілу частинок CdO свідчать зміни у величинах енергії активації (рис.2 та 3).

1. Syohey Tamura, Jpn. Patent 61 – 266435, 1985.
2. Демченко В.Л., Віленський В.О. Вплив постійних електричного і магнітного полів на структуру і термомеханічні властивості композитів на основі епоксидного полімеру і оксиду Fe(III) або Al(III). // Наукові Вісті Національного технічного університету КПІ. – 2009. №2(64). – С.114 – 121.
3. Bover David. An Introduction to Polymer Physics. Chapter 6 "Mechanical properties 1- time-independent elasticity". – Cambridge University Press. – 2002. – P.162 – 166.

СИНТЕЗ, ВЛАСТИВОСТІ ТА ЗАСТОСУВАННЯ БУТАНОЛІЗОВАНИХ ПРОДУКТІВ КОНДЕНСАЦІЇ ДИФЕНІЛОЛПРОПАНУ ТА ФОРМАЛЬДЕГІДУ

Ю.О. Суворова, О.В. Черваков

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»
пр.Гагаріна, 8, м. Дніпропетровськ, 49005, Україна
ochervakov@yandex.ru

Основною метою даної роботи була розробка методів синтезу та модифікації властивостей етерифікованих продуктів конденсації дифенілолпропану та формальдегіду (БДФО), а також створення на їх основі антикорозійних лакофарбових матеріалів, для використання у якості засобу софеізації. Покриття на основі отриманої смоли характеризуються відмінним комплексом фізико-механічних властивостей, гарною адгезією до металів та їх використання дозволяє запобігти утворенню під плівкової корозії металевих поверхонь.

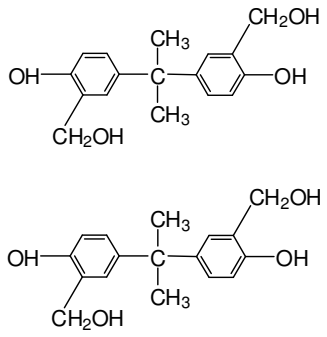
Антикорозійний захист дорогих, відповідальних металевих виробів і конструкцій дозволяє запобігти можливості руйнівного впливу на них навколишнього середовища. При захисті крупно габаритних виробів з металу найбільш технологічним і економічно вигідним є використання лакофарбових матеріалів (ЛФМ), серед яких найбільш розповсюдженими є ЛФМ на основі органорозчинних плівкоутворювачів, зокрема на основі хлорованого полівінілхлориду, полівініліденфториду, поліуретанів та епокси-феноло-формальдегідних похідних та інше. При цьому наряду з використанням різноманітних традиційних грунтівок, лаків, фарб та емалей в останній час розповсюджуються засоби «софеізації» на основі фенольних похідних, які здатні проникати в пори металу, видаляючи вологу і кисень, повністю виключають виникнення корозії під захисним шаром,та створюють стійку і надійну поверхню [1].

Основним недоліком дотепер розроблених ЛФМ є наявність в їх складі органічних розчинників (до ~68%) та інших легколетючих органічних речовин (ЛОР). Їх присутність обумовлює небезпечність роботи як з вихідними ЛФМ, так і експлуатації покриттів на їх основі. Введення Директивою Євросоюзу 2004/42/СЕ обмеження на вміст ЛОР у лакофарбових матеріалах, а також використання дорогих розчинників, призвело до необхідності у розробці в екологічно чистих плівкоутворювачів, які не містять в своєму складі токсичних, або пожежобезпечних розчинників.

Метою даної роботи була розробка методів синтезу бутанолізованих продуктів конденсації дифенілолпропану та формальдегіду та плівкоутворюючих матеріалів на їх основі для антикорозійного захисту.

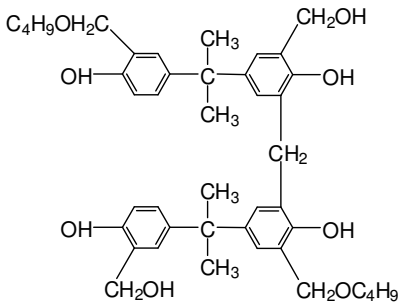
Серед фенольних похідних дифенілолпропан (ДФП) є найбільш екологічно чистий і безпечний, та майже не містить у собі залишків токсичного фенолу. Хімічні властивості ДФП подібні до фенолу, але він є найбільш ефективним антиоксидантом за рахунок наявності в його структурі двох ОН-груп, які здатні взаємодіяти з активними радикалами з утворенням менш активних. У зв'язку з цим продукти конденсації ДФП та альдегідів можуть стати основою для розробки антикорозійних матеріалів.

Для створення антикорозійних ЛФМ нами були проведені дослідження по розробці методів синтезу та модифікації властивостей етерифікованих продуктів конденсації ДФП та формальдегіду. На першому етапі при мольному співвідношенні ДФП та формальдегід 1:3 та температурі 20–30°С з виходом 75% були отримані метилольні похідні ДФП. Згідно даних літератури, до відповідного методу синтезу метилольних похідних, можливо отримати суміш, де переважають ди– та триметилольні похідні ДФП, будова яких була підтверджена даними відповідних ІЧ-спектроскопічних досліджень [2].



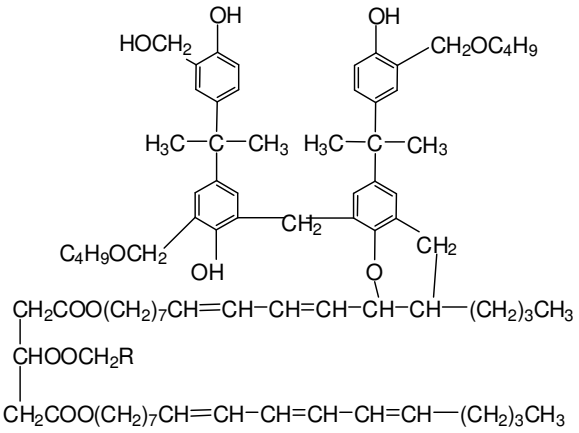
На наступному етапі було проведено реакцію етерифікації отриманих метилольних похідних бутиловим спиртом. Реакція етерифікації протікає в лужному середовищі (pH=8-9) при температурі від 90-120°С. Одночасно наряду етерифікації відбувається і реакція поліконденсації за рахунок взаємодії друг з другом метилольних груп. Про це свідчить підвищення в'язкості реакційної маси під час проведення синтезу. Згідно даних огляду

літератури [3] та проведених ІЧ-спектроскопічних досліджень отримані бутанолізовані похідні дифенілолпропан-формальдегідних олігомерів (БДФО) можуть характеризуватися наступною будовою:



Отримані олігомерні продукти БДФО (розчини в бутанолі із вмістом сухого залишку 59-60%) при кімнатній температурі утворюють прозорі покриття, не розчинні у воді, спиртах та інших органічних розчинниках. Однак суттєвим недоліком таких покриттів є низька еластичність (не менш 4 мм, за ГОСТ 6806-73), що суттєво обмежує область їх використання (див. таблицю).

Наявність в структурі БДФО вільних метилольних груп дає можливість його модифікації. Для цього нами була використана реакція метилольних груп з ненасиченими фрагментами залишків жирних кислот тригліцеридів (жирів рослинного або тваринного походження) з утворенням хроманових кілець, як показано на схемі:



Для модифікації БДФО використовували соняшникову олію (СО) та курячий жир (КЖ). Особливо привабливим є використання курячого жиру, оскільки він є відходом виробництва, являє собою екологічно чистий продукт, що містить у своєму складі аліфатичні фрагменти з переважним вмістом C_{14}-C_{18} ненасичених, мононенасичених та поліненасичених жирних кислот.

Модифікацію БДФО проводили шляхом додавання КЖ та СО у кількості від 0,5 мас.% до 5 мас.% при ретельному перемішуванні і температурі 110-117°С протягом 20-30 хвилин. В результаті такої модифікації отримували прозорі смоли світло-жовтого кольору (розчини в бутиловому спирті), які при кімнатній температурі утворюють безколірні покриття з хорошим комплексом фізико-механічних властивостей, які наведені в таблиці.

Таблиця

Фізико-механічні показники не модифікованих та модифікованих плівкоутворювачів на основі БДФО

№ п/п	Показник	БДФО	БДФО, що містить 2 мас.% СО	БДФО, що містить 5 мас.% КЖ
1	Колір за йодометричною шкалою, мгI_2/100	не ≥5	не ≥5	не ≥5
2	Зовнішній вигляд	Прозора світло-жовта речовина	Прозора світло-жовта речовина	Прозора світло-жовта речовина
3	Умовна в'язкість за віскозиметром типу ВЗ-246 з діаметром сопла 4 мм, при (20±0,5) °С, с	120	94	96
4	Масова частка нелетких речовин	59-60	70	75
5	Час формування покриття, при температурі (20±5)°С, год	17-20	17-20	17-20
6	Еластичність плівки при вигині, не більше, мм	4	1	1
7	Твердість плівки за маятниковим прибором М-3, ум.од.	0,58	0,62	0,57
8	Адгезія плівки, не більше, бали	1	1	1
9	Чистота	Чистий, без механічних включень	Чистий, без механічних включень	Чистий, без механічних включень
10	Розчинність	В спиртах, толуолі, ксилолі	В спиртах, толуолі, ксилолі	В спиртах, толуолі, ксилолі
11	Антикорозійний захист	Стійка до підплівкової корозії	Стійка до підплівкової корозії	Стійка до підплівкової корозії

Використання як КЖ так і СО як модифікатора дозволяє збільшити еластичність плівки покриття до 1 мм та збільшити сухий залишок плівкоутворювачів до 70-75%.

Антикорозійна стійкість покриттів на основі отриманих смол була оцінена за ГОСТом 9.908-85 «Методи визначення показників корозійної стійкості». При цьому було встановлено, що синтезовані олігомери можуть бути використані як для отримання антикорозійного ґрунтовного шару або як самостійний лакофарбовий матеріал для захисту металевих виробів.

1. Каверинский, В. С. Лакокрасочные материалы и их применение [Текст] / В.С. Каверинский // Антикоррозионные ЛКМ. – 2012. № 3. – С. 28-31.
2. Кухарский, М.В. Лабораторные работы по химии и технологии полимерных материалов [Текст] / М.В. Кухарский, Я.Н. Линдеман, Я.К. Мальчевский, Т. Рабек. – М.: Химия, 1965. – 268 с.
3. Верховская, З.Н. Дифенилолпропан [Текст] / З.Н. Верховская, И.В. Калечица. – М.: Химия, 1971. – 196 с.

СТРУКТУРНАЯ МОДИФИКАЦИЯ КРИСТАЛЛИЗУЮЩИХСЯ ПОЛИМЕРОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДОВ ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ

В.А. Белошенко, А.В. Возняк, Ю.В. Возняк

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины
ул. Р. Люксембург, 72, 83114, Донецк, Украина
woznyak@mail.ru

Одним из способов структурной модификации кристаллизующихся полимеров с целью улучшения их физико-механических характеристик является формирование у них ориентационного порядка. Для создания ориентированной структуры используются вытяжка, прокатка, волочение, прямая плунжерная и гидростатическая экструзия. Такая обработка сопровождается появлением анизотропии свойств. Наличие которой в ряде случаев ограничивает область применения ориентированных полимеров.

В последние годы активный интерес проявляется к методам твердофазной ориентации, основанным на использовании интенсивной пластической деформации (ИПД), осуществляемой простым сдвигом. Исследования, выполненные в научных центрах США, Японии, Австралии, Китая, Франции показали перспективность указанных методов для улучшения комплекса физико-механических свойств полимерных материалов. В частности, у кристаллизующихся полимеров ИПД приводит к повышению жесткости и прочности при сохранении на высоком уровне пластичности. При этом, в отличие от традиционных методов экструзии, в случае ИПД появляется возможность осуществлять управляемую молекулярную ориентацию при сохранении размеров исходной заготовки. Наиболее широко применяемым методом ИПД является равноканальная угловая экструзия (РКУЭ). В Донецком физико-техническом институте имени А.А. Галкина НАН Украины разработан модифицированный вариант РКУЭ – равноканальная многоугловая экструзия (РКМУЭ). Ее отличием от РКУЭ является наличие в одном устройстве нескольких зон сдвиговой деформации, что позволяет решать проблему накопления больших пластических деформаций за один цикл процесса и одновременно обеспечивать высокую однородность распределения деформации по сечениям заготовки. Кроме того, РКМУЭ обеспечивает в объемных полимерных образцах управляемую биаксиальную молекулярную ориентацию, что невозможно достичь другими способами твердофазной обработки.

В настоящей работе на примере политетрафторэтилена, полиэтилентерефталата, полиоксиметилена, полиамида-6, полиэтилена высокой плотности, полипропилена изучено влияние маршрута деформирования и технологических параметров РКМУЭ на структуру и свойства кристаллизующихся полимеров. Показано, что РКМУЭ позволяет формировать в полимерах уникальный комплекс механических свойств: сочетание высокой пластичности и прочности при низкой анизотропии последней. В частности, микротвердость, модуль упругости и предел прочности увеличиваются в 1,5-5,0 раз в зависимости от типа полимера. При этом деформация разрушения уменьшается незначительно, а в случае полиэтилен-терефталата наблюдается ее рост по сравнению с недеформированным полимером. РКМУЭ повышает плотность и температуру плавления полимеров. Величина достигаемых эффектов зависит от накопленной деформации и выбранного маршрута деформирования и определяется степенью однородности и фрагментации элементов надмолекулярной структуры полимера, распределением ориентированных фибрилл по преимущественным направлениям ориентации, степенью кристалличности и дефектности экструдатов. Для исследуемых полимеров выявлена возможность реализации «биаксиального инварного эффекта» в прутковых изделиях, когда в широком интервале температур наблюдаются низкие значения эффективного температурного коэффициента линейного расширения (α=-(5–6)·10^{-6}, К$^{-1}$) вдоль преимущественных направлений ориентации полимерных цепей кристаллической фазы.

ОДЕРЖАННЯ, СТРУКТУРА І ВЛАСТИВОСТІ ЕПОКСИДНО-ПОЛІСИЛОКСАНОВИХ КОМПОЗИТІВ КАТІОННОЇ ПОЛІМЕРИЗАЦІЇ

Н.Г. Леонова[1], В.М. Михальчук[1], Р.І. Лига[1], О.О. Бровко[2], Є.П. Мамуня[2], М.В. Юрженко[2]

[1]Донецький національний університет
вул. Університетська, 24, 83001, Донецьк
natalka_leonova@mail.ru
[2]Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
Харківське шосе, 48, 02160, Київ, Україна

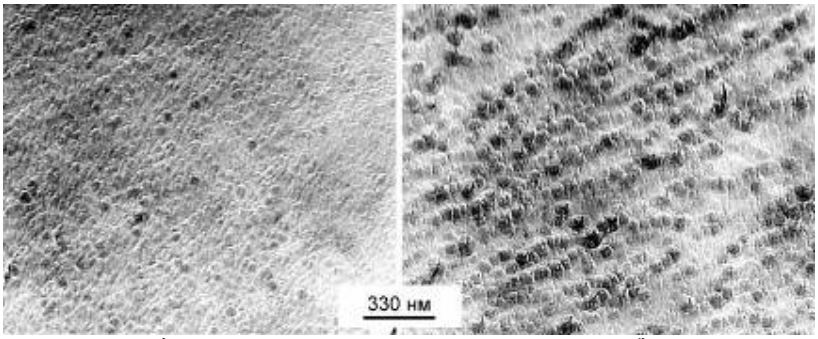
Досліджено вплив нанорозмірного наповнювача на структуру, теплофізичні, динамічні механічні та експлуатаційні властивості епоксидно-полісилоксанових систем катіонної полімеризації. Встановлено, що в композитах проявляється ефект малих добавок: при концентрації SiO_2 0,5-1,5 мас % підвищується модуль високоеластичності та концентрація міжвузлових ланцюгів при одночасному зниженні температури склування. Підвищення концентрації полісилоксанових частинок в композитах до 2 – 3,0 мас % супроводжується порушенням топологічної структури епоксидного полімеру, що приводить до збільшення молекулярної маси міжвузлових фрагментів полімерної сітки. Досліджувані композити характеризуються високою ефективністю антикорозійного захисту (більше 99%).

В останні десятиліття одним з перспективних напрямків науки є створення нанонаповнених полімерів, що забезпечує модифікацію структури органічної матриці при невисокій кількості наповнювача. Комбінування властивостей обох фаз в таких системах забезпечує створення композитів з підвищеною термічною стабільністю, теплостійкістю, адгезійною міцністю, стійкістю до корозії і дії агресивних середовищ. Особливу увагу дослідників привертають матеріали на основі епоксидних смол. Формування наповнювача в таких системах може відбуватися за золь-гель технологією, що дозволяє отримувати матеріали високого ступеня однорідності.

Метою даної роботи було одержання однорідних прозорих епоксидно-полісилоксанових композитів катіонної полімеризації гарячим твердненням і визначення модифікувального впливу частинок нанонаповнювача, сформованого *in situ*, на епоксидну матрицю, зокрема на її структуру, теплофізичні, динамічні механічні та експлуатаційні властивості.

Досліджувані композити отримували двома способами. За першим формування золю проходило у присутності епоксидної складової, тобто одночасно змішували тетраетоксисилан, 0,1 н водний розчин нітратної кислоти, ацетон та епоксидну смолу. При отриманні композитів у другий спосіб спочатку формували золь полісилоксанових частинок: одночасно змішували ТЕОС, 0,1 н водний розчин нітратної кислоти і ацетон, а епоксидний олігомер додавали й змішували зі сформованим золем безпосередньо перед вакуумуванням системи. Золь витримували 1 добу при кімнатній температурі для протікання процесів гідролітичної поліконденсації тетраетоксисилану. Після чого для видалення летких компонентів реакційну суміш вакуумували при залишковому тискові 0,5 кПа та при 20°С протягом доби. Каталізатор катіонної полімеризації – комплекс трифториду Бору з бензиламіном (УП 605/3р) додавали після вакуумування у кількості 5 % відносно маси епоксидної смоли. Зразки композитів завтовшки 200±10 мкм формували між скляними пластинами, вкритими антиадгезивом на основі диметилдихлорсилану. Отвердження проводили за ступінчастим режимом, витримуючи зразки по дві години при 100, 120, 140, 160°С.

Отримані епоксидно-полісилоксанові композити є оптично прозорими (коефіцієнт світлопропускання T_{540} зразків товщиною 200 мкм становить 98-93 %). Підвищення концентрації полісилоксанових частинок (ПСЧ) призводить до збільшення виходу золь-фракції в середовищі органічного розчинника (від 2,4 % до 6,5 %). Диференційним термомеханічним методом встановлено, що ненаповнений епоксидний композит має дві температури склування (46 і 85°С). Це вказує на наявність мікроглобулярної структури досліджуваного полімеру. Введення в системи 0,5 мас % SiO_2 в разі формування золю ПСЧ за відсутності епоксидної смоли приводить до зсуву температурного переходу з 85 до 74°С і появі плеча при 63°С на кривій ДТМА. У композиті з вмістом 1 мас % SiO_2 це плече розвивається в пік з температурою 60°С, а високотемпературний пік зсувається до 69°С, при цьому низькотемпературний максимум (T=43°С) не зміщується. Поява додаткової температури склування в композитах свідчить про те, що вже при концентрації наповнювача 0,5 мас % формуються структурні утворення, що мають підвищену молекулярну рухливість сегментів, з меншою температурою склування, ніж у



а) б)

Рисунок 1. Мікрофотографії полімерних зразків а) – немодифікованого полімеру та б) – композиту з вмістом SiO_2 1 мас %. Збільшення 30000 разів.

немодифікованого полімеру. Враховуючи незавершеність гідролітичної поліконденсації ТЕОС при кислотному каталізі, можна припустити, що між полісилоксановими частинками та полімерною матицею утворюються перехідні шари, подібні до взаємопроникних полімерних сіток, наявність яких приводить до зсуву температур склування і високоеластичності в область низьких температур.

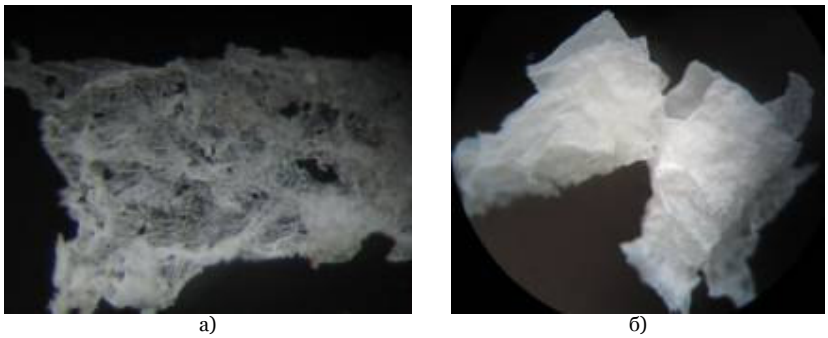
Для підтвердження неоднорідності структури досліджуваних полімерів і композитів було використано трансмісійну електронну мікроскопію (ТЕМ). На мікрофотографіях ТЕМ зразків, одержаних при збільшенні в 30000 разів (рис. 1), видно, що структура немодифікованого епоксидного полімеру й композиту має мікроглобулярну структуру. Полімерна матриця складається з глобул та їх агрегатів розміром від 15 нм до 20 нм, випадковим чином розподілених в об'ємі зразка. Введення в епоксидну матрицю 1 мас % полісилоксанової складової приводить до збільшення розмірів агрегатів до 50 - 65 нм, які утворюють достатньо чітко виражені впорядковані структури у вигляді коротких ланцюгів (рис. 1б).

В'язкопружні властивості досліджуваних епоксидно-полісилоксанових композитів катіонної полімеризації були вивчені методом динамічного механічного аналізу. На температурних залежностях модуля втрат полімерів спостерігається один пік, що відповідає α-релаксаційному переходу (для немодифікованого полімеру він складає 115°С). Введення зростаючої кількості полісилоксанової складової приводить до зсуву положення максимуму в область низьких температур (при вмісті SiO_2 3 мас % температура максимуму знижується на 45°С).

На температурних залежностях модуля втрат спостерігається додатковий релаксаційний перехід, що проявляється у вигляді плеча на висхідному крилі піка. Цей перехід свідчить про наявність в полімері мікрообластей з підвищеною молекулярною рухливістю, зумовленою, мікроглобулярною структурою епоксидних полімерів, що підтверджується даними трансмісійної електронної мікроскопії. При введенні 0,5 – 3 мас % полісилоксанової складової в системи відбувається зростання модуля механічних втрат і зсув температури максимуму в низькотемпературну область на 48 – 53°С.

Як для систем, отриманих при формуванні золю ПСЧ в присутності епоксидної смоли, так і для систем, в яких золь ПСЧ сформований за відсутності епоксидної смоли, з підвищенням концентрації ПСЧ від 0,5 до 3 мас % значення модуля пружності підвищуються від 2000 до 2500 МПа, що обумовлено армуючим внеском просторової сітки, утвореної полісилоксановими частинками. Формування в полімерній матриці розгалуженої сітки з полісилоксанових частинок підтверджується утворенням пластинок аерогелю SiO_2 після деструкційного видалення з композитних зразків епоксидної складової під час їх нагрівання до 850°С зі швидкістю $10°С \cdot хв^{-1}$ в середовищі кисню повітря. Як видно з мікрофотографій, наведених на рисунку 2, починаючи з концентрації ПСЧ в композитах 1 мас %, пластики аерогелю зберігають розміри і форму дещо деформованих вихідних зразків: пластинок з приблизним розміром 2×2×0,2 мм, одержаних нарізанням композитних плівок. Їх маса дорівнює теоретичній масі полісилоксанового наповнювача в перерахунку на SiO_2.

При аналізі температурних залежностей динамічного модуля пружності можна побачити, що його значення в області плато високоеластичності знижуються при введенні в систему 2,5 – 3 мас % наповнювача. При цьому спостерігається зменшення концентрації міжвузлових ланцюгів і підвищення їхньої молекулярної маси, що добре узгоджується зі зменшенням температури склування. Проте, в області малих добавок (концентрація ПСЧ 0,5 – 2 мас %) навпаки відбувається зменшення молекулярної маси міжвузлового сегмента сітки і підвищення концентрації міжвузлових ланцюгів.



а) б)

Рисунок 2. Пластинки полісилоксанового аерогелю після термоокисного розкладання органічної частини епоксидно-полісилоксанових композитів катіонної полімеризації. Вміст SiO_2: а) 1 мас %; б) 1,5 мас %.

В цілому, істотної зміни динамічних механічних властивостей досліджуваних епоксидно-полісилоксанових композитів катіонної полімеризації при різному способі формування золів полісилоксанових частинок не виявлено.

Методом дериватографії визначено, що термічна і термоокисна деструкція немодифікованого полімеру, отриманого катіонною полімеризацією епоксидної смоли EPONEX 1510 в присутності комплексу трифториду Бора з бензиламіном, відбувається в декілька стадій: на початковому етапі (при 110-130°С) починається незначна втрата маси, яка пов'язана з випаровуванням низькомолекулярних речовин або сорбованої з повітря вологи. Основна стадія деструкції епоксидного полімеру починається при температурі понад 200°С, і на кривих швидкості втрати маси (*DTG*) проявляється у вигляді чіткого піку, а температури 5 і 10%-вої втрати маси становлять 250 і 270°С. В інтервалі температур 420-850°С з невеликою і практично сталою швидкістю втрати маси протікає третя стадія деструкції, що відповідає «вигорянню» коксового залишку. Введення 0,5-1,5 мас % полісилоксанової складової приводить до зсуву температур 5 і 10 %-вої втрати маси на 5-10°С в бік більш високих температур (для обох систем). Наявність ПСЧ в складі епоксидного полімеру впливає незначною мірою на параметри термостабільності внаслідок накладання окиснювальних стадій деструкції (окиснення золь-фракції і фрагментів полімерної сітки) на максимум піролітичного розкладу.

Газоволюмометричним методом встановлено, що окиснення епоксидного полімеру, отвердженого комплексом трифториду Бора з бензиламіном, при температурі 180°С в середовищі чистого кисню проходить з відносно високою швидкістю. Введення малої кількості полісилоксанової складової в системи (0,5-1,5 мас%) як у випадку формування золю ПСЧ за відсутності епоксидної смоли, так і у присутності приводить до зменшення максимальної швидкості окиснення (від $5{,}8 \cdot 10^{-4}$ до $5{,}5 \cdot 10^{-4}$ моль·(кг·сек)$^{-1}$), а подальше підвищення вмісту SiO_2 (від 2 до 3 мас %) призводить до її збільшення внаслідок утворення більш дефектної структури епоксидно-полісилоксанових композитів.

Формування епоксидно-полісилоксанових покриттів на металевих сплавах приводить до утворення ковалентних Si–O–Al зв'язків на міжфазній поверхні покриття/субстрат, що суттєво підвищує адгезійну міцність, опір до дряпання, опір до стирання і корозійну стійкість. Раніше методом ґратчастих надрізів нами була оцінена адгезія до поверхні алюмінієвого сплаву Д-16 подібних немодифікованого полімеру і епоксидно-полісилоксанових композитів катіонної полімеризації холодного тверднення. Показано, що вже при введенні 1 мас % SiO_2 спостерігається підвищення адгезії (від 3 до 1 бала). Подальше підвищення вмісту ПСЧ не змінювало її значення. Всі досліджувані покриття характеризуються максимальною міцністю при ударі (50 кгс·см). Після випробування на покритих композитами пластинках сплаву Д-16 не було виявлено механічних пошкоджень, тріщин і зминання, а ефективність антикорозійного захисту для пластин, покритих композитами становить 36,9-74,9%.

Потенціодинамічним методом визначено, що ефективність антикорозійного захисту для пластин, покритих епоксидно-полісилоксановими покриттями гарячого тверднення, складає 98,4-99,9 %.

Таким чином, в епоксидно-полісилоксанових композитах катіонної полімеризації спостерігається два протилежні прояви модифікувального впливу нанонапонювача на структуру і властивості полімерів. З одного боку, відбувається порушення регулярності топологічної структури епоксидної матриці внаслідок утворення перехідного шару між поверхнею полісилоксанових частинок та епоксидною матрицею, що приводить до підвищення молекулярної рухливості ланцюгів полімерів, зниження температури склування і погіршення експлуатаційних характеристик. З

іншого боку, при концентрації SiO_2 0,5 – 1,5 мас % проявляється армувальний вплив ПСЧ на полімер. При такому вмісті наповнювача в композитах підвищується модуль високоеластичності і модуль пружності, зменшуються значення ефективної молекулярної маси міжвузлового сегмента при одночасному зниженні температури склування. При такому вмісті наповнювача в композитах спостерігається підвищення адгезійних, фізико-механічних і захисних властивостей. Отримані композити характеризуються високою ефективністю антикорозійного захисту (більше 99%).

САМООРГАНИЗУЮЩИЕСЯ МАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ БЕНЗОЛСУЛЬФОНОВОЙ КИСЛОТЫ С НЕПРЕДЕЛЬНЫМИ АЛИФАТИЧЕСКИМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ, ФОРМИРУЮЩИЕ ИОННЫЕ КАНАЛЫ

М.А. Щербина[1], А.В. Бакиров[1], U. Beginn[2], С.Н. Чвалун[1]

[1]Институт синтетических полимерных материалов РАН
ул. Профсоюзная, 70, 170043, Москва, Россия
shcherbina@ispm.ru
[2]Organic Materials Chemistry, Institute for Chemistry
University Osnabrück, Barbarastr. 7, D-49069 Osnabrück, Germany

Методами рентгеновской дифракции и ДСК исследовано фазовое поведение 2,3,4-три-(11'-метакрилоилундецил-1'-окси) бензолсульфоната натрия. В исходных образцах наблюдается упорядоченная колончатая фаза, которая при нагревании переходит в неупорядоченную колончатую фазу. Самосборка мезогенных групп в упорядоченной колончатой фазе приводит к формированию упорядоченных ионных каналов, что открывает перспективы использования материала для создания ион-селективных мембран. Под действием излучения происходит сшивание молекул по метакрилоильным группам и формирование непрерывной полимерной матрицы.

Современные достижения супрамолекулярной химии, развитие методов манипулирования веществом на нанометровом уровне привели к созданию качественно новых, “умных” материалов, чувствительных к различным внешним стимулам: температура, давление, электрическое или магнитное поле, химический состав окружающей среды и т.д. Один из основных методов получения таких материалов заключается в использовании процессов самосборки и самоорганизации структурных элементов, то есть спонтанного формирования функциональных надмолекулярных структур за счет слабых нековалентных взаимодействий, таких как ван-дер-ваальсовы и электростатические силы, водородные связи и т.п.

Принцип самоорганизации лежит в основе ранообразных процессов, протекающих в живой природе: образования вирусов, микротрубок, формирования мембранных каналов клеток и т.п. Для моделирования подобных структур был синтезирован целый ряд различных соединений, способных к образованию супрамолекулярных агрегатов типа ключ-замок [1,2], сферических или колончатых мицелл [3,4], супрамолекулярных полимеров [5,6]. Оказалось, что многообразие форм надмолекулярных объектов определяется, прежде всего, формой элементарной единицы. Так, конические дендроны организуются в надмолекулярные шары, а секторообразные образуют протяженные цилиндрические структуры, интересные с точки дизайна молекулярных трубок, селективных транспортных или фотонных каналов.

Биологические мембраны, служащие барьером между клеткой и окружающей средой, содержат высокоселективные каналы, составленные из специализированных самоорганизующихся протеинов. Через эти каналы клетка осуществляет обмен веществ с межклеточной жидкостью. Создание искусственных функциональных мембран, способных осуществлять селективный, контролируемый транспорт соединений, является одним из наиболее перспективных и многообещающих направлений современного материаловедения, способным принести революционные изменения в лабораторную прктику и химическую и фармакологическую промышленность за счет вытеснения энерго- и трудоемких методов очистки изотермическим фильтрованием через мембрану. Более того, наличие в распоряжении исследователей высокоселективных мембран может значительно облегчить создание широкого спектра приборов в области медицинского и экологического мониторинга [7,8].

Известный пример искусственных мембран – перфторированные иономерные мембраны (Nafion®). Они химически инертны, обладают хорошими механическими свойствами, проницаемы для катионов и непроницаемы для анионов. Более того, мембраны Nafion обладают высокой селективностью при разделении катионов: чем большей гидрофобностью обладает катион, тем ниже его подвижность через мембрану [9]. Перфторированные иономерные системы обладают, однако, и рядом важных недостатков, например, невозможностью произвольно увеличивать содержание кластеров, поскольку иономеры становятся растворимыми при увеличении доли сульфонатов в растворе. Жидкокристаллические термотропные соединения, обладающие секторообразными молекулами, представляют собой серьезную альтернативу перфторированным иономерам, в том числе засчет возможности сравнительно легко

ориентировать образцы, создавая высокоупорядоченные системы каналов.

В настоящей работе изучено фазовое поведение дендронов на основе бензолсульфоновой кислоты, способных к формированию протяженных супрамолекулярных колончатых структур за счет ионных взаимодействий [10,11]. Анализ структуры цилиндров колончатой фазы проводили с помощью разработанной методики – восстановления карт распределения электронной плотности (РЭП) из соотношения интенсивности малоугловых рефлексов.

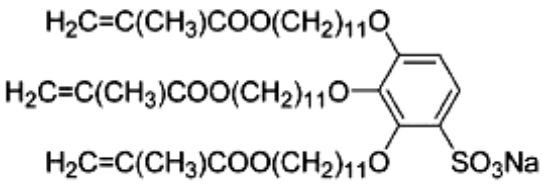


Рисунок 1. Химическая структура 2,3,4-три-(11'-метакрилоилундецил-1'-окси) бензолсульфоната натрия.

Анализ рентгеновского рассеяния в больших и малых углах показал, что при комнатной температуре в образцах 2,3,4-три-(11'-метакрилоилундецил-1'-окси) бензолсульфоната натрия наблюдается упорядоченная колончатая гексагональная фаза (ГФ) с диаметром цилиндров D = 3.80 ± 0.01 нм, характеризующаяся тремя малоугловыми рефлексами 10, 11 и 20 (соотношение квадратов межплоскостных расстояний $d_1^2 : d_2^2 : d_3^2 = 1 : 3 : 4$), и большеугловым рефлексом (d = 0.66 нм), указывающим на наличие порядка в супрамолекулярных цилиндрах. Размер областей когерентного рассеяния, оцененный из интегральной полуширины рефлексов 10 и 20, составил 64.4 нм, а параметр паракристаллических нарушений – 2.5 %.

Нагревание материала сопровождается сдвигом малоугловых рефлексов в большие углы, соответствующим уменьшению параметра двумерной гексагональной решетки. Диаметр колонны уменьшается, вероятно, засчет увеличения подвижности алифатических окончаний и накопления в них гош-конформеров, и при 53°C составляет 3.65 ± 0.01 нм. Этой температуре соответствует мезоморфный переход с теплотой ΔH = 1.2 кДж/моль. Исчезновение большеуглового рефлекса и данные поляризационной оптической микроскопии [11] позволяют однозначно утверждать, что наблюдаемый переход 2,3,4-три-(11'-метакрилоилундецил-1'-окси)бензолсульфонате натрия связан с потерей порядка внутри колонн и образованием неупорядоченной колончатой гексагональной фазы. Об этом свидетельствует также резкое изменение относительной интенсивности рефлексов за счет перераспределения электронной плотности в цилиндрах колончатой фазы – закрытия цилиндрических пор в центрах колонн за сет разупорядочения мезогенных групп. Рассчитанный коэффициент термического расширения оказался равным $\beta = -(1.2 \div 1.3) \times 10^{-3}$ K^{-1}.

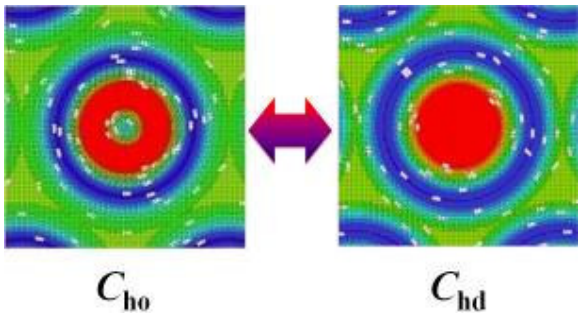


Рисунок 2. Переход порядок-беспорядок в соединениях на основе несимметричной бензолсульфоновой кислоты.

Дальнейшее повышение температуры не приводит к существенному изменению диаметра колонн. Важно отметить, что диаметр колонн зависит не только от температуры, но и от времени эксперимента. Отметим также, что в отличие от исходного образца, легко растворяющегося в циклогексане, после серии рентгеновских экспериментов (~100 ч экспозиции) материал становится нерастворимым. Наряду с необратимостью перехода в колончатую фазу, эти факты позволяют предположить, что в 2,3,4-три-(11'-метакрилоилундецил-1'-окси)бензолсульфонате натрия протекает реакция химического сшивания по метакрилоильным функциональным группам боковых заместителей, вызываемая либо нагреванием, либо рентгеновским излучением. Потеря растворимости образцов свидетельствует о том, что сшивание протекает, в том числе и между метакрилоильными заместителями в хвостовых окончаниях дендронов, принадлежащих к различным колоннам; и сопровождается образованием непрерывной алкильной матрицы, содержащей колонны из бензолсульфонатных групп с постоянным диаметром. Отметим, что за счет образования густой сетки молекулярных сшивок образцы перестают не только растворяться, но и набухать в растворителе, поэтому оценка молекулярных характеристик образующегося полимерного материала не представляется возможной. При охлаждении образцов до комнатной температуры параметр двумерной гексагональной упаковки в них лишь незначительно понижается, заметно отличаясь от своего первоначального значения, что служит дополнительным подтверждением образования сплошной матрицы из алкильных окончаний.

В последнее десятилетие особое внимание исследователей было посвящено созданию материалов, обладающих анизотропией проводимости. Так, например, самоорганизация ряда мезогенных соединений и соответственное формирование слоевой или колончатой мезофазы, позволяет создавать пленки, проводимость которых вдоль одного из направлений превышает проводимость в перпендикулярных направлениях на несколько порядков [12-14]. Важным достоинством таких систем является способность контролировать структуру проводящих каналов, изменяя химическое строение соединения (длину алкильных окончаний, размер противоиона, тип его присоединения и т.д.) [11].

Нами была предпринята попытка создания макроскопически ориентированного образца. Одноосное ориентирование материала проводили при температуре выше 200°С, соответствующей области существования неупорядоченной колончатой фазы. На рис. 3 показана малоугловая фоторентгенограмма такого волокна.

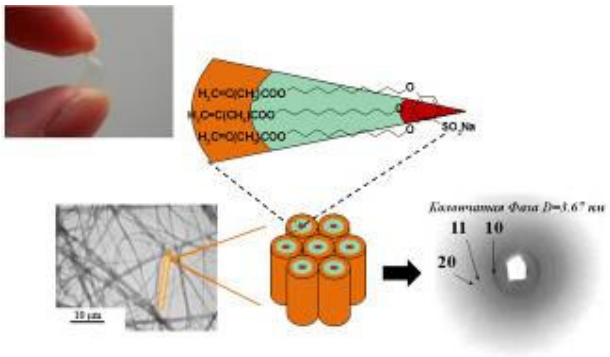


Рисунок 3. Изготовление проводящих ион-селективных мембран на основе 2,3,4-три-(11'-метакрилоилундецил-1'-окси) бензолсульфоната натрия.

Хорошо видны три рефлекса колончатой фазы с диаметром цилиндров D = 3.67 нм. Рассчитанная азимутальная ширина рефлекса 10 составляет ~30°, что соотвествует сравнительно высокой степени ориентации волокна. Таким образом, новые синтезированные соединения на основе соли бензолсульфоновой кислоты можно использовать для создания прочных ориентированных, химически сшитых материалов, характеризующихся наличием функциональных ионных каналов [15].

1. Ringsdorf H., Schlarb B., Venzmer J. // Angew. Chem. Engl. Ed. 1988. V.27. N1. P.113.
2. Schneider H.-J., Güttes D., Schneider V. // J. Am. Chem. Soc. 1988. V.110. P.6449.
3. Destrade C., Nguyen Huu Tinh, Gasparoux H., Malthete J., Levelut A.M. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1981. V.71. P.111.
4. Percec V., Cho C.G., Pugh C., Tomazos D. // Macromolecules. 1992. V.25. P.1164.
5. Bladon P., Griffin A.C. // Macromolecules. 1993. V.26. P.6004.
6. Alexander C., Jariwals C.P., Lee C.M., Griffin A.C. // Macromol. Symp. 1994. V.77. P.283.
7. Afonso C.A.M., Crespo J.G. Green Separation Processes. Wiley-VCH: Weinheim. Germany. 2005.
8. Noble R.D., Stern A.S. Membrane Separation Technology: Principles and Applications. Elsevier: Amsterdam. 1995.
9. Robertson M.A.F., Yeager H.L. // Macromolecules. 1996. V.29. P.5166.
10. Beginn U., Yan L., Chvalun S.N., Scherbina M.A., Bakirov A., Möller M. // Liq. Cryst. 2008. V.35. N9. P.1073.
11. Zhu X., Scherbina M.A., Bakirov A.V., Gorzolnik B., Chvalun S.N., Beginn U., Möller M. // Chem. Mater. 2006. V.18. N19. P.4667.
12. Adam D., Schuhmacher P., Simmerer J., Haussling L., Siemensmeyer K., Etzbach K.H., Ringsdorf H., Haarer D. // Nature. 1994. V.371. P.141.
13. Kato T. // Science. 2002. V.295. P.2414.
14. Yoshio M., Mukai T., Ohno H., Kato T. // J. Am. Chem. Soc. 2004. V.126. N4. P.994.
15. Bakirov A.V., Yakunin A.N., Shcherbina M.A., Chvalun S.N., Zhu X., Beginn U., Möller M. // Nanotechnologies in Russia. 2010. V.5. N.11-12. PP.762-770.

ВПЛИВ УМОВ ФОРМУВАННЯ НА СТРУКТУРУ СІТЧАТИХ ПОЛІУРЕТАНІВ З ВВЕДЕНИМИ *IN SITU* АЦЕТИЛАЦЕТОНАТАМИ ПЕРЕХІДНИХ МЕТАЛІВ

З.О. Гаголкіна, Є.В. Лобко, Н.В. Козак, Л.О. Воронцова, Ю.П. Гомза, В.В. Клепко

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

Отримано сітчасті сегментовані поліуретани з різним відсотковим вмістом ацетилацетонатів міді (2+), кобальту(3+), хрому (3+) та заліза (3+). Досліджувався вплив часу формування на структуру отриманих зразків. Отримані системи аморфні, гетерогенні з просторово-впорядкованими областями (мікрокристалічними включеннями). Форма і розмір цих включень, що формуються в модифікованих системах збільшується зі збільшенням концентрації використаного металокомплексу та часу формування систем.

Фізична модифікація сегментованих поліуретанів координаційними сполуками металів, варіювання кількості та будови модифікаторів, а також умов формування полімерів помітно впливають на структуру отриманих полімерних систем на мікро- та нанорівні. Це може дозволити створювати функціональні матеріали з очікуваним діапазоном властивостей.

Лабільний характер координаційних зв'язків, які утворює сполука металу з макролігандами, і наявність у поліуретані декількох типів електронодонорних центрів, здатних до утворення комплексів з хелатами металів веде до високої чутливості процесу комплексоутворення модифікатора з полімером до умов формування зразків [1].

Дослідження впливу введення *in situ* малих добавок ацетилацетонатів перехідних металів, таких як $Cu(acac)_2$, $Co(acac)_3$, $Cr(acac)_3$ та $Fe(acac)_3$, та часу формування зразків на структуру сітчастих поліуретанів (СПУ) проводили методами рентгеноструктурного аналізу, ЕПР та оптичної мікроскопії.

Реакційне формування СПУ здійснювали через стадію форполімеру на основі поліпропіленгліколю (ППГ) (М = 1000) та толуїлендіізоціанату ((ТДІ) - суміш 2,4-/2,6-ізомерів = 80/20) у співвідношенні 1:2. Співвідношення форполімеру до триметилолпропану (ТМП зшивач ланцюга) становило 3:2. Реакцію зшивання проводили при 63-64°С в атмосфері осушеного аргону. $Cu(acac)_2$, $Co(acac)_3$, $Cr(acac)_3$ та $Fe(acac)_3$ у кількості 1 та 5% від маси реакційної суміші вводили у вигляді розчину в дихлорометані (CH_2Cl_2) ($T_{кип.}$ = 40°С) і диметилформаміді (ДМФА) ($T_{кип.}$ = 153°С). Використання розчинника сприяє гомогенному розподіленню сполуки металу в об'ємі СПУ. Для регулювання часу формування металовмісних плівок та відповідних їм вихідних плівок (СПУ-0) варіювали кількість використаного CH_2Cl_2 (5, 10 та 15 мл), що в масовому відношенні до реагентів системи становить 50, 64,5 та 73,4 % (СПУ-1, СПУ-2, СПУ-3), відповідно. Час формування плівок СПУ-1, СПУ-2 та СПУ-3 складав приблизно 40, 80 та 100 год.

Присутність максимуму дифузного типу на ширококутових рентгенодифракційних кривих (ШКРРП) (рис.1) з кутовим положенням максимуму 20° і брегівським періодом 0,44 нм є характерним для сегментованих поліуретанів і свідчить про збереження аморфної структури металовмісних СПУ. При введенні 5% модифікатора в СПУ матрицю на кривих ШКРРП спостерігається поява дифракційних максимумів дискретного типу з кутовим положенням 10,6 та 13° з відповідним Брегівським періодом 0,84 та 0,68 нм. Положення цих дискретних максимумів співпадає з положенням кристалічних рефлексів на кривій ШКРРП модифікатора. Їх поява відповідає частковій сегрегації областей, збагачених модифікатором в об'ємі полімерної матриці. Слід відмітити, що зі збільшенням часу формування плівок спостерігається зростання інтенсивності кристалічних максимумів СПУ, індекс кристалічності яких за Метьюзом зростає від 0,94 до 1,5%.

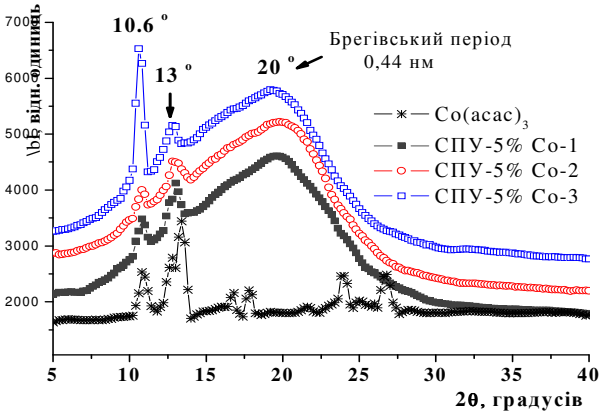


Рисунок 1. Криві ШКРРП для досліджуваних СПУ з різним часом формування.

Наявність дифракційних максимумів на профілях інтенсивності малокутового розсіювання рентгенівських променів (МКРРП) (рис. 2) також є характерним для сегментованих поліуретанів і вказує на існування періодичності від 2,9 до 3,9 нм у просторовому розташуванні елементів розсіювання з різною електронною густиною.

При дослідженні впливу використаних розчинників (ДМФА або CH_2Cl_2) на структуру отриманих плівок було встановлено, що інтенсивність кристалічних рефлексів на кривих ШКРРП для систем одержаних з ДМФА збільшується, порівняно з системами одержаними з CH_2Cl_2.

Оптичні мікрозображення на просвічування металовмісних СПУ також демонструють формування впорядкованих мікрокристалічних областей забарвлених в колір модифікатора (блакитний для $Cu(acac)_2$, зелений -$Co(acac)_3$, рожевий - $Cr(acac)_3$ та червоний - $Fe(acac)_3$) [2,3].

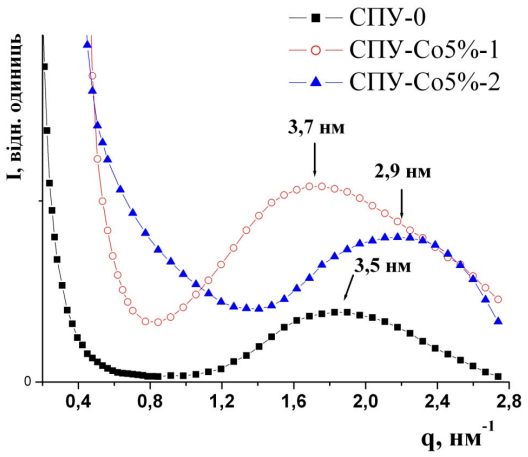


Рисунок 2. Профілі МКРРП для СПУ з різним часом формування.

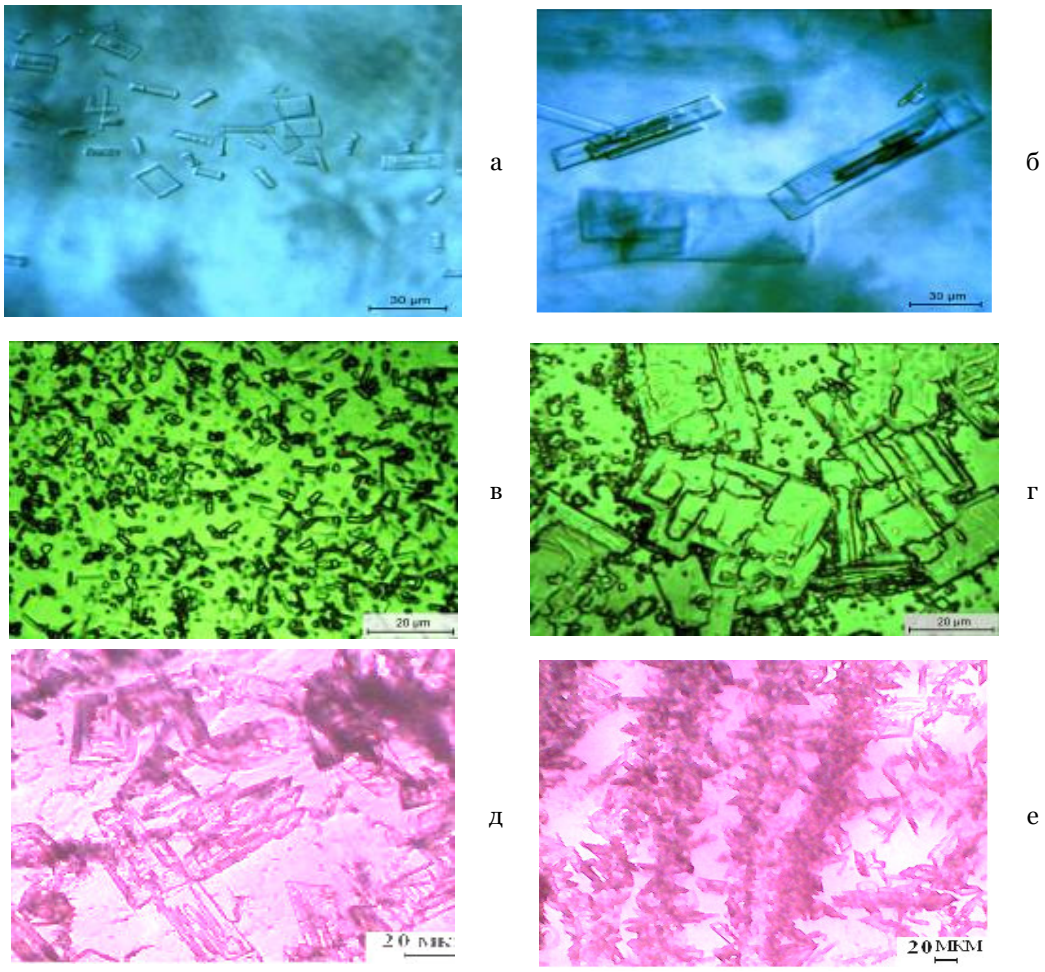


Рисунок 3. Мікрозображення плівок СПУ, модифікованих 1 % $Cu(acac)_2$ (а, б), 1% $Co(acac)_3$ (в, г) та 5% $Cr(acac)_3$ (д, е), синтезованих з використанням 5 (а, в, д) та 15 мл (б, г, д)) CH_2Cl_2.

Таблиця

Час кореляції обертання (τ) та ширина спетру (A_{zz}) для СПУ, модифікованих Cr(acac)$_3$

Система	СПУ-0-1	СПУ-0-2	СПУ-0-3	СПУ-5%Cr-1	СПУ-5%Cr-2	СПУ-5%Cr-3
τ	80	82	74	83	91	111
A_{zz}	5,85	4,06	3,8	4,68	4,31	4,39

Як видно з рис.3 форма та розмір мікрокристалічних утворень залежить як від кількості модифікатора, так і від тривалості формування плівки.

Зі збільшенням часу формування зразків зростає кількість мікрокристалів складної форми. Також було помічено, що кількість модифікатора та час формування СПУ не мають суттєвого впливу на розподіл зазначених мікрокристалів в об'ємі зразка.

При дослідженні динаміки СПУ методом ЕПР з використанням нітроксильного парамагнітного зонду ТЕМПО спостерігали: збільшення асиметрії спектрів, тенденцію до зростання загальмованості обертальної дифузії зонда (зростання часу кореляції $\tau_{кор}$) та зменшення ширини спектру у металовмісних СПУ зі зростанням тривалості формування плівки. Це може свідчити про зростання гетерогенності полімерів у присутності металовмісної сполуки при збільшенні тривалості формування зразка.

Натомість, результати дослідження динаміки парамагнітного зонду у немодифікованих СПУ свідчать про зменшення гетерогенності безметальної матриці та її ущільнення при подовженні часу формування плівки. На це вказують незначна зміна величини $\tau_{кор}$ при помітному зменшенні величини $2A_{zz}$ для СПУ-1, СПУ-2, СПУ-3.

Відмінності у динаміці зонду у немодифікованих та кобальтвмісних системах можна пояснити особливостями взаємодії макромолекулярної матриці з модифікатором та утворенням інших типів комплексів (у випадку найдовшого часу формування комплекси є енергетично вигіднішими) [1]. Можна припустити, що в обох випадках системи з більшим часом формування є більш врівноваженими.

Отже, отримані СПУ є аморфними гетерогенними системами, що містять просторово-впорядковані області. Періодичність систем становить від 2,9 до 3,9 нм. В об'ємі полімеру формуються мікрокристалічні області з розмірами до 100 мкм, кількість, розмір та форма яких залежить від вмісту модифікатора і тривалості формування зразків.

1. Вплив кінетики формування на комплексоутворення в сітчастих поліуретанах з введеними in situ ацетилацетонатами перехідних металів / Гаголкіна З.О., Лобко Є.В., Козак Н.В., Клепко В.В.// VII відкрита українська конференція молодих вчених з високомолекулярних сполук (ВМС-2012), Київ, 15 - 18 жовтня 2012. – С. 57.
2. Kozak N., Lobko Eu. //InTech, 2012, Chapter 4. – P. 51-78.
3. Nizelskii Yu., Kozak N. // Macromolecular Sci. Part B: Phys. 2006. V.46. P.97-110.

СИНТЕЗ ПОЛИАМИДА-6 В ТВЕРДОЙ ФАЗЕ: МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПРОЦЕССА

А.А. Липин, А.Г. Липин, Ю.М. Базаров

Ивановский государственный химико-технологический университет
Шереметевский проспект, 7, 153000, Иваново, Россия
lipin.a@mail.ru

Приведено математическое описание процесса твердофазного дополиамидирования полиамида-6, позволяющее прогнозировать степень превращения капролактама, среднюю степень полимеризации, давление парогазовой среды в аппарате. Выполнен вычислительный эксперимент для аппарата полупромышленного масштаба.

Включение в технологический процесс синтеза полиамида-6 (ПА-6) стадий, протекающих в твердой фазе, позволяет достичь двух важных результатов. Во-первых, это увеличение степени превращения капролактама в полимер до 96,5 – 97,0 %, что позволяет заменить демономеризацию ПА-6 (удаление низкомолекулярных соединений) методом экстракции на демономеризацию методом сублимации капролактама в вакууме или токе инертного газа. Во-вторых, это синтез высокомолекулярного полимера с минимумом «дефектных» макромолекул, мешающих получению нитей высокой прочности.

Существуют работы [1, 2], посвященные изучению термодинамических и кинетических особенностей процесса твердофазного дополиамидирования ПА-6. В настоящее время все более актуальными являются вопросы совершенствования аппаратурно-технологического оформления этого процесса. Повысить достоверность прогнозирования рациональных конструкционных и режимных параметров оборудования при решении задачи масштабного перехода позволяет метод математического моделирования.

Ниже рассматривается непрерывный процесс твердофазного дополиамидирования ПА-6 в реакторе-дополимеризаторе. Последний представляет собой горизонтально расположенный цилиндрический аппарат, снабженный перемешивающим устройством, обеспечивающим поперечное перемещение слоя гранул, и обогревом стенок. Слой гранул внутри аппарата перемещается вдоль горизонтальной оси практически без эффекта продольного перемешивания. Перемещение осуществляется за счет выгрузки очередной порции гранул и загрузки новой. Рассматривается стационарный режим работы аппарата. Гранулы в рабочем режиме окружает парогазовая среда, содержащая азот, пары воды и капролактама.

При построении математической модели принимались следующие допущения: в радиальном направлении отсутствуют поля температуры и концентрации; парциальное давление паров компонентов в парогазовой фазе постоянно по всей длине аппарата и движение парогазовой фазы отсутствует; твердая фаза движется в режиме идеального вытеснения; распределение температуры по объему гранулы равномерное.

Предусмотрен жидкостной обогрев реактора высокотемпературным органическим теплоносителем, подаваемым в рубашку. Поскольку термическое сопротивление со стороны газовой фазы в аппарате существенно выше, чем со стороны теплоносителя, циркулирующего в рубашке, температура стенки принималась равной температуре теплоносителя. Основные уравнения выводятся путем составления материального баланса для выделенного контрольного объёма $dV = S \cdot dz$ (рис.1).

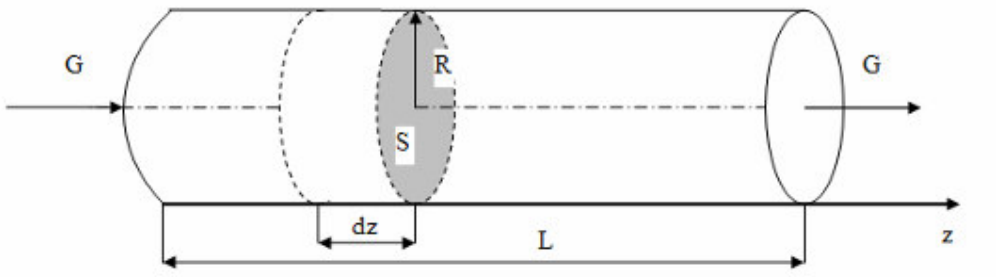


Рисунок 1. К выводу математической модели реактора-дополимеризатора.

Система уравнений, описывающая изменение концентраций активных групп С, капролактама $C_{кл}$ и воды $C_в$ имеет вид:

$$dC/dz = (1/w_z)\cdot(-k_1\cdot(C - C_p)), \quad (1)$$

$$\frac{dC_{кл}}{dz} = \frac{1}{w_z}\cdot(-k_2\cdot C\cdot(C_{кл} - C_{клр})) + \frac{6000}{M_{кл}}\cdot\frac{\beta_{р,кл}\cdot\varphi\cdot(1-\varepsilon)\cdot S}{G\cdot d_{гр}}\cdot\left(P_п^{кл} - P_c^{кл}\right), \quad (2)$$

$$\frac{dC_в}{dz} = \frac{1}{w_z}\cdot k_1\cdot(C - C_p) + \frac{6000}{M_в}\cdot\frac{\beta_{р,в}\cdot\varphi\cdot(1-\varepsilon)\cdot S}{G\cdot d_{гр}}\cdot\left(P_п^{в} - P_c^{в}\right), \quad (3)$$

с начальными условиями:

$$C(0) = C_0,\ C_{кл}(0) = C_{0,кл},\ C_в(0) = C_{0,в},$$

где *k1, k2* – константы скоростей реакций дополиконденсации и дополимеризации капролактама; *$C_р$, $C_{клр}$* – равновесные концентрации активных групп и капролактама; $P_п^в, P_п^{кл}$ - парциальные давления паров воды и капролактама над поверхностью гранул; $P_c^в, P_c^{кл}$ - парциальные давления паров капролактама и воды в парогазовой среде в свободном объёме аппарата; *$M_{кл}$, $M_в$* – молекулярные массы капролактама и воды; w_z – скорость движения гранулята; *z* – продольная координата; *$d_{гр}$* – средний диаметр гранул форполимера; $\beta_{р,кл}$, $\beta_{р,в}$ - коэффициенты массоотдачи капролактама и воды; φ - степень заполнения аппарата; ε - порозность слоя; *G* – расход полимера; *S* – площадь поперечного сечения аппарата.

В кинетические уравнения включены члены, учитывающие изменение концентраций капролактама и воды вследствие массообмена с окружающей парогазовой средой. Расчет констант скоростей и равновесных концентраций проводился по формулам, приведенным в работе [1]. Парциальные давления паров компонентов над поверхностью гранул находились из следующих соотношений:

$$P_п^{кл} = \gamma_к C_{кл} 10^{10.23 - 2958.22/(t+273)}, \quad (4)$$

$$P_п^{в} = 617\gamma_в C_в e^{17.25t/(t+238)}, \quad (5)$$

где $\gamma_к$, $\gamma_в$ – коэффициенты активности капролактама и воды; t – температура гранул, °С.

Выражения для расчета объёма парогазовой среды V_c, массы паров капролактама и воды $m_{c,i}$ имеют вид:

$$V_c = [1 - \varphi\cdot(1-\varepsilon)]\cdot S\cdot L. \quad (6)$$

$$m_{c,i} = \int_0^L \frac{6\cdot\beta_{р,i}\cdot\varphi\cdot(1-\varepsilon)\cdot S\cdot(P_{п,i} - P_{c,i})L}{w_z\cdot d_{гр}}dz,$$
$$m_{c,i}(0) = 0, \quad (7)$$

Здесь: L – длина аппарата; i – номер компонента: 1 – капролактам, 2 –вода.

Парциальные давления паров компонентов в парогазовой среде находятся из интегральных соотношений:

$$\frac{P_{c,i}\cdot T_0\cdot M_i\cdot V_c}{22.4\cdot P_0\cdot T} = \int_0^L \frac{dm_{c,i}}{dz}dz, \quad (8)$$

где Т – температура в аппарате, °К, T_o=273 °К, P_o =1,013·10^5 Па – температура и давление при нормальных физических условиях.

Физический смысл этих уравнений следующий. В левой части записано выражение массы паров капролактама или воды через их парциальные давления в газовой фазе. В правой части эта величина находится путём интегрирования уравнения массоотдачи для потока паров капролактама или воды с поверхности гранул. Решение этих интегральных уравнений сведено к задаче минимизации функционалов вида:

$$f_i(P_{c,i}) = P_{c,i} - m_{c,i}\cdot 22.4\cdot P_0\cdot T/(T_0\cdot M_i\cdot V_c),$$
$$f_i(P_{c,i}) \xrightarrow[P_{c,i}]{} \min \quad (9)$$

Температуру гранул в аппарате находим из уравнения теплового баланса в дифференциальной форме, учитывающего приход теплоты от стенок аппарата и затраты теплоты на испарение летучих компонентов:

$$c_{тв} G\, dt/dz = \alpha\pi D_a (t_{ст} - t) - Ar_п^{кл}\beta_{р,кл}(P_п^{кл} - P_с^{кл}) - Ar_п^{в}\beta_{р,в}(P_п^{в} - P_с^{в}). \qquad (10)$$

с начальным условием: $t(0)=t_0$, где $A=6\varphi(1-\varepsilon)S/d_{гр}$; $t_{ст}$ – температура стенки аппарата; $r_п^{кл}, r_п^{в}$ – скрытые теплоты парообразования капролактама и воды, соответственно.

Средняя степень полимеризации P_n прогнозировалась по формуле [3]:

$$P_п = (1000 - 18\cdot C_в - 113\cdot C_{кл})/(113\cdot C). \qquad (11)$$

Уравнения модели решались численным методом в среде визуального программирования Delphi. Результаты расчетов по предложенной модели представлены в виде графиков на рис. 2, 3. Расчеты проводились для аппарата полупромышленного масштаба, диаметром 0,25 м. Принимались следующие начальные значения параметров: $C_{о,кл}$ = 6 мас.%, $C_{о,в}$=3 мас.%, $P_{по}$=130, $t_о$=20 °С, $d_{гр}$=2,5 мм.

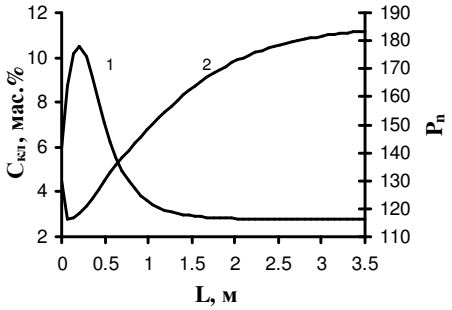


Рисунок 2. Изменение по длине аппарата: 1 – концентрации капролактама, 2 – степени полимеризации.

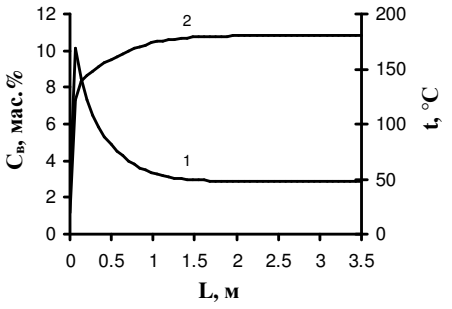


Рисунок 3. Изменение по длине аппарата: 1 – концентрации воды, 2 - температуры гранулята.

При поступлении в аппарат новой порции гранулята, имеющей температуру 20 °С, на гранулах происходит конденсация паров капролактама и воды, что приводит к увеличению содержания этих веществ в грануляте. Об этом свидетельствуют характерные пики на графиках (кривые 1 на рис. 2, 3).

Далее, по мере прогрева, происходит испарение воды и капролактама с поверхности гранул, но основная убыль капролактама обусловлена химической реакцией. При прохождении примерно 1/2 длины аппарата в гранулах устанавливаются равновесные для данных условий значения концентраций капролактама и воды. Изменение средней степени полимеризации по длине аппарата показывает кривая 2 на рис. 2. Замедление темпов роста степени полимеризации наблюдается лишь на конечном участке аппарата. Сравнительный анализ графиков позволяет сделать вывод, что в целом процесс лимитирован твердофазной дополиконденсацией. Изменение температуры гранул по длине аппарата иллюстрирует кривая 2 на рис. 3. Прогрев до рабочей температуры происходит на 1/4 длины аппарата.

В настоящее время технология синтеза полиамида-6, включающая стадию твердофазного дополиамидирования, внедряется на одном из предприятий по производству химических волокон. В следующих работах планируется уточнение предложенной математической модели в соответствии с экспериментальными данными, полученными на опытно-промышленной установке.

1. Мизеровский Л. Н., Базаров Ю.М. Твердофазный синтез полиамида-6 // Хим. волокна. – 2006. – № 4. – С. 40-48.
2. Нурмухомедов С.Н. Твердофазная дополиконденсация поликапроамида // Пласт. массы. – 1986. – №8. – С. 6-7.
3. Липин А.А., Базаров Ю.М., Липин А.Г., Кириллов Д.В., Мизеровский Л.Н. Моделирование процесса твердофазного дополиамидирования полиамида-6 в аппарате периодического действия // Изв. ВУЗов. Химия и хим. технология. – 2011. – Т. 54. – Вып.3. – С.86-88.

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ВПС НА ОСНОВЕ ПОЛИУРЕТАНА И Ti-СОДЕРЖАЩЕГО СОПОЛИМЕРА

И.С. Мартынюк, Т.Т. Алексеева

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины
Харьковское шоссе, 48, 02160, Киев, Украина
garry-strydoms@rambler.ru

В последние годы значительное внимание уделяется полимерным нанокомпозитам как для научных исследований, так и для промышленного применения. Органо-неорганические сополимеры синтезировали на основе 2-гидроксиэтилметакрилата и изопропоксида титана (Ti(OPri)4) при мольном соотношении ГЭМА/Ti(OPri)4 = 16/1, 8/1, 4/1. Исследуемые образцы исходной ВПС состава ПУ/ПГЭМА получали формированием сетчатого ПУ на основе макродиизоцианата (2,4-2,6-толуилендиизоцианат и полиоксипропиленгликоль М 1000) и триметилолпропана (ТМП) в качестве сшивающего агента. Одновременные органо-неорганические ВПС (ОН ВПС) получали на основе того же ПУ и органо-неорганического сополимера. Соотношение ПУ/ПГЭМА в исходных и органо-неорганических ВПС составляло 30/70 мас. %, а мольное соотношение ГЭМА/Ti(OPri)4 = 16/1, 8/1, 4/1. Полученные пленки ОНС и ОН ВПС были исследованы методами ИК-спектроскопии, динамического механического анализа, термогравиметрического анализа, рентгеноструктурного анализа, оценки механических свойств.

Органо-неорганические гибридные композиционные материалы являются предметом интенсивных исследований в последние несколько десятилетий. Подобные материалы отличаются повышенной механической прочностью, термической стабильностью и оптимальными параметрами теплопереноса. При оптимальных условиях органо-неорганические полимеры проявляют синергетику свойств обеих фаз, таких как твердость, прочность неорганической фазы и эластичность, хорошую технологичность полимера.

Органо-неорганический сополимер (ОНС) синтезировали на основе 2-гидроксиэтилметакрилата (ГЭМА) и изопропоксида титана ($Ti(OiPr)_4$) при мольном соотношении ГЭМА/ $Ti(OiPr)_4$ = 16/1, 8/1, 4/1 при температуре 60 °С (14 час) и 100 °С (2 час). Исследуемые образцы исходной ВПС состава ПУ/ПГЭМА получали формированием сетчатого ПУ на основе макродиизоцианата (2,4-2,6-толуилендиизоцианат и полиокси-пропиленгликоль М 1000) и триметилол-пропана (ТМП) в качестве сшивающего агента. После 15-20 мин перемешивания компонентов уретановой составляющей добавляли ГЭМА с предварительно растворенным инициатором – 2,2-азо-бис-изобутиронитрилом (АИБН). Концентрация АИБН составляла 0,025 моль/л. Одновременные органо-неорганические ВПС (ОН ВПС) получали на основе того же ПУ и ОНС при температуре 60 °С (17 час) и 100 °С (2 час). Соотношение ПУ/ПГЭМА в исходных и органо-неорганических ВПС составляло 30/70 мас. %, а мольное соотношение ГЭМА/$Ti(OiPr)_4$ = 16/1, 8/1, 4/1. Полученные образцы исследовали методами ИК-спектроскопии, динамического механического анализа (ДМА), термогравиметрического анализа (ТГА), рентгеноструктурного анализа, оценки механических свойств.

Методом ИК-спектроскопии показано, что в результате реакции конденсации ГЭМА и $Ti(OiPr)_4$ образуется органо-неорганический мономер (ОНМ), радикальная полимеризация которого приводит к формированию ОНС. При синтезе одновременных ВПС на основе ПУ и сополимера образуются трехмерные сетчатые структуры с включением фрагментов ($-TiO_2-$) в полимерную цепь ПГЭМА [1]. Предположительно схему реакции образования ОНМ и ОНС можно изобразить следующим образом (в зависимости от мольного соотношения ГЭМА к изопропоксиду титана возможны замещения от 1 до 4 алкокси групп изопропоксида титана гидроксильными группами ГЭМА):

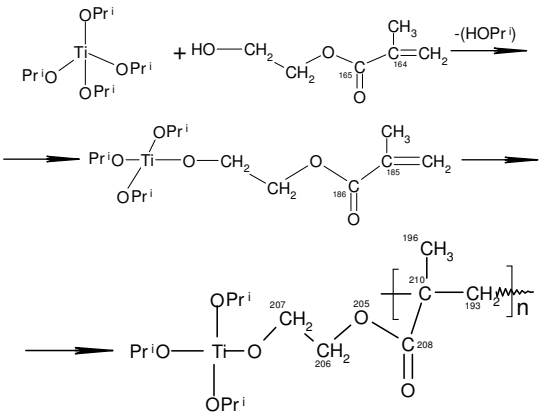


Схема образования органо-неорганического сополимера.

Вероятно, при взаимодействии изопропоксида титана и ГЭМА образуется смесь органо-неорганических мономеров с различной степенью замещения алкокси групп $Ti(OiPr)_4$. С учетом закона действия масс, можно предположить, что наибольшая вероятность замещения большего количества алкокси групп

у атома титана при мольном соотношении ГЭМА/ $Ti(OiPr)_4$ – 16/1.

Кинетику полимеризации ГЭМА, ОНС как исходных, так и в составе ОН ВПС, изучали при температуре 60°С на дифференциальном калориметре ДАК-1-1А. Установлено что изопропоксид титана катализирует реакцию уретанообразования в составе ВПС, что приводит к образованию in situ последовательных ВПС [2]. С увеличением содержания изопропоксида титана понижается скорость образования Ti-содержащего сополимера (рис. 1).

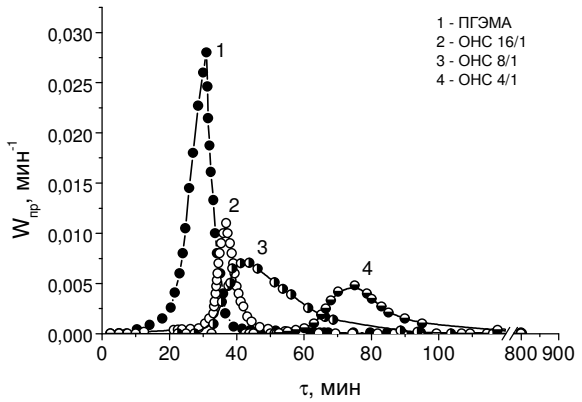


Рисунок 1. Зависимость приведенной скорости полимеризации ($W_{пр}$) ПГЭМА, ОНС от времени.

Закономерности образования органо-неорганических сополимеров сохраняются и при формировании ОН ВПС. При изучении кинетики образования Ti-содержащего сополимера в составе ВПС при соотношении компонентов ПУ/ПГЭМА 30/70 мас.% и мольном соотношении ГЭМА/ $Ti(OiPr)_4$ (16/1, 8/1, 4/1) выявлено, что с увеличением содержания изопропоксида титана также уменьшается максимальное значение приведенной скорости образования (рис. 2).

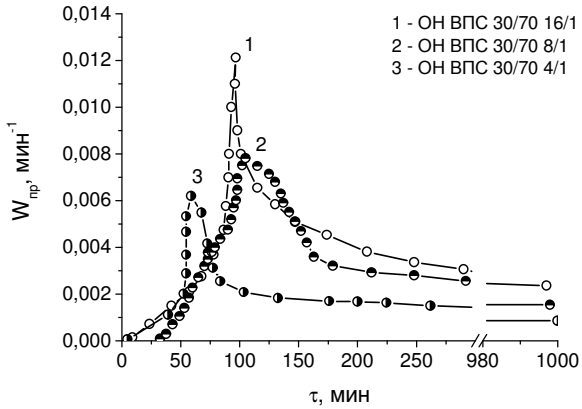


Рисунок 2. Зависимость приведенной скорости полимеризации ($W_{пр}$) ОН ВПС от времени.

Изучение вязкоупругих свойств свидетельствует о том что, повышение содержания фрагментов (–TiO_2–) как в ОНС так и в ОН ВПС, приводит к существенному увеличению плотности сшивки в титансодержащих сополимерах, а также в органо-неорганических взаимопроникающих полимерных сетках на их основе.Расчет призводили на количество TiO_2(рис. 3). Густота пространственной полимерной сетки в ОН ВПС в значительной мере определяется также межцепными топологическими зацеплениями.

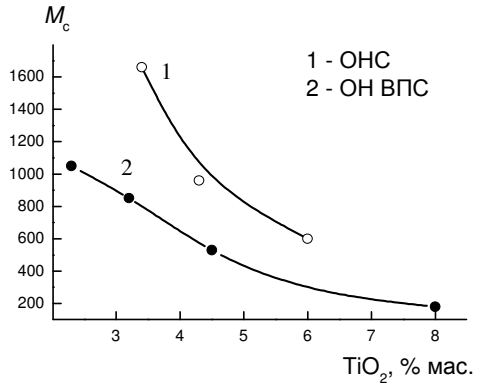


Рисунок 3. Зависимость M_c от содержания TiO_2 для ОНС (кривая 1) и ОН ВПС (кривая 2).

На скорость образования органо-неорганического сополимера значительно влияет содержание ПУ-составляющей, увеличение которой в составе ОН ВПС, замедляет радикальную полимеризацию вследствии стерических затруднений и усиления влияния “клеточного эффекта”.

При исследовании образцов методом ТГА показано, что введение неорганического компонента в полимерную цепь существенно повышает термическую стабильность гибридных органо-неорганических ВПС относительно исходных систем. При образовании органо-неорганического сополимера значительно повышается стойкость к окислительной деструкции в диапазоне 200-410 °С, которая увеличивается с повышением содержания фрагментов (–TiO_2–) в сополимере (рис. 4) [3].

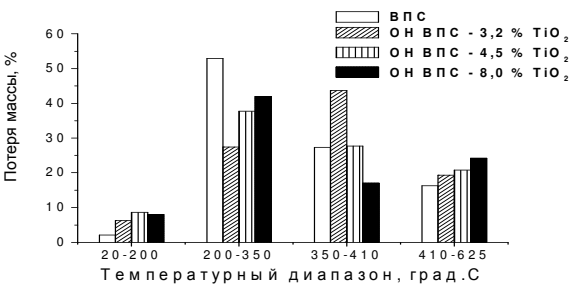


Рисунок 4. Температурные зависимости потери массы ВПС и ОН ВПС.

Установлена нелинейная зависимость изменения физико-механических свойств ОН ВПС от содержания фрагментов (–TiO_2–) в полимерной цепи, что предполагает существование некоторой критической концентрации неорганического компонента, выше которой может существенно меняться тенденция изменения свойств органо-неорганической полимерной системы. Влияние содержания TiO_2 в ОН ВПС имеет антибатную зависимость как для показателей прочности на разрыв, так и для относительного удлинения независимо от способа формирования составляющих ВПС.

При исследовании структурных особенностей ОН ВПС установлено, что введение металл-содержащих фрагментов в ВПС существенно модифицирует гетерогенную структуру материала. Минимальное содержание фрагментов (–TiO_2–) равномерно распределяется в пределах областей, содержащих ПГЭМА, а повышение Ti-компонента приводит к частичной его агрегации. Это сопровождается систематическим уменьшением периодичности пространственно-упорядоченной структуры и повышением общего уровня гетерогенности изученных органо-неорганических ВПС.

1. Т.Т. Алексєєва, Г.Я. Менжерес, І.С. Мартинюк и др. “Спектральні дослідження формування взаємопроникних полімерних сіток на основі сітчастого поліуретану та органо-неорганічного кополімеру” - Вопросы химии и химической технологии.- 2012.- № 3.- С.54-59.
2. И.С. Мартынюк, Т.Т. Алексеева “Кинетические закономерности образования органо-неорганических ВПС на основе сетчатого полиуретана и Ti-содержащего сополимера” - Полимерный журнал, 2013, Т 35, №2, С. 171-179.
3. Т.Т. Алексеева, И.С. Мартынюк, Н.В. Козак, Г.В. Дударенко “Термические свойства органо-неорганических ВПС на основе сетчатого полиуретана и Ti-содержащего сополимера” - Вопросы химии и химической технологии, 2013, № 1, С. 66-71.

ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЁНОК НА ОСНОВЕ КСАНТАНА И ЛИМОННОЙ КИСЛОТЫ

А.В. Губина

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

Методом пиролитической масс-спектрометрии исследовано влияние лимонной кислоты на термические свойства ксантана. Установлено, что при взаимодействии ксантана с лимонной кислотой в присутствии соляной кислоты при 90°С происходит как сшивание ксантана, так и прививание лимонной кислоты к полисахариду за счет образования сложноэфирных связей. Ковалентное связывание лимонной кислоты с ксантаном повышает термостойкость полисахарида, в частности сдвигает температуру дегидратации глюкопиранозных колец в сторону высоких температур.

Одним из перспективных направлений современной полимерной химии является создание новых материалов на основе биополимеров, в особенности, таких как полисахариды [1]. Полисахариды микробного происхождения, например ксантан, имеют существенное преимущество, так как могут быть получены в любое время года и в любых количествах [2]. Биодоступность ксантана делает его перспективным сырьем для получения новых полимерных материалов на его основе. Однако, как и большинство полисахаридов, ксантан характеризуется низкой механической прочностью, а также низкой термостабильностью. Одним из путей решения этих проблем можно назвать сшивание ксантана [3]. Учитывая, что ксантан водорастворим, целесообразным кажется выбор водорастворимого сшивающего агента. Согласно литературным данным таким агентом для сшивания полисахаридов (например крахмала) могут быть ди- и поликарбоновые кислоты, а также их производные [3,4]. В частности было показано, что прививание, а также сшивание крахмала лимонной кислотой увеличивает его термостабильность, прочность на разрыв, а также водостойкость, благодаря образованию сложноэфирных связей между гидроксильными группами полисахаридной матрицы и кислотными группами лимонной кислоты [5]. В данной статье рассмотрены особенности взаимодействия ксантана и лимонной кислоты в водном растворе, а также влияние лимонной кислоты на термические свойства ксантана.

Гидрогели ксантана готовили набуханием 1 г ксантана в 100 мл дистиллированной воды при перемешивании магнитной мешалкой в течение 4 часов при температуре 70°С. Пленки ксантана отливали на тефлон и сушили в течение 48 часов при температуре 40°С до постоянной массы. Образцы с лимонной кислотой (ЛК) готовили добавлением к гидрогелю ксантана 0,1 г ЛК, растворённой в 10 мл дистиллированной воды с добавлением 0,1 мл HCl. Полученные растворы перемешивали при 90°С в течение 2 часов, после чего получали пленки аналогично пленкам ксантана. ЛК экстрагировали из полученных пленок смесью 30\70 воды и изопропанола, после чего сушили до постоянной массы при 40°С. Таким образом, были получены пленки: ксантана (1), ксантана+ЛК (2), ксантана+ЛК после экстракции ЛК (3). Полученные образцы в отличие от ксантана нерастворимы в воде. Пленки набухают в воде и ДМФА.

Исследование полимерных образцов методом пиролитической масс-спектрометрии (ПМС).

На рис. 1 приведены термограммы исследуемых образцов и ЛК (б). Площади под кривыми на термограмме значительно отличаются, например, для образца 2 этот параметр уменьшается вдвое по сравнению с образцами на основе ЛК и ксантана (образцы 2 и 3). Уменьшение общего ионного тока продуктов пиролиза может свидетельствовать об изменении химического состава образцов 2 и 3 по сравнению с исходными реагентами – ксантаном и ЛК.

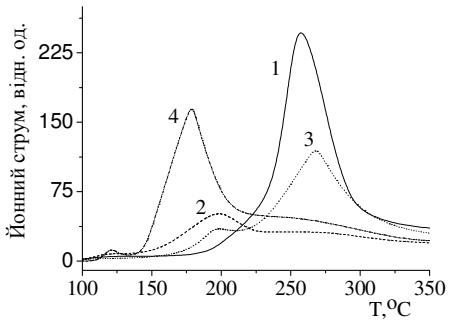


Рисунок 1. Термограммы ксантана (1), ксантана+лк (2), ксантан+лк (очищ) (3), ЛК (4).

На термограммах лимонной кислоты и ксантана наблюдаются максимумы: при 175°С и 260°С соответственно, кроме того, для лимонной кислоты характерен интенсивный ионный ток в интервале температур 220 – 350°С. Для обоих

образцов ксантана, содержащих лимонную кислоту, характерно наличие пика в области 200°С, однако для образца 3 также наблюдается интенсивный пик при 270°С, в то время как для образца 2 в этой температурной области ионный ток значительно менее интенсивен.

Известно, что при температурах выше 150°С лимонная кислота теряет CO_2 и дает смесь цитраконового и итаконового ангидридов [6,7]. По данным метода ПМС основным ионным фрагментом продуктов пиролиза лимонной кислоты является фрагмент с массовым числом 44, который соответствует углекислому газу [8]. Для образцов на основе ксантана и лимонной кислоты (2 и 3) основным продуктом пиролиза является также фрагмент с массовым числом 44. Учитывая отсутствие ионного тока для ксантана в этом температурном интервале, пик в области 200°С для исследуемых пленок можно связать с процессом декарбоксилизации остатков лимонной кислоты. Однако в отличие от лимонной кислоты максимум данного пика сдвигается в область более высоких температур. По данным, приведенным на рис. 2, видно, что температура декарбоксилизации для образца 2 сдвигается к 200°С, а образца 3 к 220°С.

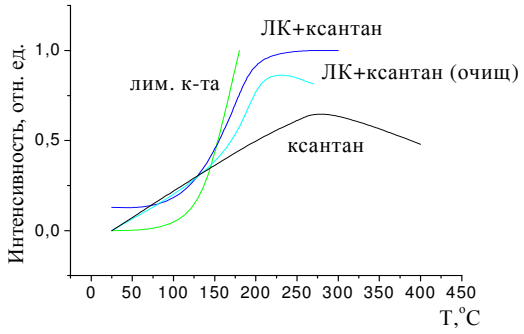


Рисунок 2. Масс-термограмма ионного фрагмента углекислого газа (M/z 44) для всех исследуемых систем.

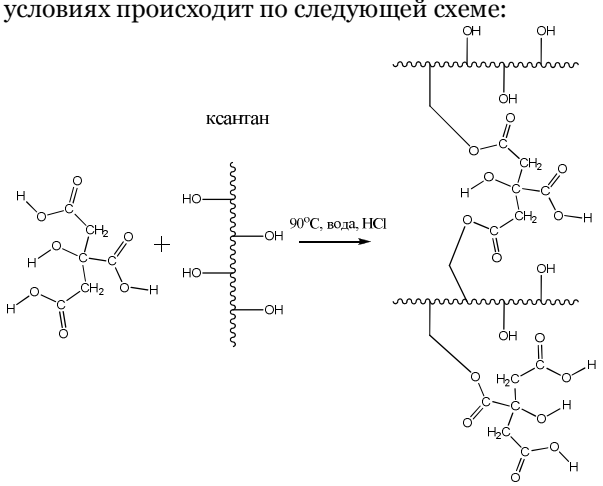
Такие результаты, а также заметное уменьшение количества ионных фрагментов на этой стадии (таблица) для образцов на основе ксантана и лимонной кислоты может указывать на ковалентное связывание лимонной кислоты с полисахаридом.

Таблица

Количество ионных фрагментов продуктов пиролиза исследуемых образцов при разных температурах

Образец	180°С	200°С
ЛК	20	-
ЛК+ксантан	9	13
ЛК+ксантан (очищ)	4	7

Так как процесс декарбоксилизации характерен и для образца, который не содержит свободной лимонной кислоты (образец 3), можно предположить, что взаимодействие ксантана с лимонной кислотой в исследуемых условиях происходит по следующей схеме:



Связывание лимонной кислоты также подтверждается ИК-спектроскопическими исследованиями. После взаимодействия с ксантаном исчезает полоса при 2560-2660 $см^{-1}$, отвечающая колебаниям связанной водородной связью группы ОН в кислотных остатках [9].

Кроме того, как на термограммах, так и на кривых ДТГ образцов на основе ксантана и лимонной кислоты (рис. 1) наблюдается сдвиг максимума, который соответствует дегидратации глюкопиранозных колец в сторону более высоких температур, что может свидетельствовать об образовании сложноэфирных связей (крахмал).

Следует отметить, что в процессе термоокислительной деструкции основная потеря массы образца 2 происходит в интервале температур 145 – 220°С и составляет около 40% массы образца. Учитывая, что, образец может содержать связанную воду можно предположить, что в данном температурном интервале параллельно происходят несколько процессов, как то декарбоксилизация лимонной кислоты и кислотных остатков лимонной кислоты, привитых к полисахариду, а также удаление связанной в полимерной матрице воды. Однако, данное предположение требует дополнительных исследований.

Выводы

Установлено, что при взаимодействии ксантана с лимонной кислотой в присутствии соляной кислоты при 90°С происходит как сшивание ксантана, так и прививание лимонной кислоты к поверхности полисахарида за счет образования сложноэфирных связей.

Ковалентное связывание лимонной кислоты с ксантаном повышает термостойкость полисахарида, в частности сдвигает температуру дегидратации глюкопиранозных колец в сторону высоких температур.

1. Біоресурси – потенціальна сировина для промислового органічного синтезу / В.П.Кухар // Катализ и нефтехимия. – 2007. - №15. – С. 1-15.
2. Микробный полисахарид ксантан / Р.И. Гвоздяк, М.С. Матышевская, Е.Ф. Григорьев, О.А. Литвинчук. – Киев: Наук.думка, 1989. – 212 с.
3. Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment / Crini G. // Progress in Polymer Science. – 2005. – V.30. – P. 38 – 70.
4. New unsaturated derivatives of Xanthan gum: Synthesis and characterization / Hamcerencu M., Desbrieres J., Popa M., Khoukh A., Reiss G. // Polymer, 2007. – V. 48. - №7. – P. 1921 – 1929.
5. Citric acid cross-linking of starch films / Narendra Reddy, Yiqi Yang // Food Chemistry, - 2010. – V. 118. – № 3. – P. 702 – 711.
6. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений / А.М. Торопцева, К.В. Белогородская, В.М. Бондаренко, под ред. проф. А.Ф. Николаева. – Л.: «Химия», 1972. – 416 с.
7. Thermal decomposition of citric acid / M.M. Barbooti, A.D. Al-Sammerrai // Thermochimica Acta, 1986. – T. 98. - P. 119 – 126.
8. Пиролитическая масс-спектрометрия высокомолекулярных соединений / Хмельницкий Р.А., Лукашенко И.М., Бродский Е.С. – М.: Химия, 1980. – 280 с.
9. Инфракрасные спектры сложных молекул / Беллами Л. - М: Изд. иностр. лит., 1963. – 592 с.

ДОСЛІДЖЕННЯ *IN VITRO* БІОДЕГРАДАЦІЇ ЕПОКСИПОЛІУРЕТАНОВИХ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ, НАПОВНЕНИХ ФЕРОЦЕНОМ

Т.В. Руденчик, Р.А. Рожнова, В.І. Штомпель, Н.А. Галатенко

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

Досліджено вплив модельного біологічного середовища на властивості і структуру епоксиполіуретанових композицій з фероценом фізико-механічними, ІЧ-спектроскопічними та рентгеноструктурними методами. Встановлено, що всі досліджувані композиції найбільш інтенсивно біодеградують через 1 місяць інкубації, що супроводжується падінням міцності при розриві на 80-92 %. За результатами ІЧ-спектроскопічних досліджень біодеградація відбувається по естерним та етерним зв'язкам з одночасним перерозподілом системи водневих зв'язків між вільними і асоційованими C=O-, C–O-, NH- і OH-групами полімерної матриці. Підтверджено релаксаційний характер процесів структуроутворення в об'ємі полімерних композицій під впливом біологічного середовища 199.

Епоксиполіуретанові (ЕПУ) композиційні матеріали є перспективними для отримання матеріалів медичного призначення. Епоксидна складова таких композицій зумовлює високі фізико-механічні показники матеріалу, поліуретан надає еластичності і сприяє підвищеній біосумісності.

Відоме використання матеріалів на основі епоксиполіуретанів для пластики кісткових уражень: для лікування туберкульозу кісток [1], травматичних переломів в щелепно-лицевій хірургії [2] як накісних пластин для остеосинтезу [3, 4].

Авторами [5] отримано ЕПУ композиційні матеріали на основі олігооксипропіленфумарату наповнені фероценом. Використання фероцену як наповнювача надає біологічної активності, а олігооксипропіленфумарату, як олігоестерної складової – підвищує фізико-механічні властивості композицій та завдяки наявності естерних груп надає здатності до біодеградації. Оскільки отримані полімерні матеріали є біосумісними, а наявність фероцену у їх складі спричинила утворення більш зрілої та тонкої сполучнотканинної капсули навколо імплантованого зразка, запропоновано використовувати в медицині як біологічно активні кісткові імплантанти тривалого терміну дії [6].

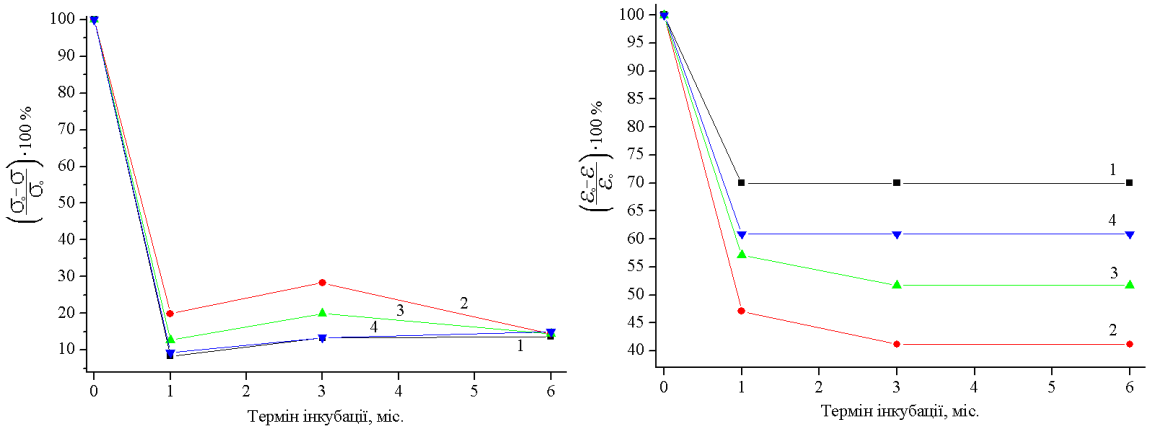
Одним із етапів при розробці біологічно активних композиційних матеріалів медичного призначення з метою використання як імплантаційних матеріалів є вивчення перебігу біодеградації для прогнозування поведінки полімерного матеріалу в організмі людини в умовах, які імітують середовище організму. Тому мета роботи полягає в дослідженні біодеградації ЕПУ композиційних матеріалів наповнених фероценом за зміною їх фізико-механічних властивостей та структури під впливом біологічного модельного середовища з використанням фізико-механічних, ІЧ-спектроскопічних та рентгеноструктурних методів аналізу.

Досліджували зразки ЕПУ композицій наповнені фероценом у кількості 0,0; 0,1; 0,5; 1,0; 3,0; 5,0; 10,0 мас.%: ЕПУ; ЕПУ(0,1Ф); ЕПУ(0,5Ф); ЕПУ(1,0Ф); ЕПУ(3,0Ф); ЕПУ(5,0Ф) ЕПУ(10,0Ф) відповідно до і після інкубації в біологічному середовищі 199 (БС 199) протягом 1,3 і 6 місяців.

За результатами фізико-механічних випробувань через 1 місяць інкубації спостерігається значне зменшення значень міцності при розриві та відносного подовження як для зразків ЕПУ, так і ЕПУ композицій з фероценом (рис. 1), що свідчить про інтенсивний перебіг процесів біодеградації досліджуваних матеріалів під впливом модельного середовища на даному терміні спостереження. Причому найбільш інтенсивно цей процес спостерігається для ЕПУ ненаповненого фероценом.

Введення фероцену до складу ЕПУ в кількості 0,1 мас. % дещо уповільнює цей процес. Міцність при розриві після 1 місяця інкубації ЕПУ(0,1Ф) зменшується на 80,1 % в порівнянні з ЕПУ, для якої зменшення міцності при розриві складає 91,6 %. Однак на той же термін спостереження в ряду ЕПУ композицій зі збільшенням вмісту фероцену до 10,0 % за показниками міцності композицій біодеградують більш інтенсивно. Падіння міцності при розриві композицій ЕПУ(10,0Ф) складає 90,7 %.

Через 3 і 6 місяців інкубації міцність при розриві всіх досліджуваних зразків дещо зростає (в порівнянні з 1 місяцем інкубації) на 29,7-37,0 % – після 3 місяців і на 38,2-54,7 % – після 6 місяців, а відносне подовження залишається незмінним (ε = 7 %). Нелінійна залежність міцності досліджуваних зразків від терміну їх інкубації може бути зумовлена перерозподілом водневих зв'язків під впливом модельного середовища, що могло привести до утворення більш впорядкованої структури, і як наслідок, до



а) *б*)

Рисунок 1. Процентна залежність відносного подовження (*а*) та міцності при розриві (*б*) від терміну інкубації: 1 – ЕПУ; 2 – ЕПУ(0,1Ф); 3 – ЕПУ(3,0Ф); 4 – ЕПУ(10,0Ф).

незначного зростання фізико-механічних властивостей через 3 місяці інкубації у модельному середовищі.

За даними ІЧ-спектроскопії на спектрах композицій, які не містять в своєму складі фероцену (ЕПУ) (рис. 2) зі збільшенням терміну інкубації в БС 199 спостерігається зменшення інтенсивності смуги $\nu_{C=O}$ олігоестеру і уретанових фрагментів (1727 см$^{-1}$) та смуги ν_{C-O} етерних груп (1070 см$^{-1}$), підвищення інтенсивності смуги $\nu_{C=Oасоц.}$ (1710 см$^{-1}$). Спостерігається перерозподіл системи водневих зв'язків через біодеградацію ЕПУ за рахунок гідролізу естерних та етерних зв'язків, згідно тривіального шляху біодеградації поліуретанів [7], та появи вільних від водневих зв'язків акцепторів і донорів протонів, здатних утворювати асоціати.

Зі збільшенням терміну інкубації композицій в БС 199 помітне слабке зміщення смуги ν_{NH+OH} – 3395 см$^{-1}$ в область більших частот 3410 см$^{-1}$, що вказує на появу більшої кількості вільних NH- і OH-груп (рис. 2).

Зміни, викликані впливом БС 199 на ЕПУ(0,1Ф) аналогічні попереднім: зменшення інтенсивності смуг $\nu_{C=O}$ та ν_{C-O}, збільшення інтенсивності смуги $\nu_{C=O\ асоц}$, дуже слабе зміщення смуги ν_{NH+OH} в область більших частот із збільшенням терміну інкубації.

Для ЕПУ(10,0Ф) зниження інтенсивності смуг $\nu_{C=O}$ олігоестеру і уретанових фрагментів та ν_{C-O} етерних груп відбувається більшою мірою. Проте смуга ν_{NH+OH} залишається не змінною.

Порівнюючи зміни інтенсивності $\nu_{C=O}$ видно, що найбільше падіння смуги 1730см$^{-1}$ (на 14,4 %) і найбільший ріст смуги 1710см$^{-1}$ (на 55,0 %) спостерігається після 6 місяців інкубації в БС ЕПУ(0,1Ф).

Зміни пов'язані зі смугами $\nu_{C=O}$ уретанових груп зв'язаних 1710 см$^{-1}$ і вільних та слабо зв'язаних 1730 см$^{-1}$ водневими зв'язками пов'язані з деструктуруванням полімерних композицій в 199 БС (збільшення кількості більш зв'язаних молекул водневими міжмолекулярними зв'язками). А відмінність змін у ЕПУ(10,0Ф) можна пояснити можливим утворенням метал-полімерних комплексів між атомом феруму фероцену і полярними групами полімерної матриці.

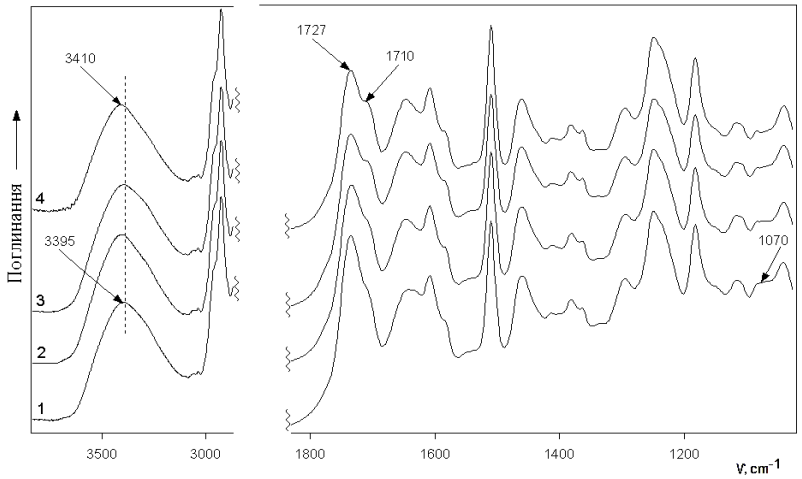


Рисунок 2. Фрагменти ІЧ-спектрів ЕПУ до та після інкубації в БС 199: 1 – контроль; 2 – 1 місяць; 3 – 3 місяці; 4 – 6 місяців.

Аналіз ширококутових рентгенівських дифрактограм ЕПУ, ЕПУ(0,5Ф) та ЕПУ(10,0Ф) до та після інкубації у БС 199 встановив, що аморфна структура композицій залишається незмінною після перебування в модельному середовищі.

На величину періоду розміщення в просторі мікрообластей гетерогенності ($D \approx 3{,}8$ нм) ЕПУ та ЕПУ(0,5Ф) біологічне середовище не вливає. Однак ефективний розмір мікрообластей гетерогенності ЕПУ, витриманого в БС 199 є дещо більшим (l_p = 2,5±0,3 нм), ніж у вихідному зразку (l_p = 2±0,2 нм), а l_p ЕПУ(0,5Ф) є дещо більшою ($l_p \approx 3$ нм), ніж у ненаповненої композиції. Зростання величини l_p при інкубації зразків у БС, є наслідком релаксаційного характеру (протікання з часом) процесів структуроутворення та в результаті утворення полімер-металічних координаційних центрів в об'ємі композиції.

Біологічне середовище дещо впливає на величину періоду D чергування в просторі однотипних за величиною локальної електронної густини (ρ) мікрообластей гетерогенності зразка ЕПУ(10,0Ф) (таблиця).

Таблиця

Параметри мікрогетерогенної структури ЕПУ(10,0Ф), інкубованого у БС 199 від 1 до 6 місяців

Зразок	$2\theta_m$, град.	D, нм	l_p, нм
ЕПУ(10,0Ф)-контроль.	2,40	3,68	3,2
ЕПУ(10,0Ф)-1 міс.	2,40	3,68	3,2
ЕПУ(10,0Ф)-3 міс.	2,45	3,60	3,4
ЕПУ(10,0Ф)-6 міс.	2,50	3,53	4,5

Після інкубації в БС 199 більше 1 місяця існує тенденція до зменшення величини D, що може бути лише наслідком протікання в часі процесів сегрегації жорстких і гнучких блоків поліуретанової складової композицій. Величина діапазону гетерогенності l_p, ефективний розмір мікрообластей гетерогенності при інкубації ЕПУ(10,0Ф) у БС 199 зростає (таблиця). Це узгоджується зі зміною в часі величини D і є підтвердженням релаксаційного характеру процесів структуроутворення в об'ємі полімерних систем. Разом з тим, інкубація протягом 6 міс. у БС 199 зразка ЕПУ(10,0Ф) привела до того, що $l_p > D$. l_p може бути менше або дорівнювати величині D [8], оскільки $l_p = D$ характеризує той стан, коли однотипні мікрообласті торкаються одна одної своїми краями. Тому, значне зростання однотипних мікрообластей гетерогенності після витримки зразка в БС 199 протягом 6 міс. може бути наслідком взаємодії між функціональними групами цього середовища і уретановими і амідними групами композиції.

Таким чином, результати випробувань *in vitro* показали, що при інкубації фумаратвмісних епоксиполіуретанів в модельному середовищі відбуваються процеси біодеградації, які супроводжуються зміною властивостей та структури досліджуваного матеріалу. Встановлено, що всі досліджувані композиції найбільш інтенсивно біодеградують через 1 місяць інкубації, що супроводжується падінням міцності при розриві на 80-92 %. За результатами ІЧ-спектроскопічних досліджень біодеградація відбувається по естерним та етерним зв'язкам з одночасним перерозподілом вільних і зв'язаних водневими зв'язками C=O, C–O, NH і OH груп полімерної матриці. Підтверджено релаксаційний характер процесів структуроутворення в об'ємі полімерних композицій під впливом біологічного середовища 199.

1. Пат. України на корисну модель 59922 Україна МПК8 C08L 63/02, C08L 75/04, A61F 2/18, A61K 31/00. Полімерний композиційний матеріал для остеосинтезу / Галатенко Н.А., Рожнова Р.А., Горбунова Н.О. – Опубл. 10.06.2011. – Бюл. № 11.
2. Галатенко Н.А., Куксін А.М., Рожнова Р.А, Астапенко О.О. Поліуретан-епоксидні композиції з підвищеними механічними властивостями для реконструктивних операцій у щелепно-лицьовій хірургії // Доповіді НАНУ. – 2007. – № 3. – С. 142-147.
3. Декл. пат. України 13318, МПК C09K 3/32. Полімерний композиційний матеріал для пластики кісткових тканин / Галатенко Н.А., Куксін А.М., Остапенко О.О., Рожнова Р.А. – Опубл. 15.03.2006. – Бюл. № 3.
4. Пат. України 79557, МПК[8] C2, C 08J 3/20. Спосіб одержання полімерного композиційного матеріалу / Куксін А.М., Галатенко Н. А, Рожнова Р.А., Астапенко О.О. – Опубл. 25.06.2007. – Бюл. № 9.
5. Галатенко Н.А., Руденчик Т.В., Рожнова Р.А., Кулєш Д.В., Демченко І.Б. Фероценвмісні епоксиполіуретанові композиції як перспективний матеріал для пластики кісткових уражень // Полімерний журнал. – 2013. – Т. 35. – № 2. – С. 192-197.
6. Руденчик Т.В., Рожнова Р.А., Кулєш Д.В., Демченко І.Б., Галатенко Н.А. Дослідження біосумісності нових епоксиполіуретанових композицій медичного призначення // Пластична та реконструктивна хірургія. – 2012. – № 1. – С. 18-24.
7. Пхакадзе Г.А. Биодеструктируемые полимеры. – Киев: Наукова думка, 1990. – 160 с.
8. Штомпель В.И., Керча Ю.Ю. Структура линейных полиуретанов. – Киев: Наук. Думка, 2008. – 248 с.

ВПЛИВ УМОВ ПРИГОТУВАННЯ НА ПЕРКОЛЯЦІЙНУ ПОВЕДІНКУ СИСТЕМ НА ОСНОВІ ПЕГ/БШВНТ

Ю.В. Яковлев, В.В. Клепко

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
Харківське шосе, 48, 02160, Київ, Україна
yakovlevyv87@gmail.com

В останній час з боку дослідників велика увага приділяється дослідженню полімерних систем наповнених нанорозмірними наповнювачами, зокрема багатошаровими вуглецевими нанотрубками(БШВНТ). Полімерні системи, наповнені БШВНТ, мають більшу електричну провідність, покращені механічні та теплові властивості, тощо. Основною відмінністю БШВНТ перед іншими типами нанорозмірних наповнювачів є їх анізотропія форми, так значення відношення довжини до діаметру зазвичай сягає ~1000. Це дозволяє отримати пороги перколяції набагато менші ніж у випадку ізометричних наповнювачів. Проте отримані, наприклад, методом CVD (хімічного осадження з парової фази) нанотрубки знаходяться у вигляді агрегатів. Ефективне аспектне відношення таких агрегатів менше ніж в окремих нанотрубок, що в свою чергу збільшує концентрацію наповнювача при якій утворюється неперервний кластер В даній роботі представлені результати досліджень впливу умов приготування на поріг перколяції в системі на основі поліетиленгліколю ПЕГ-400 (M_w=400).

Результати досліджень для систем ПЕГ-400/БШВНТ, отриманих за допомогою ультразвукової диспергації та механічного змішування, представлені на рисунку.

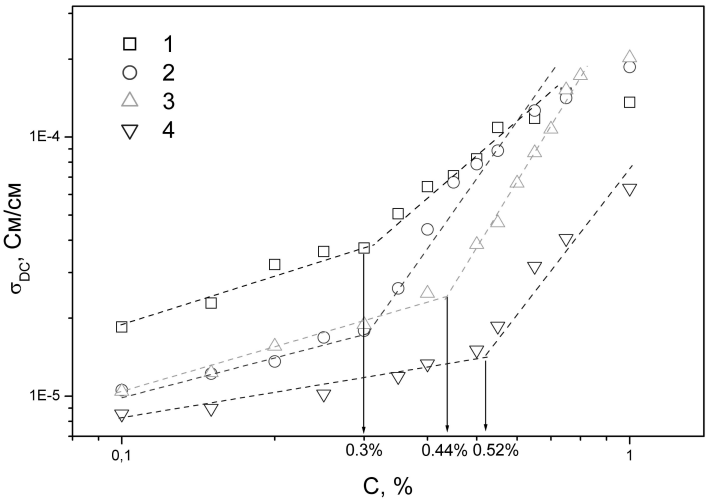


Рисунок. Концентраційні залежності провідності при постійному струмі(σ_{DC}) для системи ПЕГ-400/БШВНТ. Криві 1,2,3 – ультразвукове змішування 0,5, 2,5 та 5 хв відповідно; 4-механічне змішування.

Встановлено, що варіювання часу ультразвукової диспергації обумовила зміни електричної поведінки наповнених систем, що пов'язано з морфологією агрегатів нанотрубок, а також зміни порогів перколяції. Для найменшого часу диспергації (0,5 хв) електропровідні канали в наповненій полімерній системі формуються початковими агрегатами нанотрубок, руйнування нанотрубок майже не відбувається, а досить велика кількість наповнювача перебуває в агрегованому стані. Збільшення часу диспергації ультразвуку, як видно з рисунку, призводить до зсуву порогу перколяції в бік більших концентрацій, що пов'язано з руйнуванням як агрегатів, так окремих нанотрубок, а отже до зменшення середнього значення аспектного відношення для наповнювача. При механічному змішуванні наповнювач переважно перебуває у вигляді крупних агрегатів (ефективне аспектне відношення мале), кількість контактів між нанотрубками мала, і тому поріг перколяції збільшується.

СТЕНДОВІ ПРЕЗЕНТАЦІЇ

POSTER PRESENTATIONS

THE HYDRODYNAMIC AND MOLECULAR-WEIGHT CHARACTERISTICS OF CARBOSILANE PSEUDO-DENDRIMER

A.I. Amirova[1], T.U. Titika[1], N.A. Sheremetyeva[2], A.P. Filippov[1]

[1]Institute of Macromolecular Compounds of the Russian Academy of Sciences
31 Bolshoy pr. V.O., 199004 St. Petersburg, Russia
aliram@rambler.ru
[2]N.S. Enicolopov Institute of Synthetic Polymer Materials of Russian Academy of Sciences
70 Profsoyuznaya st., 117393 Moscow, Russia

In spite of the hyperbranched polymers (HBP) and dendrimers are synthesized during last 20 years, not all features of their solution behavior are revealed. By now the relationship between molecular properties and molar masses (MM), degree of branching (DB), and spacer's length are determined. The role of such structure details as distribution of branching points or regularity of branching is not clear.

The purpose of our work was to find what structure feature – the regularity or degree of branching – plays a key role in hydrodynamic behavior of HBP. We studied the carbosilane pseudo-dendrimer that was produced by two-step procedure. At first stage, the hyperbranched poly(diallyl carbosilane) with DB = 50% was synthesized [1]. After that hyperbranched polymer was modificated in way that all linear monomer units become the dendritic ones [2]. So, the DB grew up to 100%, as this for "perfect" dendrimers. The resulting irregular system with DB = 100% is called as pseudo-dendrimer.

The experiments were carried out by the molecular hydrodynamic and optic methods, such as the viscometry, static and dynamic light scattering, sedimentation-diffusion analysis. The five fractions in wide range of MM were investigated in hexane solutions.

The hydrodynamic and molecular-weight characteristics measured that allowed to plot Mark-Kuhn-Howink dependences for intrinsic viscosity and hydrodynamic dimensions. The effect of branching regularity was determined by comparison of hydrodynamic behavior studied polymer and its analogs – initial hyperbranched polycarbosilane [1] and carbosilane dendrimer [2].

This work was supported by Russian Foundation for Basic Research (project 11-03-00353-a).

1. E.B. Tarabukina, et al. Polymer Sci. A. 2006. V. 48. N 9. P. 974-980.
2. A.P. Filippov, et al. Macromol. Symp. 2012. V. 316. P. 43-51.
3. E.A. Tatarinova, et al. Russ. Chem. Bull. 2004. V. 53. N 11. P. 2591-2600.

ПОЛІМЕРНІ КОМПОЗИЦІЙНІ СЦИНТИЛЯТОРИ ДЛЯ СУЧАСНИХ ДЕТЕКТУЮЧИХ ПРИСТРОЇВ

Л.А. Андрющенко, І.М. Дубцов, В.О. Тарасов

Інститут сцинтиляційних матеріалів НАН України
пр. Леніна, 60, 61001, Харків, Україна
andryushenko@isma.kharkov.ua

Узагальнено літературні дані й наведені власні дослідження по розробці композиційних матеріалів на основі різних полімерних матриць і сцинтиляційних мікро- та нанопорошків органічних й неорганічних кристалів. Показано, що розроблені композиційні сцинтилятори відповідають вимогам, які пред'являються до сучасних детектуючих пристроїв.

Для створення сучасних детектуючих пристроїв широко використовують органічні й неорганічні монокристали, які є найбільш ефективними сцинтиляторами. Разом із тим їм властивий і ряд таких недоліків, як складність технологічного виробництва вирощування й обмеженість розмірів по площі. Це призводить до підвищення вартості сцинтиляційних виробів. Більш дешевими в порівнянні з монокристалами є полімерні композиційні сцинтилятори, які можуть бути використані для створення детекторів іонізуючих випромінювань великої площі й довільної геометричної форми. Однією з переваг композиційних полімерних сцинтиляторів є можливість варіації їхнього складу не тільки за рахунок застосування різних по своїй природі полімерів і сцинтилюючих порошків, але й введення різних органічних і неорганічних сполук, що додають нових властивостей детектору іонізуючих випромінювань.

У даній роботі узагальнені літературні дані й наведені результати власних досліджень по розробці композиційних сцинтиляторів на основі різних полімерних матриць, які містять сцинтиляційні мікро - та нанопорошки органічних і неорганічних кристалів. Описано вплив способів виготовлення різних композиційних сцинтиляційних елементів на їхні властивості. Розглянуто й проаналізовано фактори, які є визначальними для однорідного розподілу сцинтиляційних порошків у полімерній матриці. Наведено результати досліджень сцинтиляційних характеристик композитів та нанокомпозитів у порівнянні з монокристалічними сцинтиляторами. Відзначено переваги сцинтиляційних детекторів на основі композиційних сцинтиляторів, що містять нанопорошки неорганічних кристалів.

Показано, що простість технології одержання полімерних композиційних сцинтиляторів дозволяє виготовляти на їхній основі детектори великої площі й складних конфігурацій для різних застосувань. Зокрема, на основі поліметилметакрилату, мікрокристалічного сцинтилюючого порошку ZnS:Ag та субмікрокристалічного порошку ^{6}LiF, що виконує функцію конвертора, розроблені композиційні сцинтилятори для реєстрації теплових нейтронів. Розроблені сцинтилятори мають більш високий світловий вихід та високу ефективність реєстрації теплових нейтронів у порівнянні з відомими композиційними сцинтиляторами ZnS:Ag/^{6}LiF. Встановлено, що збільшення світлового виходу сцинтиляторів було досягнуто за рахунок оптимального розміру порошків сцинтилятору й конвертора, та обробки їхньої поверхні гексаметилдисилазаном. Такими сцинтиляційними матеріалами можна замінити дорогі, дефіцитні й недовговічні ^{3}He-лічильники, які застосовуються в ядерних технологіях, для пошуку корисних копалин, при створенні радіаційних порталів, що призначені для інспекції несанкціонованих переміщень ядерних матеріалів.

Значні перспективи для створення детекторів великої площі мають кремнійорганічні полімери. Це пов'язано з їх підвищеною (у порівнянні зі звичайними сцинтиляційними пластмасами) радіаційною стійкістю, гідрофобними властивостями та прозорістю. На основі олігометилфенілсилоксанів із кінцевими вінілсилоксигрупами та мікрокристалічного порошку активованого паратерфенілу розроблено гелеподібні сцинтиляційні елементи для реєстрації короткопробіжних іонізуючих випромінювань та для спектрометрії низьких потоків швидких нейтронів. Цінними властивостями розроблених композиційних сцинтиляторів є те, що вони не потребують енерговитрат при вулканізації. Збільшення площі, висока ефективність реєстрації β-часток й швидких нейтронів та поліпшена експлуатаційна стійкість сприяють подальшому розвитку апаратури для ядерно-фізичних досліджень із підвищеною чутливістю й вибірковістю.

Показано, що полімерні композиційні сцинтилятори мають поліпшені кінетичні характеристики висвічування. Зокрема, композиційні сцинтилятори на основі епоксидного клею XTR-311 та порошку CsI:Tl із розміром зерна 20-30 мкм і концентрацію активатора 9,6-9,9 · 10^{-2} мас. % мають вихід та

спектральний склад, що не відрізняються від зразків монокристалічного сцинтилятору, але мають набагато менше значення відносного післясвічення. Рівень післясвічення таких сцинтиляторів через 100 мілісекунд (мс) дорівнює 0,076 %. Зменшення часу висвічування детекторів особливо актуально для фізики високих енергій, детекторів, які працюють в умовах підвищеної густини, що дозволить покращити їхнє часове розділення. Досить перспективним показав себе метод формування композиційних сцинтиляторів із пластмаси, наприклад, полістиролу, що містить 2,5 дифенілоксазол, 1,4-біс-(5-феніл-2-оксазоліл)-бензол, та "важкого" компонента (сполуки з високим атомним номером Z). Завдяки великій густині важкого компонента композиції забезпечується висока ефективність поглинання рентгенівського випромінювання й перетворення його в електрони й низкоенергетичні рентгенівські кванти, які поглинаються органічною полімерною матрицею, і збуджують її свічення. Цей метод надає можливість створення нового типу перетворювачів із малим часом висвічування та високим світловим виходом. Такі сцинтилятори можуть бути використані в різних системах діагностики, у ядерній фізиці, фізиці елементарних часток і ядерній медицині.

Значне зниження часу й поліпшення оптичних властивостей демонструють композиційні сцинтилятори, що містять сцинтиляційні порошки з нанорозмірними частками. Зокрема, плівки на основі полістиролу, які вміщують 17 мас. % часток оксиду гадолінію із розміром 40 нм, мають більш високу прозорість ніж плівки із розміром часток 10 мкм. Встановлено, що відношення поглинання в області 420 нм для плівок із нанорозмірними частками зменшується зі збільшенням товщини плівок від 2,5 (для плівок, що мають товщину 0,08 мм) до 1,14 (для плівок, що мають товщину 0,2 мм). На основі кремнійорганічного каучуку та нанорозмірних кристалічних порошків вольфраматів цинку розроблено плівкові сцинтилятори, що мають світловий вихід 80% відносно монокристалічного сцинтилятору та значно нижче післясвічення - 0,07 % через 3 мс і 0,05 % через 20. Такі сцинтилятори можуть бути використані в детекторах для комп'ютерної томографії.

На основі поліметилфенілсилоксанового лаку та нанокристалічного порошку оксіортосилікату лютецію з розміром часток 50 нм розроблено плівкові сцинтилятори, що характеризуються збільшенням швидкодії. При цьому кремнійорганічна матриця виконує захисну функцію, знижує взаємодію часток з атмосферою навколишнього середовища. Розроблені сцинтиляційні плівки можуть бути використані для сучасних систем реєстрації та візуалізації іонізуючих випромінювань, які потребують високого просторового й часового розділення.

На основі нітроцелюлози та нанорозмірних часток оксиду лютецію сферичної форми з діаметром 100 нм розроблено композитні плівки, що формувалися методом поливу «painting technique» та «sping-coating». Встановлено, що найбільша щільність упакування сцинтиляційних часток досягається в плівках, що отримані методом поливу. На їхній основі виготовлено детектор рентгенівського випромінювання, що характеризується високою чутливістю й високим просторовим розділенням.

Таким чином, розроблені композиційні сцинтилятори на основі різних полімерних матриць, що містять сцинтиляційні мікро - і нанопорошки органічних та неорганічних кристалів, відповідають комплексу вимог до сцинтиляційних матеріалів для використання в сучасних детектуючих пристроях.

ПІНОПОЛІУРЕТАНИ НА ОСНОВІ РОСЛИННИХ ОЛІЙ

І.В. Янович, О.Р. Ахранович, Л.А. Марковська, Л.П. Робота, Ю.В. Савельєв

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

Синтезированы новые эластичные пенополиуретаны на основе растительных масел. РМ вводили в ППУ в составе изоцианатных форполимеров. Это приводит к инициированию процесса деградации материалов, о чем свидетельствуют значительные потери их массы в условиях окружающей среды (8-13 %), по сравнению с ППУ-матрицей (2 %). Варьирование содержания растительного масла дает возможность регулировать морфологические характеристики пор, определяющие свойства новых ППУ и позволяет эффективно регулировать процес их деградации.

Рослинні олії (РО) - тригліцериди вищих жирних кислот (ВЖК) - нетоксичні біодеградабельні природні сполуки з майже невичерпними поновлюваними запасами. Завдяки наявності різноманітних функціональних груп РО є перспективним матеріалом для хімічної модифікації та отримання на їх основі різноманітних покриттів, біопалив, мастил, косметики, фарб, препаратів народної медицини, а також полімерів, таких як поліестери, алкідні, епоксидні смоли, поліоли, поліетери, поліестераміди, поліуретани та ін. [1-3].

Залишки ВЖК, що входять до складу РО містять різні функціональні групи, такі як гідроксильні, епоксидні та оксидні групи, подвійні зв'язки, що відкриває можливість їх хімічної модифікації. У рициновій (касторової) олії (КО) більшу частину становлять радикали рицинолевої кислоти, які містять у своєму складі гідроксильні групи. КО та гідроксилвмісні похідні РО, що включають діоли, тріоли, поліоли, поліестери, алкіди, поліестераміди, поліетераміди та ін., можуть бути використані для виготовлення на їх основі поліуретанів.

Кількість публікацій відносно синтезу ППУ, які містять фрагменти РО у складі макроланцюга достатньо невелика, що пов'язано передусім з труднощами його проведення: хімічної модифікації, підбору оптимальних умов з метою отримання полімеру строго визначеної будови.

Для синтезу ППУ використовували: прості і складні олігоефіри; толуїлендіізоцианат; каталізатори: трис-(диметиламінометил) фенол, октоат олова; стабілізатори піни: блок-співполімер полідиметилсилоксану і алкіленоксидів, вазелінову олію. ППУ-РО синтезували у дві стадії: перша – синтез ізоціанатного форполімеру, друга – синтез ППУ. Таким способом були отримані ППУ на основі рицинової олії з вмістом олії від 24 до 45 % мас. та ППУ на основі гідроксилвмісних реакційноздатних олігомерів (ГРО) з вмістом рослинного компоненту 24 % мас.

Склад отриманих таким способом ППУ та фізико-механічні показники наведено в таблиці 1.

Слід відмітити, що при одностадійному способі синтезу ППУ з введенням КО або ГРО в поліольний компонент стабільну піну отримати не вдалося, оскільки гліцериди вищих жирних кислот є піногасниками, а їх введення призводить до коалесценції.

Синтезовані нами ППУ на основі рослинних олій мають деформаційно-міцнісні характеристики в межах експлуатаційних вимог до таких матеріалів (таблиця 1).

Звертає увагу різке підвищення міцності ППУ-РО, порівняно з ППУ-матрицею вони збільшуються в 1,5-2 рази, причому зі збільшенням концентрації РО збільшується міцність. Введення в ППУ РО практично не змінює відносне подовження при розриві, відмічається незначне зменшення показників.

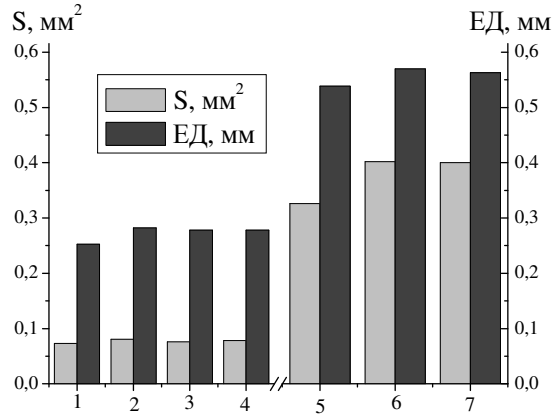
Введення до складу ППУ РО або ГРО на стадії синтезу ІФП знаходить відображення на розмірних характеристиках комірок ППУ (рисунок).

Таблиця 1

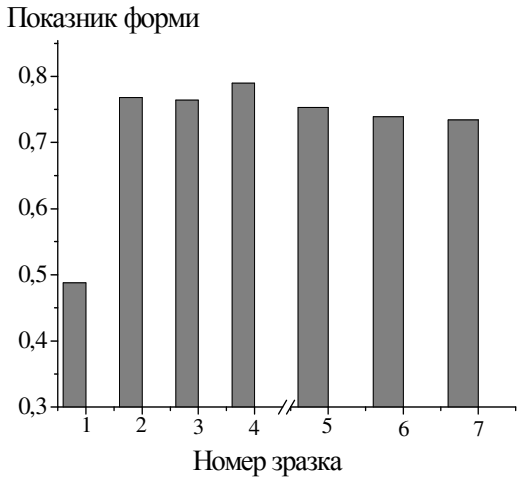
Склад отриманих ППУ-РО та фізико механічні показники

Зразок	Ізоціанат	ІФП, тип олії				ρ, кг/м3	σ, кПа	ε, %	ВП, %	ПП, мг/см2×год
ППУ-матриця	ТДІ	-	-	-	-	48	183,0	139,3	0,027	3,53
ППУ-КО (24 %)	ТДІ	КО	-	-	-	59	302,3	137,1	0,215	2,03
ППУ-КО (30 %)	ТДІ	КО	-	-	-	68	346,0	136,5	0,246	2,05
ППУ-КО (45 %)	-	КО	-	-	-	76	354,0	136,0	0,351	2,02
ППУ-СО (24 %)	-	-	СО	-	-	72	349,3	129,6	0,201	4,06
ППУ-ЛО (24 %)	-	-	-	ЛО	-	71	340,7	128,9	0,216	3,97
ППУ-ПО (24 %)	-	-	-	-	ПО	72	342,0	129,1	0,197	4,09

З діаграм середніх значень показників площі (S) та еквівалентного діаметру (ЕД) видно, що введення РО збільшує ці показники, особливо це спостерігається при введенні ГРО: ЕД збільшується ~ в 2 рази, а S ~ в 5 раз. Збільшення вмісту КО приводить до незначного зменшення розмірів комірок.



(а)



(б)

Рисунок. Діаграми середніх значень площі, еквівалентного діаметру і показника форми комірок в ППУ: 1 – ППУ-матриця; 2 – ППУ-КО (24 %); 3 – ППУ-КО (30 %); 4 – ППУ-КО (45 %); 5 – ППУ-СО (24 %); 6 – ППУ-ЛО (24 %); 7 – ППУ-ПО (24 %).

Аналіз даних наведених в таблиці 2 підтверджує залежність між розмірними характеристиками комірок та паропроникністю: збільшення S та ЕД викликає збільшення паропроникності зразків. Одночасне збільшення розмірних характеристик комірок та ρ ППУ-РО свідчить про потовщення стінок комірок відносно ППУ-матриці.

Таким чином, шляхом введення РО до складу базового ППУ вдалося певною мірою покращити фізико-механічні властивості ППУ.

Результати досліджень впливу РО на здатність ППУ-РО до деградації в ґрунті свідчать, що введення РО в структуру макроланцюга приводить до збільшення швидкості деградації (таблиця 2).

Таблиця 2

Оцінка результатів деградації ППУ-РО та ППУ-РО-ПС в ґрунті

Зразок ППУ	Втрата маси після інкубування, %		Зміна pH ґрунту *	
	1 міс	3 міс	1 міс	3 міс
ППУ-матриця	2,13	2,15	7,17	7,17
ППУ-КО (24 %)	5,38	7,74	7,15	7,13
ППУ-КО (30 %)	7,84	10,05	7,15	7,11
ППУ-КО (45 %)	9,58	12,69	7,14	7,11
ППУ-СО (24 %)	6,42	8,37	7,15	7,12
ППУ-ЛО (24 %)	6,96	8,01	7,14	7,12
ППУ-ПО (24 %)	7,02	8,48	7,14	7,12

Синтезовані нові еластичні пінополіуретани на основі рослинних олій. РО вводили в ППУ у складі ізоціанатних форполімерів. Це призводить до ініціювання процесу деградації матеріалів, про що свідчать значні втрати їх маси в умовах навколишнього середовища (8-13 %), у порівнянні з ППУ -матриця (2 %). Варіювання вмісту рослинної олії дає змогу регулювати морфологічні характеристики комірок, що визначають властивості нових ППУ і дозволяє ефективно регулювати процес їх деградації.

1. W.Trakarnpruk, S. Porntangjitlikit Palm oil biodiesel synthesized with potassium loaded calcined hydrotalcite and effect of biodiesel blend on elastomer properties. Renewable Energy. – 2008. – Vol. 33, № 7. – P. 1558–1563.
2. Y.-S. Yu, W. Yo, A. Wasche Chemicalcomposition, functionalproperties, and bioactivities of rapeseedproteinisolates. Food Chemistry. – 2008. – Vol. 107, № 1. – P. 32–39.
3. J.S.J. Alonso, J.A.L. Sastreb, C. Romero-Avilab, E. Lópeza. A note on the combustion of blends of diesel and soya, sunflower and rapeseedvegetableoils in alightboile. Biomass and Bioenergy. – 2008. – Vol. 32, № 9. – P. 880–886.

ПІНОПОЛІУРЕТАНИ НА ОСНОВІ СУЛЬФАДІАЗИНУ

О.Р. Ахранович, В.І. Литвяков, Л.А. Марковська, Ю.В. Савельєв

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

Синтезированы новые пенополиуретаны на основе сульфадиазина, сульфадиазина натрия, сульфадиазина серебра. Полученные пенополиуретаны бактерицидные, биосовместимые материалы. Проведена модельная реакция сульфадиазина с фенилизоцианатом. На основании проведенных исследований можно предположить, что сульфадиазин в пенополиуретане может находиться как в связанном, так и в не связанном виде.

Здавна людина використовує природні матеріали органічного походження для медичних цілей: каучук, різноманітні ефірні олії, бавовну, шовк. В даний час найбільш широко використовують штучні або синтетичні матеріали, оскільки в процесі їх виробництва є можливість впливати на властивості матеріалів, а отже, можливо цілеспрямовано змінювати споживчі властивості медичних виробів.

В даний час виробництво перев'язувальних засобів нового покоління - галузь хімії полімерів медичного призначення, яка інтенсивно розвивається. Сучасні перев'язувальні засоби за своїм дизайном і властивостями істотно відрізняються від традиційних. Під терміном "покриття на рану" маються на увазі не тільки звичні текстильні матеріали (марля, сітка, трикотаж, неткане полотно), але і плівки, плівко - композиції, губки, гідроколоїди, гелі, пасти і комбінації різних матеріалів [1-3]. Крім того, від перев'язувального засобу очікується і лікувальна дія, багато з них є носіями біологічно активних речовин, які десорбуються в рану в необхідному дозуванні.

Головна роль у здійсненні перерахованих функцій перев'язувального засобу належить полімерній матриці. Різноманіття створених до теперішнього часу покриттів на рану пояснюється широким спектром полімерів, які використовуються, оскільки саме комплекс їх фізико-хімічних характеристик визначає властивості і функції пов'язки.

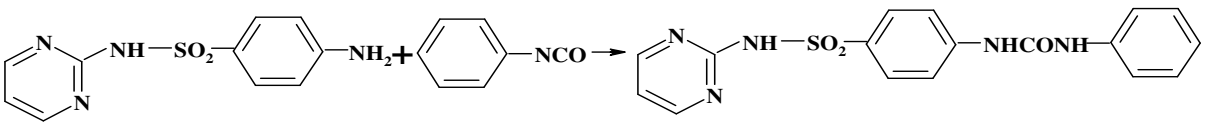
Пінополіуретани (ППУ) внаслідок гетерогенності своєї структури є перспективним біосумісними полімерами [4-7]. Завдяки біосумісності ППУ отримали широке поширення в медицині як адсорбенти та полімерні матриці - носії лікарських форм при виготовленні різного типу покриттів (пін, губок, пов'язок) на гнійні і опікові рани [8-10], систем виділення і доставки лікарських речовин [11].

Продовжуючи дослідження[12-14], що проводяться у відділі хімії гетероланцюгових полімерів і взаємопроникних полімерних сіток, стосовно синтезу пінополіуретанів з комплексом цінних властивостей нами запропоновано вводити до складу ППУ сульфадіазин (4-Аміно-N-2-піримідинілбензолсульфонамід у вигляді срібної або натрієвої солі).

Сульфадіазин активний відносно грам-позитивних та грам-негативних мікроорганізмів (*Pseudomonas aeruginosa, Escherichia coli, Proteus spp., Staphylococcus spp., Klebsiella spp.),* грибів роду *Candida* (у т.ч. *Candida albicans*) і дерматофітів.

Для синтезу ППУ використовували: прості і складні олігоефіри; толуїлендіізоцианат; каталізатори: трис-(диметиламінометил) фенол, октоат олова; стабілізатори піни: блок-співполімер полідиметилсилоксану і алкіленоксидів, вазелінову олію, сульфадіазин (СД), сульфадіазин натрію (СДNa), сульфадіазин срібла (СДAg). Вміст СД, СДNa, СДAg в ППУ складає 1%.

Виходячи з міркувань, що сульфадіазин в ППУ може бути як хімічно зв'язаним, так і хімічно не зв'язаним і виконувати роль фізичного наповнювача нами проведено модельну реакцію. Модельну сполуку отримували за реакцією сульфадіазину з фенілізоціанатом (мольне співвідношення 1:1) у мінімальній кількості диметилформаміду. Перебіг реакції контролювали методом ІЧ-спектроскопії шляхом визначення вмісту вільних NCO-груп (νNCO = 2260 см$^{-1}$) – до досягнення повної конверсії. Продукт реакції сушили до сталої маси. Отримана МС являє собою дрібнокристалічний порошок слабо жовтого кольору.



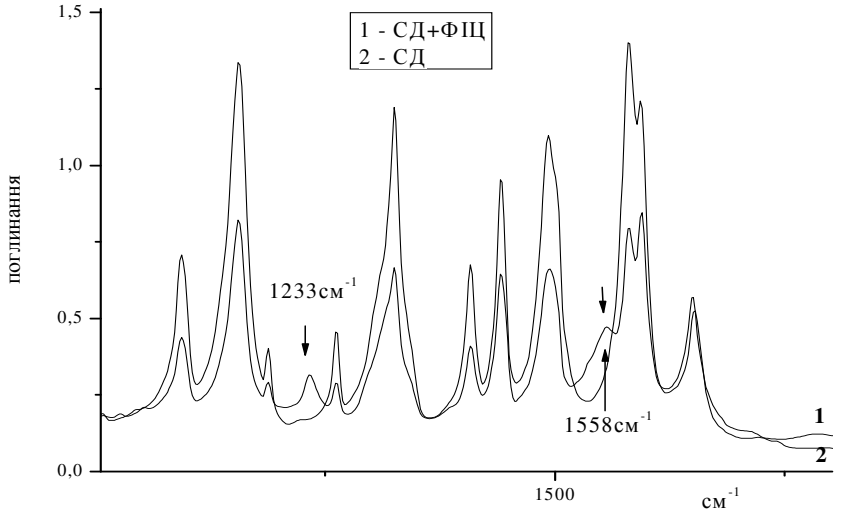


Рисунок. Фрагменти ІЧ-спектрів: 1 – сульфадіазин; 2 – модельна сполука.

Структуру модельної сполуки вивчали за допомогою ІЧ-спектроскопії. Фрагменти ІЧ-спектрів СД та продукту взаємодії СД з ФІЦ показано на рисунку. Порівняння ІЧ-спектрів показало, що спільним для них є наявність інтенсивних смуг поглинання валентних коливань C=N (1580, 1652 $см^{-1}$), валентних симетричних (1157 $см^{-1}$) та асиметричних (1325 $см^{-1}$) коливань групи SO_2, валентних коливань S-N (942 $см^{-1}$), та смуг поглинання коливань бензольного кільця (1600, 1500, 3060 $см^{-1}$). Відмінності полягають у появі в спектрі модельної сполуки смуг поглинання, характерних для сечовинної групи (1558 $см^{-1}$ (Амід II, площинні деформаційні коливання NH), 1233 $см^{-1}$ (Амід III, деформаційні коливання NH та валентні коливання CN), що підтверджує утворення сечовини за реакцією NH_2-груп СД та NCO-груп ФІЦ.

Синтезовані піноподібні поліуретани є потенційно бактерицидними, біосумісними матеріалами.

1. Биологически активные перевязочные средства в комплексном лечении гнойно-некротических ран/ Под ред. В. Д. Федорова – М.: МЭ РФ, 2000
2. Куранов А. А., Анисимов В. Н. Гелеобразная пенополиуретановая повязка для закрытия ран различной этиологии Патент России 2379060,2006.
3. Brooks J. Disposable absorbent wound dressing with skin health treatment additives. PatentUS 6770793 B2,2004.
4. Клемпнер Д., Сендиджаревич В. Полимерные пены и технология вспенивания. Санкт-Петербург.: Профессия; 2009:599.
5. Савельєв ЮВ, Марковська ЛА, Веселов ВЯ. та ін. Піноподібні поліуретани з бар'єрними властивостями широкого спектру дії. Доповіді НАН України 2008; (11): 137-141.
6. Guelcher S.A., Patel V., Gallagher K.M., Connolly S. et al. Synthesis and in vitro biocompatibility of injectable polyurethane foam scaffolds. Tissue Engineering 2006; 12 (5): 1247-1259.
7. Van Minnen B, Van Leeuwen MBM, Stegenga B. et al. Short-term in vitro and in vivo biocompatibility of a biodegradable polyurethane foam based on 1,4-butanediisocyanate. Journ of Materials Sci.: Materials in Medicine 2005; 16 (3): 221-227.
8. Laschke MW, Strohe A, Scheuer C, Eglin D. et al. In vivo biocompatibility vascularization of biodegradable porous polyurethane scaffolds for tissue engineering. Acta Biomaterialia. 2009; 6(5): 1991-2001.
9. Kim WI, Kang JY. Polyurethane foam dressing comprising drug-containing layer and method for manufacturing the same. WO 136176, 2007.
10. Nielsen B. Medical dressing comprising an antimicrobial silver compound. US Patent 7329417, 2008.
11. Nielsen JS, Kolte MI, Gundersen B. Wound dressing. US Patent 7507870, 2009.
12. Savelyev Yu, Rudenko A, Robota L. et al. New polymers for protecting crew and structural elements of orbital station against microorganisms thgrought long-term operation. Acta Astronautica 2009; 64(1):36-40.
13. Савельєв ЮВ., Марковська ЛА., Янович ІВ., Ахранович ОР., Савельева ОО. Бактерицидний деструктуючий піноподібний поліуретановий матеріал. Патент України 63992, 2010.
14. Савельєв ЮВ, Марковська ЛА, Веселов ВЯ. та ін. Піноподібні поліуретани з бар'єрними властивостями широкого спектру дії. Доповіді НАН України 2008; (11): 137-141.

ВЯЗКОУПРУГИЕ И АДГЕЗИОННЫЕ СВОЙСТВА СИЛОКСАНСОДЕРЖАЩИХ ЭПОКСИУРЕТАНОВЫХ КОМПОЗИТОВ

Н.В. Бабкина, Л.Н. Ященко, В.Н. Терещенко, Т.Т. Тодосийчук

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины
Харьковское шоссе, 48, 02160, Киев, Украина
nbabkina@mail.ru

Исследованы вязкоупругие и адгезионные свойства полученных золь-гель методом силоксансодержащих эпоксиуретановых композитов при двух различных способах введения нанонаполнителя в полимерную матрицу. Показано, что вязкоупругие и адгезионные свойства эпоксиуретановых нанокомпозитов в значительной мере определяются способом получения и зависят от содержания в них полисилоксановых частиц. Однако, структура с высокой плотностью сшивки и оптимальными характеристиками адгезионной прочности формируется уже при малом содержании SiO_2 (0,001-0,5 мас. %) независимо от способа получения наполненных эпоксиуретановых полимеров.

В последнее время среди полимерных композитов стали выделять особый класс материалов – полимерные нанокомпозиты, которые условно характеризуются размером частиц наполнителя в наноразмерной области и обладают целым комплексом уникальных характеристик. Для создания таких нанокомпозиционных полимерных материалов широкое распространение получило использование золь-гель технологий. Преимуществом данного метода является возможность варьированием условий синтеза в широких пределах изменять размер и структуру неорганического наполнителя, характер его распределения в органической матрице и свойства образующегося композиционного материала в целом.

В данной работе изучено влияние способа формирования полисилоксановых частиц (ПСЧ) и их содержания на вязкоупругие и адгезионные свойства полученных золь-гель методом наполненных эпоксиуретановых полимеров (нЭУ). ПСЧ получали кислотной гидролитической поликонденсацией тетраэтоксисилана (ТЭОС) и вводили в эпоксиуретановый олигомер (ЭУО) двумя способами: синтезируя SiO_2-частицы непосредственно в среде полиоксипропиленгликоля (нЭУО-1), а также вводя в ПОПГ уже сформированный золь SiO_2 (нЭУО-2). В обоих случаях реакция проходила при соотношении ТЭОС : H_2O = 1:4. Для синтеза нЭУО в систему вводили расчетное количество 2,4 - 2,6 ТДИ и наполненного ПОПГ - для синтеза форполимера и эпоксидный олигомер ЭД–20 – для получения эпоксиуретанового олигомера. Содержание полисилоксановых частиц в пересчете на SiO_2 варьировали от 0,001 до 2,0 мас. %. Наполненные эпоксиуретановые полимеры нЭУ-1 и нЭУ-2 получали при отверждении нЭУО-1 и нЭУО-2 соответственно изо-метилтетрагидрофталевым ангидридом. Отверждение композиций проводили по ступенчатому режиму: 1 ч – 80 °С + 2 ч – 100 °С + 2 ч – 125 °С. По данным малоуглового рассеивания рентгеновских лучей размер полученных первичных полисилоксановых частиц составляет 5-80 нм.

Вязкоупругие характеристики эпоксиуретановых нанокомпозитов изучали методом динамического механического анализа (ДМА). Из температурных зависимостей тангенса механических потерь (tg δ) определяли температуру стеклования (T_c), а из температурных зависимостей динамического модуля упругости (E') определяли значение равновесного модуля упругости в области плато высокоэластичности ($E_{в.э}$), которое использовали для расчета молекулярной массы отрезков цепей между узлами сшивок (M_c):

$$M_c = \frac{3\rho RT}{Ев.э.}$$

Анализ температурных зависимостей tg δ для нЭУ-1 показал, что при повышении содержания SiO_2 от 0,01 до 0,5 мас. % наблюдается увеличение T_c и уменьшение tg δ_{max} (рис. 1, табл. 1), что свидетельствует об ограничении подвижности полимерных цепей в присутствии ПСЧ, и может быть следствием сильного взаимодействия между частицами нанонаполнителя и полимерной матрицей, а, возможно, и образования полисилоксановыми частицами дополнительных узлов сшивок в наполненных эпоксиуретановых полимерах. Однако при дальнейшем увеличении содержания SiO_2 наблюдается снижение T_c и повышение tg δ_{max}, что указывает на то, что при формировании нЭУ-1 с 1,0-2,0 мас. % SiO_2 в полимерной системе происходят структурные превращения, которые приводят к увеличению гибкости макромолекул, образующих полимерную матрицу. Ранее проведенные исследования по механизму формирования нЭУ-1 [1] подтверждают образование в системе органо-неорганической составляющей (кремнийорганического полиэфира).

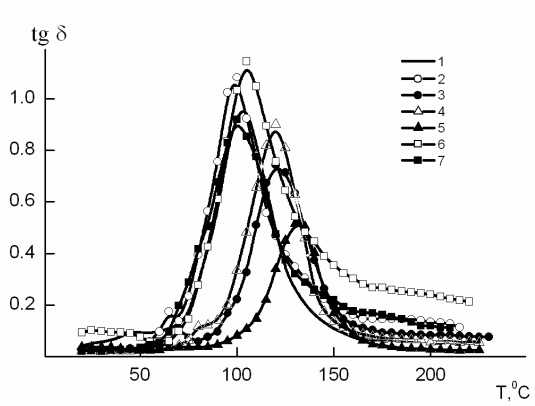


Рисунок 1. Температурная зависимость тангенса механических потерь для нЭУ-1 с содержанием SiO_2.: 1-0; 2-0,001; 3-0,01; 4-0,5; 5-1,0; 6-2,0 мас.%.

Таблица 1

Параметры вязкоупругих характеристик, адгезионной прочности и значения M_c для нЭУ-1 при разном содержании ПСЧ

$w(SiO_2)$, мас. %	T_c, °C	$tg\delta_{max}$	$E_{в.э.}$, МПа	$\sigma_{отр}$, МПа	M_c
0	103	0,94	2,78	28,6	4300
0,001	98	1,04	3,77	43,2	3200
0,01	120	0,73	8,03	35,8	1500
0,1	120	0,88	7,56	35,0	1600
0,5	130	0,55	9,80	33	1240
1,0	105	1,10	1,92	35	6330
2,0	100	0,89	1,74	17,5	7020

Для эпоксиуретановых полимеров на основе нЭУО-1, т.е. когда синтез полисилоксановых частиц происходит непосредственно в среде ПОПГ, также отмечается нелинейный характер зависимости значений M_c от концентрации полисилоксановых частиц. Повышение содержания ПСЧ приводит к постепенному уменьшению значений M_c, и соответственно, увеличению эффективной плотности сшивки в полимерной системе, вплоть до концентрации в ней SiO_2 0,5 мас. %, при которой значение M_c уменьшается почти в 3,5 раза (табл. 1). Однако при увеличении концентрации SiO_2 до 1,0 - 2,0 мас. % значение M_c для нЭУ-1 возрастает приблизительно в 5-6 раз, что указывает на существенное уменьшение густоты сетки эпоксиуретанового полимера и подтверждает образование органо-неорганической составляющей, приводящее к пластификации системы.

Результаты динамических механических исследований для эпоксиуретановых полимеров, полученных вторым способом (нЭУ-2), когда формирование неорганической составляющей происходит вне среды полиоксипропиленгликоля, свидетельствуют об общих закономерностях изменения вязкоупругого поведения, характерного и для нЭУ-1. Для нЭУ-2, так же, как и для нЭУ-1, отмечается нелинейный характер зависимости значений T_c и M_c от концентрации ПСЧ (рис. 2, табл. 2). Однако, в отличие от эпоксиуретановых полимеров, полученных первым способом, для нЭУ-2 уже при минимальной концентрации SiO_2 0,001 мас. % значение M_c уменьшается более, чем в 3 раза, в то время, как при такой же концентрации нанонаполнителя в нЭУ-1 значение M_c уменьшается не более, чем в 1,5 раза (табл. 1). Увеличение концентрации ПСЧ в нЭУ-2 не приводит к резким изменениям значений M_c, однако наблюдается некоторое повышение M_c для концентраций SiO_2 0,5 – 1,0 мас. % (табл. 2).

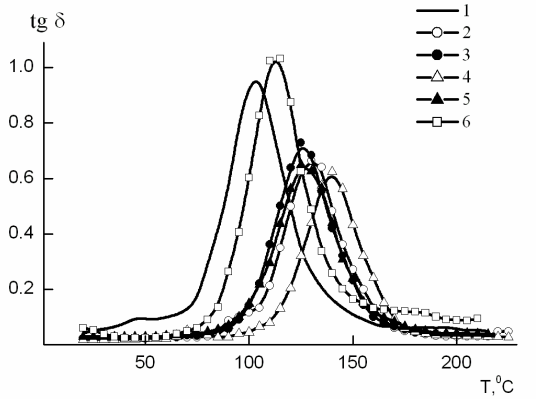


Рисунок 2. Температурная зависимость тангенса механических потерь для нЭУ-2 с содержанием SiO_2: 1-0; 2-0,001; 3-0,01; 4-0,5; 5-1,0; 6-2,0 мас.%.

Таблица 2

Параметры вязкоупругих характеристик, адгезионной прочности и значения M_c для нЭУ-2 при разном содержании ПСЧ

$w(SiO_2)$, мас. %	T_c, °C	$tg\delta_{max}$	$E_{в.э.}$, МПа	$\sigma_{отр}$, МПа	M_c
0	103	0,94	2,78	28,6	4300
0,001	130	0,65	9,60	28,0	1270
0,01	125	0,70	7,07	32,0	1700
0,01	140	0,61	11,17	27,0	1100
0,5	127	0,63	6,60	27,0	1840
1,0	113	1,02	5,47	24,0	2220

Следовательно, для эпоксиуретановых полимеров, полученных вторым способом, значительное возрастание густоты сетки происходит уже при минимальных концентрациях ПСЧ, и, в отличие от нЭУ-1, эффективная плотность сшивки остается высокой и при более высоких содержаниях ПСЧ, что может свидетельствовать о формировании пространственной неорганической сетки из полисилоксановых частиц в структуре эпоксиуретановой матрицы, оказывающей

упрочняющее действие на полимер в целом. Однако при концентрациях SiO_2 более 0,5 % мас. в нЭУ-2 также возможна некоторая агрегация ПСЧ, что приводит к увеличению молекулярной массы межузловых фрагментов и снижению T_c (табл. 2).

Упрочняющее действие неорганического нанонаполнителя в эпоксиуретановых композитах проявляется в повышении адгезионных свойств наполненных ЭУ. Так, для нЭУ-1 и нЭУ-2 показано, что наличие в сетчатых полимерах неорганической составляющей, образованной разными способами, способствует нелинейному изменению адгезионной прочности клеевых соединений ($\sigma_{отр}$) для алюминия (табл. 1 и 2). Максимум свойств достигается при содержании SiO_2 0,001-0,5 мас. % для обеих наполненных ЭУ систем, затем происходит снижение значений $\sigma_{отр}$, что может быть связано с особенностями структурообразования эпоксиуретанов при изменении содержания ПСЧ.

Таким образом, в результате исследования вязкоупругих свойств установлено, что топологическая структура полученных золь-гель методом наполненных эпоксиуретановых полимеров зависит от способа их получения. Однако, независимо от способа формирования эпоксиуретановых нанокомпозитов, уже при малом содержании SiO_2 (0,001-0,5 мас. %) формируется структура с высокой плотностью сшивки и наблюдается нелинейная зависимость T_c и M_c от содержания полисилоксановых частиц в полимере. Наличие в ЭУ полисилоксановых структур способствует увеличению адгезии к алюминию. Оптимальные характеристики адгезионной прочности имеют наполненные эпоксиуретаны с содержанием SiO_2 0,001-0,5 мас. %

1. Ященко Л.Н., Тодосийчук Т.Т., Терещенко В.Н. Дударенко Г.В., Воронцова Л.А. // Полимерный журнал. – 2012. – Т.34. – №4. – С. 377-381.

ПОЛІДІЄНАМІНОУРЕТАНАКРИЛАТИ ТА ЇХНІ ВЛАСТИВОСТІ

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

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
Харківське шосе, 48, 02160, Київ, Україна
oligomer8@bigmir.net

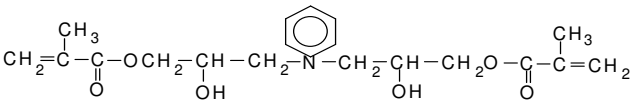
Синтезированы полидиенаминоуретанакрилаты с ненасыщенными связями в жестких блоках на основе олигодиенов с функциональными группами. Исследованы структура и физико-механические свойства полученных блок-сополимеров до и после УФ-отверждения. На основе синтезированных полидиенаминоуретанакрилатов разработаны светочувствительные композиции. Облученные полимеры характеризуются более высокой температурой разрушения, высокой прочностью и соответственно более низким удлинением. Это влияние связано с образованием химических связей в твердых блоках после УФ-облучения.

Розвиток науки і техніки у сучасному світі потребує створення полімерних матеріалів з заданим комплексом високих фізико-хімічних та механічних властивостей. Введення до складу відомих полімерів додаткових функційних груп чи ненасичених зв'язків дозволяє отримувати на їхній основі матеріали з покращеними властивостями. Значний інтерес в цьому аспекті викликають полімери подвійного тверднення. Несумісність різних за хімічним складом м'яких та жорстких блоків призводить до стійкого мікрофазового розділу, в результаті якого у м'якій полімерній матриці утворюються домени із жорстких блоків, які відіграють роль вузлів трьохмірної просторової фізичної сітки, в основному за рахунок водневих зв'язків, міцність яких у десятки разів менша, ніж хімічних. Тому зберігається деяка рухливість у жорстких блоках, що дає змогу реалізувати утворення додаткових хімічних зв'язків при нагріванні або опроміненні блоккополімерів.

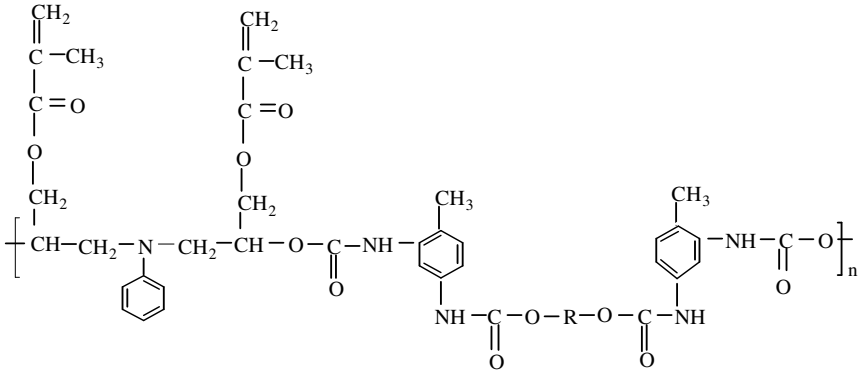
На основі реакційноздатних олігодієнів з кінцевими гідроксильними групами розроблені блоккополімери, твердіння яких проходить по двох принципово різних механізмах, що дозволяє розділити цей процес у часі. Це дає можливість на першому етапі формувати виріб певного розміру і форми, а на другому – шляхом дотверднення отримувати матеріал з підвищеними фізико-механічними властивостями.

На основі олігодієндіолу молекулярної маси 3000 та 2,4-толуїлендіізоціанату (2,4-ТДІ) при співвідношенні реагентів 1:2,1 синтезували олігодієндіуретанізоціанати молекулярної маси 3500 – 4000. Кінетику реакції та будову олігодієндіуретанізоціанату вивчали методом ІЧ-спектроскопії - по зменшенню інтенсивності смуги 2240 $см^{-1}$ валентних коливань NCO групи у два рази, при цьому в області деформаційних NH - 1500-1600 $см^{-1}$, валентних коливань NH - 3200-3400 $см^{-1}$ та валентних коливань C=O - 1600-1700 $см^{-1}$ відбувається перерозподіл піків, що свідчить про утворення уретанових груп в процессі реакції. В кінцевому продукті вміст NCO-груп склав 2,4-2,5%.

Подовжувач полімерного ланцюга, що має в своєму складі гідроксильні групи, активні в реакціях з ізоціанатами та ненасичені метакрилатні групи, синтезований на основі аніліну та 2,3-епоксипропілметакрилату має наступну будову:



Будову полідієнаміноуретанметакрилату можна відобразити наступною схемою:



де R: $-C_4H_6$, $-C_5H_8$; n = 50-60.

Це підтверджено методом ІЧ-спектроскопії: зникнення в ІЧ-спектрі продукту реакції смуг поглинання NH_2 групи аніліну в області валентних – 3300-3400 $см^{-1}$ та деформаційних коливань 1650 $см^{-1}$; зникнення смуги поглинання епоксидної групи в області 920 $см^{-1}$ та поява в спектрі смуг поглинання гідроксильних, карбонільних груп та C=C ненасичених зв'язків у відповідних областях спектру.

Для забезпечення проходження другої стадії реакції змішували одержаний метакрилатдіол з олігодієндіізоціанатом в розчині толуолу, в присутності 0,01% дибутилдилауренату олова. В композицію вводили ініціатор радикальної полімеризації (ізопропіловий ефір бензоїну) та виливали у тефлонові форми для одержання плівок лінійного полідієнуретанметакрилату. Реакційну суміш витримували при перемішуванні при кімнатній температурі до повного зникнення NCO груп. Після випаровування розчинника плівки опромінювали УФ-світлом, використовуючи ртутну лампу ДРТ-1000. По ІЧ-спектрах стежили за фотоініційованою взаємодією метакрилатних груп - по зникненню полоси поглинання C=C зв'язків в області 820-840 $см^{-1}$ та 1640 $см^{-1}$. Вивчення кінетичних закономірностей твердіння плівок від часу УФ опромінювання показали, що процес протікає за практичною відсутністю періоду автоприскорення характерного для радикальної полімеризації (мет)акрилатних мономерів та олігомерів. Проходження реакції підтверджено методом ІЧ-спектроскопії (рис.1).

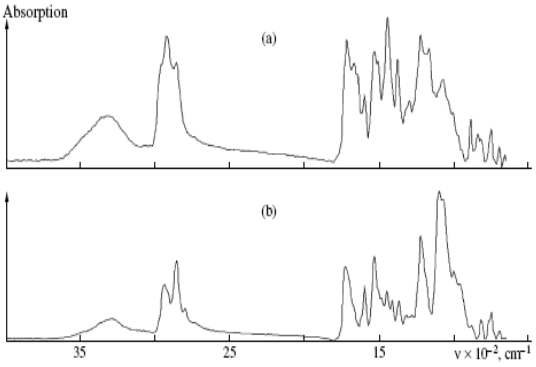


Рисунок 1. ІЧ-спектри вихідного (a) та УФ-опроміненого полідієнаміноуретанметакрилату (b).

Досліджено фізико-механічні властивості вихідних та УФ-опромінених полідієнаміноуретанметакрилатних плівок. Криві розтягу неопромінених та УФ-опромінених полімерних плівок суттєво відрізняються між собою, перші мають меншу міцність на розрив, але більше відносне подовження, а другі – більшу міцність на розрив і менше відносне подовження, відповідно, що пояснюється появою додаткових хімічних зв'язків, які виникають в жорсткому блоці блоккополіуретанів під час УФ-опромінення.

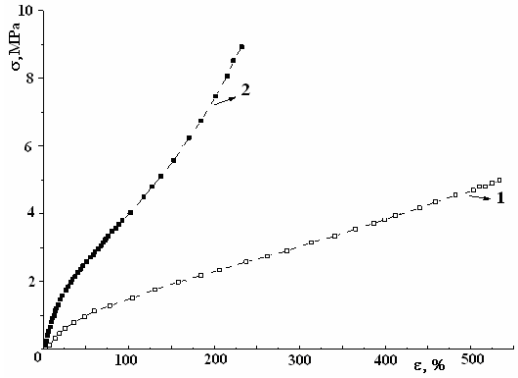


Рисунок 2. Криві розтягу неопромінених зразків полідієнаміноуретандиметакрилату (1) та УФ-опромінених зразків полідієнуретандиметакрилату (2).

Опромінені плівки відрізняються від вихідних більшою твердістю, дещо більшою температурою початку розпаду, розчинністю в органічних розчинниках (табл. 1).

Таблиця 1

Властивості полідієнамінуретандиметакрилату

Характеристики	Вихідна плівка	Опромінена плівка
Розчинність	1(-), 2(-), 3(-), 4(-), 5(+)	нерозчинна
Відносна твердість по МЭ-3, $Нв_.$	0,1	0,221
Густина, ρ, г/см³	1,108	1,137
Температура початку розпаду, год.	200	230
Міцність на розрив, МПа	2-5	8-12
Подовження, %	200-250	500-700

Примітка. 1-толуол, 2-ацетон, 3-бутилацетат, 4-нітробензол, 5-диметилформамід (+)- розчинна, (-)- не розчинна

Різниця у властивостях викликана, очевидно, змінами надмолекулярної структури при опроміненні вихідного полімеру. При порівнянні термічних характеристик отриманих блоккополімерів (табл. 2, рис. 3) встановлено деяке підвищення температури склування жорстких блоків. При цьому температура склування еластичних блоків залишається незмінною, що підтверджує те, що зшиваються один з одним саме жорсткі блоки вихідного блоккополіуретану.

Таблиця 2

Термодинамічні характеристики полідієнамінуретандиметакрилату (ПДАУМ) та полідієнамінокса діазолінілкарбаматуретан-диметакрилату (ПДАОКУМ)

Зразки	$T_{g,1}$, K	$\Delta C_{p,1}$, J/(g·K)	$T_{g,2}$, K	$\Delta C_{p,2}$, J/(g·K)
ПДАУМ	235	0,22	351	0,50
УФ-опромінений ПДАУМ	235	0,20	380	0,41
ПДАОКУМ	231	0,25	363	0,39
УФ-опромінений ПДАОКУМ	231	0,23	373	0,59

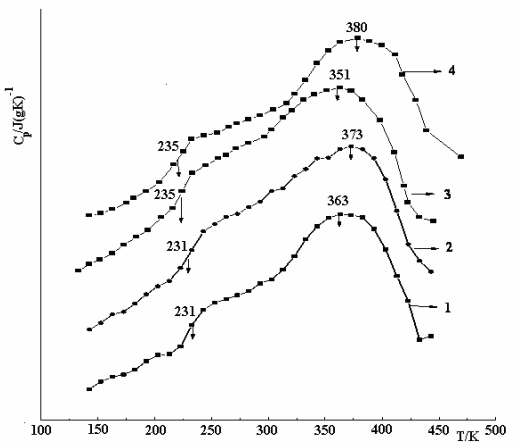


Рисунок 3. Термодинамічні характеристики неопромінених та УФ-опромінених зразків полідієнаміноуретан-диметакрилату (1,2) полідієнаміноуретандиметакрилату (3,4).

Таким чином, на основі рідкого каучуку з кінцевими гідроксильними групами одержані полімери подвійного твердднення, що дозволяє на першому етапі формувати з отриманого м'якого полімеру виріб певної форми, а на другому етапі, шляхом дотвердднення, підвищувати фізико-механічні характеристики матеріалу. Розроблені еластомери можуть знайти застосування як герметики, захисні еластичні покриття та інші.

ИОНОМЕРНЫЕ ПОЛИУРЕТАНЫ НА ОСНОВЕ МИКРОБНОГО ПОЛИСАХАРИДА КСАНТАНА: ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА

А.Н. Брыкова[1], Т.В. Травинская[1], Г.П. Святненко[1], Ю.В. Савельев[1], Д.И. Диренко[2], И.К. Курдиш[2]

[1]Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины
Харьковское шоссе, 48, 02160, Киев, Украина
alexandra.brykova@gmail.com
[2]Институт микробиологии и вирусологии им. Заболотного НАН Украины
Заболотного, 154, 03145, Киев, Украина

Получены новые потенциально (био)разлагаемые экологически чистые полимерные материалы на основе иономерного полиуретана (ИПУ) алифатического ряда и ксантана (КС).Исследовано влияние компонентного состава на коллоидно-химические свойства дисперсий ИПУ/КС. Методом ИК – спектроскопии подтверждено образование водородных связей между полярными группами иономерного полиуретана и ксантана. Исследование адгезии Bacillus subtilis к поверхности пленочных материалов показало повышенную склонность композиций к атаке микроорганизмов по сравнению с полиуретановой матрицей.

Направление по использованию природных полимеров – полисахаридов для изготовления биоразлагаемых пластиков интересно, прежде всего, тем, что ресурсы исходного сырья постоянно возобновляемы, можно сказать, неограниченны. Основная задача исследователей – разработка композиционных биодеградируемых материалов, обеспечивающих необходимые свойства, приближающиеся к синтетическим многотоннажным полимерам.

Целью данного исследования было получение новых иономерных полиуретанов (ИПУ) многофункционального назначения, способных к деструкции под влиянием различных факторов окружающей среды.

Иономерные полиуретаны наряду с хорошими механическими свойствами, имеют гидрофильный характер, что делает их потенциально разлагаемыми [1] и позволяет легко совмещаться со многими полисахаридами.

В данной работе получены и исследованы свойства и способность к (био)разложению композиционных материалов на основе иономерного полиуретана алифатической природы и микробного полисахарида – ксантана (КС). В качестве полиуретанового (ПУ) компонента синтезирована анионоактивная полиуретановая дисперсия на основе полиокситетраметиленгликоля 1000 (ПОТМГ) и гексаметилендиизоцианата (ГМДИ) с использованием диметилолпропионовой кислоты (ДМПК) в качестве удлинителя цепи и носителя ионных центров, триэтиламина (ТЭА) как нейтрализующего агента. Объектами иследования являются пленки на основе полученных дисперсий с различным содержанием ксантана (0,1 – 5 % КС).

Ксантан, структура которого приведена на рис. 1, это природный полисахарид, который содержит первичные и вторичные гидроксильные группы. Продуцентом его является Xantomonas camprestris pv camprestris (ММ 2000000 – 50000000).

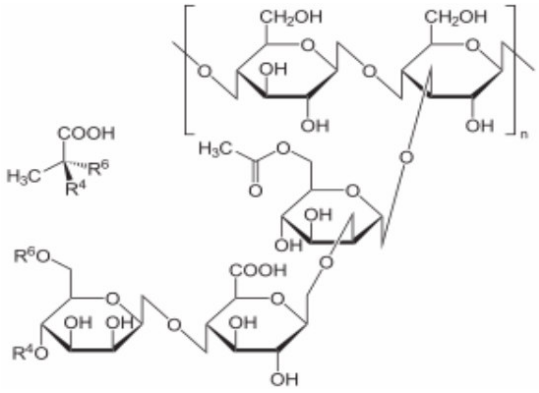
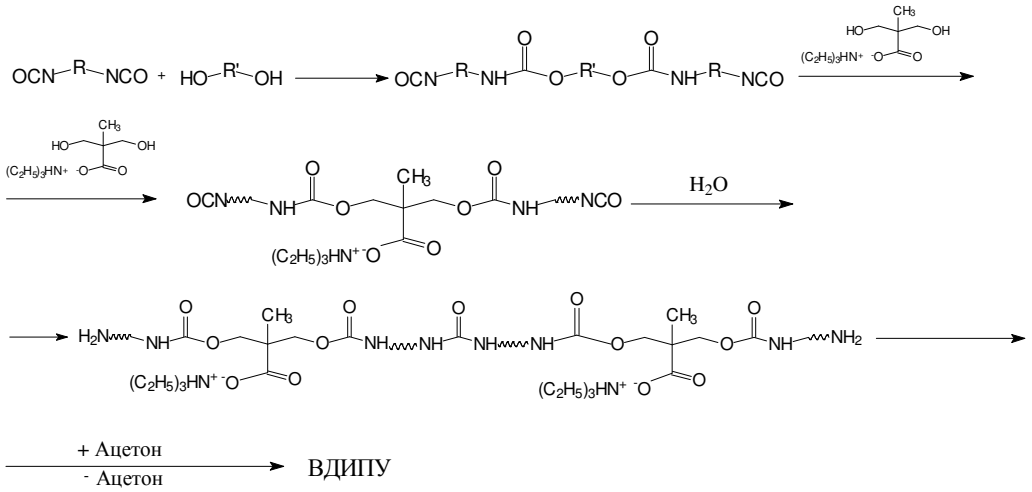


Рисунок 1. Химическая структура ксантана.

Иономерный полиуретан (матрицу) в виде водной дисперсии получали реакцией изоцианатного прекурсора на основе ПОТМГ-1000 и ГМДИ, с последующим удлинением цепи ДМПК, нейтрализованной ТЭА в растворе ацетона, диспергированием в воде и оттонкой ацетона (рисунок 2).

Полисахаридсодержащие водные дисперсии ИПУ получали двумя способами: введением КС на стадии удлинения цепи с последующим диспергированием ацетонового раствора анионактивного полиуретанового преполимера водой или на стадии диспергирования водным раствором полисахарида необходимой концентрации для получения в конечном итоге композиций с необходимым содержанием полисахарида, с последующим удалением ацетона.

На рис. 3 представлены ИК-спектры ИПУ и ИПУ/5%КС. Для ИПУ наблюдаются все характеристические полосы полиуретанов: валентные колебания NH-групп 3325 $см^{-1}$, валентные колебания CH_2 и CH_3 групп 2939 и 2850 $см^{-1}$, соответственно; валентные колебания C=O уретановой группы 1720 $см^{-1}$, деформационные – NH и валентные CO-N 1540 $см^{-1}$, асимметричные валентные колебания COC 1250 $см^{-1}$ и симметричные COC 1105 $см^{-1}$.



где R – н-C_6H_{12}; R' – -$(CH_2CH_2CH_2CH_2O)_n$-

Рисунок 2. Синтез водной дисперсии ИПУ (ВДИПУ).

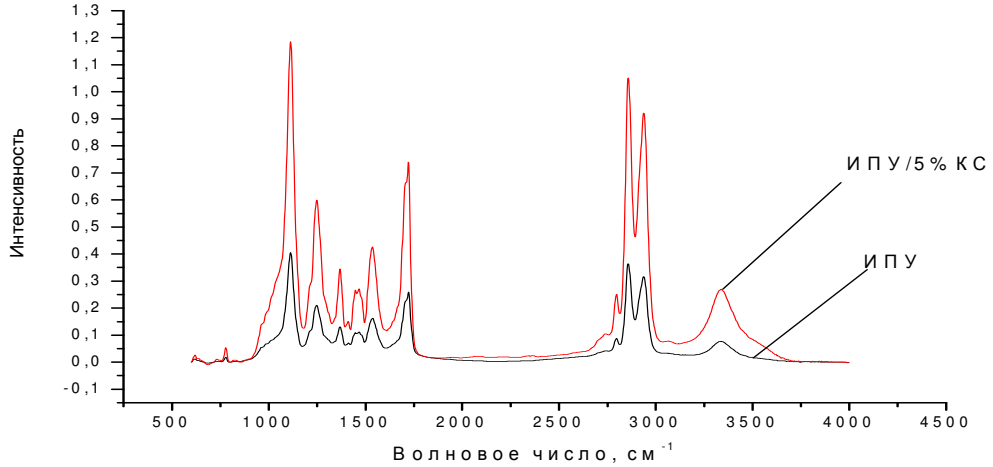


Рисунок 3. ИК-спектры ИПУ и ИПУ/5%КС.

Наличие значительного числа гидроксильных групп в ксантане обеспечивает образование межмолекулярных водородных связей с ИПУ. Высокочастотное плечо на пике валентных колебаний NH-групп в спектре ИПУ 3375 $см^{-1}$ свидетельствует о присутствии свободных NH-групп. В спектре ИПУ/КС это плечо исчезает, а интенсивность связанных водородной связью NH-групп увеличивается: полоса 3325 $см^{-1}$. Кроме того, в спектре ИПУ/КС появляется широкая слабая полоса с максимумом 354 $см^{-1}$, связанная с присутствием не участвующих в образовании водородной связи ОН-групп ксантана. Появление в спектре ИПУ/КС на пике полосы валентных симметричных колебаний С-О-С 1105 $см^{-1}$ низкочастотного плеча 1013 $см^{-1}$ - валентные колебания С-О и снижение интенсивности этой полосы, свидетельствует о водородном связывании кислорода простого эфира с ОН-группами КС.

Поскольку одними из показателей скорости разложения полимерных материалов под воздействием факторов окружающей среды являются степень набухания и сродство к воде компонентов полимерной композиции, полученные пленки ИПУ/КС были исследованы на чувствительность к воде. С увеличением содержания КС в композициях водопоглощение растет независимо от продолжительности эксперимента, что приводит к уменьшению контактного угла смачивания (табл.) и свидетельствует о повышении гидрофильности материалов (табл.).

Известно, что первым этапом бидеструкции любого материала в окружающей среде является адгезия микроорганизмов к поверхности материала. Поэтому в данной работе была исследована адгезия микроорганизмов рода *Bacillus Subtilis*, которые на ряду со многими плесневыми грибами являются деструкторами [2]. Полученные дисперсии с содержанием ксантана 0 (ИПУ); 0,2; 0,4; 0,6; 1,0; 2,0; 5,0 % наносили на предметное стекло и высушивали при 60°С до постоянной массы, а затем помещали в питательную жидкую среду

Таблица

Некоторые характеристики дисперсий и пленок

№ п/п	Содержание КС %	pH дисперсии	Средний размер частиц дисперсии, нм	Адгезия микроорганизмов, клеток/мм²	Угол смачивания, град.
				Контроль $(0,13\pm0,1)\cdot10^8$	
1	0,0	7,84	71	$(0,15\pm0,01)\cdot10^8$	68
2	0,2	8,13	114	$(1,72\pm0,06)\cdot10^8$	64
3	0,4	8,05	120	$(1,58\pm0,09)\cdot10^8$	61
4	0,6	7,79	161	$(1,37\pm0,08)\cdot10^8$	58
5	1,0	7,83	157	$(1,27\pm0,30)\cdot10^8$	55
6	2,0	7,37	166	$(1,32\pm0,10)\cdot10^8$	52
7	5,0	7,17	176	$(1,28\pm0,09)\cdot10^8$	50

Менкиной [3]. В качестве контрольного образца использовали предметное стекло без пленочного покрытия. По окончании двух часов образцы вынимали, промывали дистилированной водой и сушили на воздухе при комнатной температуре. Численность адсорбированных микроорганизмов определяли методом прямого счета в 50 полях зрения на микроскопе “Biolar” с объективом 40. Результаты обрабатывали статистически. Данные опыта приведены в табл.

Исследование адгезии Bacillus subtilis к поверхности пленочных материалов показало повышенную склонность композиций к атаке микроорганизмов по сравнению с полиуретановой матрицей.

Синтезированые материалы являются экологически безопасными и потенциально (био)разлагаемыми и могут быть использованы как упаковочные материалы в пищевой, медицинской и фармацевтической промышленностях, а необходимые им свойства и срок службы можно придать путем варьирования их состава, а именно содержания природного компонента и способа его введения в ПУ матрицу.

Исследования выполняются по целевой комплексной программе фундаментальных исследований НАНУ «Фундаментальные проблемы создания новых веществ и материалов химического производства», проект №29-12 (13).

1. Pegoretti A., Fambri L., Penati A., Kolarik J.//J. Appl. Polym.Sci. – 1998.–70,№3.– p. 577.
2. И.К. Курдиш. Закономерности взаимодействия микроорганизмов с твердыми материалами // Микробиол.журн. – 2001. – **36**, № 6. – с. 81.
3. Звягинцев Д. Г. Методы почвенной микробиологии и биохимии / Д. Г. Звягинцев [под ред. Д. Г. Звягинцева]. - М.: Из-во МГУ, 1980. - 224 с.

СИНТЕЗ ТА ЛІОФІЛЬНІ ВЛАСТИВОСТІ ОРГАНО-НЕОРГАНІЧНИХ СИСТЕМ НА ОСНОВІ СИЛІКАТІВ ТА ІЗОЦІАНАТОВМІСНИХ СПОЛУК

В.Л. Будзінська, Є.В. Лебедєв

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

Створені органо-неорганічні ліофільні системи на основі водного розчину силікату натрію та макродіізоціанату, в якості модифікаторів використовували глинисті силікати та полісахарид рослинного походження. Встановлено, що введення модифікаторів приводить до незначного зменшення відносного подовження при розтязі при сталих значеннях міцності, що є наслідком формування просторової структури композиту, в результаті введення наповнювача полімерна матриця дещо втрачає еластичність і стає більш жорсткою. Дослідження ліофільних властивостей показало, що механізм поглинання води пов'язаний з формуванням структури композиту, де вирішальну роль під час сорбції відіграє наповнювач.

Створення нових полімерних композиційних матеріалів важлива та актуальна задача в зв'язку з тим, що традиційні „чисті" полімери в значній мірі вичерпали свої можливості, і постійно виникаюча необхідність в матеріалах з новими властивостями може бути вирішена лише шляхом формування композиційних систем, що поєднують властивості двох або більше компонентів. Деякі із композиційних матеріалів мають настільки унікальні та специфічні властивості, що їх прийнято називати «smart materials». Інтенсивний розвиток нанотехнології також безумовно сприяє розвитку так званих «smart materials» – розумних матеріалів, що здатні реагувати на зміни навколишнього середовища та їх властивості варіюються в залежності від умов. Сучасні тенденції „розумних матеріалів" знайшли широке використання в області створення ліофільних (суперпоглинаючих) матеріалів [1,2]. Ліофільні полімерні матеріали – це гідрофільні полімери що здатні поглинати, набухати та втримувати у собі розчини навіть під тиском [3]. Через специфічні властивості такі полімерні матеріали знайшли широке використання в сільському господарстві, медицині їх використовують для створення засобів гігієни та лікарських препаратів. Ліофільні матеріали в основному створені на основі поліакрилової кислоти та її похідних, а також на основі целюлози та її похідних [2]. За останні роки створення органо-неорганічних композитів які є ліофільними (розглядається як висока здатність до поглинання розчинників) привертає все більшу увагу через їх дешевизну та широке використання. Відомі роботи в яких ліофільні органо-неорганічні матеріали були отримані шляхом полімеризації розчину полімеру та мікрочастинок неорганічних компонентів, таких як каолін, атапульгіт та слюда. За рахунок гідрофільної природи глинистих неорганічних матеріалів їх використовували як добавки для створення ліофільних систем. Раніше авторами були створенні органо-неорганічні композиції (ОНК) на основі силікатів лужних металів та ізоціанатів з високими сорбційними та сенсорними показниками.

Тому метою роботи було створення органо-неорганічних ліофільних композицій, що здатні поглинати воду при цьому зберігаючи високі експлуатаційні характеристики.

Як відомо, властивості ОНК можна варіювати в широких межах за рахунок підбору органічних і неорганічних компонентів системи та умов проведення процесу полімеризації. Одним із відомих прийомів регулювання властивостей силікатів лужних металів є введення до їх складу різних добавок-модифікаторів.

На першому етапі роботи були підібрані модифікатори, що здатні поглинати воду та мати сумісність до компонентів органо-неорганічної системи. В якості модифікаторів використовували глинисті силікати та полісахариди рослинного походження.

Вихідним реагентом для полімерної матриці був обраний макродіізоціанат (МДІ) на основі 2,4-толуїлендіізоціанату (35/65) і лінійного олігопропіленгліколю марки ППГ-1052 у співвідношенні 2:1; вміст ізоціанатних груп у МДІ складав 6±0,05 мас.%. Як вихідний компонент для неорганічної складової ОНК використовували водний розчин силікату натрію (ВСН) загального складу $nNa_2O{\cdot}mSiO_2{\cdot}wH_2O$. Силікатний модуль (відношення m:n) 2,98; масова частка води 52 %.

Глинистий силікат – модифікований октадециламіном монтморилоніт. Структура монтморилоніту представляє собою шари, що складаються з силікатних або окисноалюмінієвих пластин. Ці пластини з'єднуються між собою в стопки, які називаються тактоїдами. Утворюють такі пластини трьохшаровий пакет (2:1): два шари кремнекисневих тетраедрів, звернені вершинами один до одного, із двох сторін покривають шар алюмогідроксильних октаедрів.

У зв'язку із цим між пакетами існую слабкий зв'язок, міжпакетна відстань велика й у нього можуть попадати іони та молекули води. Через це мінерал при змочуванні сильно набухає. Використовували монтморилоніт у вигляді 20%-го розчину у ВСН, працювали лише із свіже приготовленим розчином.

Полісахаридом природного походження був обраний агар-агар – основу агар-агару складає агароза, молекула якої це послідовна структура дисахариду, що побудована з D-галактози та 3,6-ангідридо-L-галактози. Агар-агар не розчинний у холодній воді, але утворює стійкі термозворотні гелі. Для роботи готували 15%-розчин агар-агару у ВСН, використовували для роботи свіже приготовлені системи.

Розглянемо кожну систему окремо. Було створено ОНК де модифікатором виступав глинистий силікат. Композиції готували при різному співвідношенні неорганічної та органічної складової. Кількість монтморилоніту у кожній композиції змінювалася в залежності від кількості неорганічної складової. Всі композиції були приготовлені за кімнатної температури при постійному перемішуванні механічною мішалкою зі швидкістю 50 об/хв. Готові композиції були залиті у тефлонові форми та залишенні для отвердження на повітрі на протязі 14 діб. Після формування ОНК були досліджені фізико-механічні характеристики зразків, які наведені в таблиці 1.

Таблиця 1

Склад та фізико-механічні характеристики ОНК

Ч.ч.	СН:МДІ, % ваг.	Вміст монтморилоніту, г	Міцність σ, МПа	Подовження L, %
1	0:100	-	2,4	426
2	10:90	0,125	2,4	478
3	20:80	0,25	2,0	444
4	30:70	0,375	1,9	368
5	40:60	0,5	1,9	323
6	50:50	0,625	1,8	478

Аналізуючи отримані дані не важко відмітити, що при введенні в систему неорганічної складової (яка модифікована монтморилонітом) спостерігаємо зменшення відносного подовження при розтязі при сталих значеннях міцності. Це є наслідком формування просторової структури композиту, в результаті ведення наповнювача полімерна матриця дещо втрачає еластичність і стає більш жорсткою.

Дослідження водопоглинання проводили ваговим методом згідно ГОСТ 4650-80. Відносну кількість поглинутої води Δm_t, %, за час експозиції t визначали зі співвідношення:

$$\Delta m_t = \frac{M_t - M_0}{M_0} \cdot 100\%,$$

де M_t – маса зразка після витримки у воді протягом часу t, M_o – початкова маса сухого зразка.

На рисунку 1 приведена діаграма поглинання води зразками ОНК за першу добу.

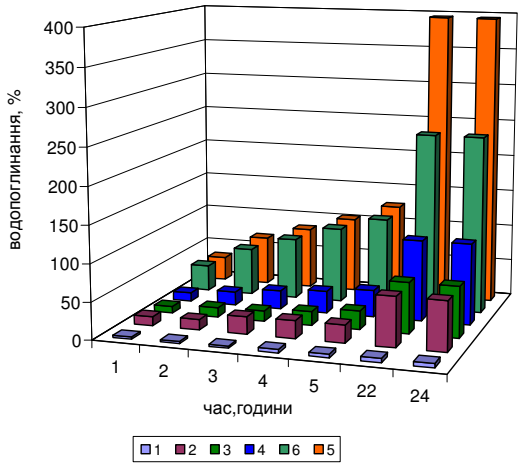


Рисунок 1. Діаграма водопоглинання зразків ОНК (нумерація згідно таблиці 1).

З рисунку видно, що значення водопоглинання всіх зразків ОНК в порівнянні з полімерною матрицею (МДІ) значно більші, найкращі показники спостерігаємо для композитів при співвідношенні СН:МДІ = 40:60% ваг. Дещо несподіваним є результат для ОНК при максимальному вмісті ВСН (монтморилоніту), що можливо пов'язано з структурними змінами, які відбуваються у системі.

Цікаво було дослідити чи суттєво впливає введення природного полісахариду у ОНК на здатність поглинати воду.

Так ОНК на основі агар-агару готували аналогічно ОНК, що вміщують монтморилоніт. За однієї відмінності: в водному СН можливо приготувати 15% розчин агар-агару, введення більшої кількості модифікатора приводить до коагуляції силікату і унеможливлює створення композиту. Кількість сухого агар-агару, який можливо ввести в композит наведено в таблиці 2.

Таблиця 2

Склад та фізико-механічні характеристики ОНК модифікованих агар-агаром

Ч.ч.	СН:МДІ, % ваг.	Вміст агар-агару, г	Міцність σ, МПа	Подовження L, %
1	20:80	-	2,1	415
2	20:80	0,14	1,9	357
3	30:70	-	3,0	733
4	30:70	0,21	2,9	222
5	40:60	-	4,3	687
6	40:60	0,29	2,7	339

Як видно з таблиці фізико-механічні параметри ОНК на основі агар-агару аналогічні показникам, які отримали для системи модифікованої монтморилонітом. Це свідчить про формування приблизно однакової просторової структури композиту.

Ліофільність зразків досліджували лише для композицій з 30% ваг. та 40% ваг. неорганічної складової, значення представлені на рисунку 2.

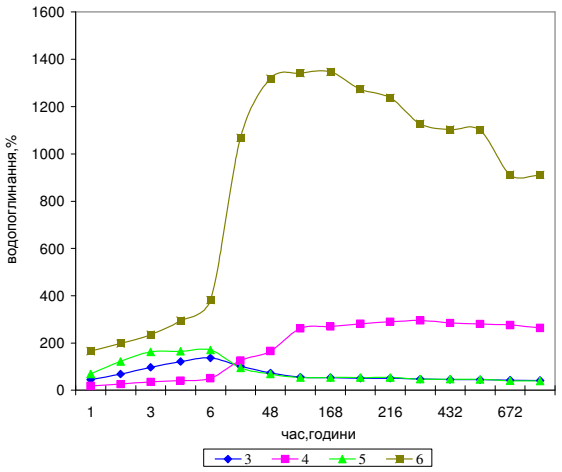


Рисунок 2. Кінетичні криві водопоглинання зразками ОНК (нумерація згідно таблиці 2).

Як видно з рисунку характер кривих сорбції для всіх досліджуваних зразків однаковий. Чітко видно, що введення агар-агару сприяє збільшенню сорбційної ємності зразків як при співвідношенні неорганічної складової до органічної як 30:70% ваг, так і для ОНК при співвідношенні 40:60% ваг. відповідно. На кінетичній кривій водопоглинання кожного зразка є три області, перша носить екстремальний характер, коли всі зразки інтенсивно поглинають воду. При досягненні повного насичення відбувається втрата води, при тому що зразки перебувають у водному середовищі. І після того криві виходять на плато, вони не поглинають і не віддають воду. Механізм сорбції пов'язаний з формуванням структури композиту, вирішальну роль під час сорбції відіграє наповнювач (агар-агар).

Можна стверджувати, що вплив природного полісахариду на сорбційні властивості композиту подібний до монтморилоніту. Цікавим залишається той факт, що у системі при співвідношенні 40:60% ваг., де кількість агар-агару складає 15% ваг., кількість сорбованої води сягає значень 1350%, що є досить несподіваним. Також слід відмітити, що зразок за довший період часу насичується водою в порівнянні з ОНК при співвідношенні 30:70% ваг. і також як видно з графіку процес рівноваги за період проведення експерименту у нього лише розпочався, в той час як інші досліджуванні ОНК вже досягли цього стану. Аналізуючи отримані данні для всіх систем спостерігаємо подібність як у механізмі водопоглинання так і у значеннях фізико-механічних досліджень. Отже, використання різних модифікаторів для створення ОНК дозволило отримати системи не лише з високою ліофільною здатністю, але й з хорошими експлуатаційними характеристиками.

Таким чином, можна зробити висновок, що ОНК на основі поліуретансечовини і розчинного СН, що містять як модифікатор глинистий силікат та природний полісахарид є перспективними для розробки матеріалів з високою ліофільністю.

1. Pourjavadi A., Barzegar Sh., Mahdavinia G.R. / Carbohydrate Polymers. – 2006. – V. 66, №2. – P. 386–395.
2. Chunyu Chang, Bo Duan, Jie Cai, Lina Zhang / European Polymer Journal – 2010. – V.46, №1. – P. 92–100.
3. Buchholz F.L., Graham T., Modern superabsorbent polymer technology. – New York: Wiley-VCH, 1998. – 276p.

ВПЛИВ ПОЛІЕФІРНОЇ СМОЛИ НА ФОРМУВАННЯ ОРГАНО-НЕОРГАНІЧНОЇ КОМПОЗИЦІЇ, ЩО МІСТИТЬ СИЛІКАТ НАТРІЮ ТА ІЗОЦІАНАТНИЙ ОЛІГОМЕР

В.Л. Будзінська, В.Д. Денисенко

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

Створено органо-неорганічні композиції на основі водного розчину силікату натрію, поліізоціанату та функціонального реагенту поліефірної смоли. Встановлено, що введення до складу композиції поліефірної смоли приводить до покращення як міцності так і деформації при стисканні створених зразків. Властивості композицій залежать від будови органічної складової, яка формується під впливом функціонального реагенту, і містить жорсткі та гнучкі блоки, що впливає на високі експлуатаційні характеристики.

Розвиток сучасної науки та техніки нерозривно пов'язаний з використанням нових матеріалів, які характеризуються високими фізико-механічними та експлуатаційними властивостями. Важливе місце серед таких матеріалів займають полімерні композиційні матеріали на основі органічних та неорганічних складових так звані органо-неорганічні композити (ОНК). ОНК використовують у тих областях де потрібні матеріали з специфічним комплексом властивостей. Досягти необхідних експлуатаційних та технологічних характеристик можливо як шляхом формування ОНК [1], так і шляхом проведення модифікації або неорганічної [2], або ж органічної складових [3]. В таких системах модифікація безумовно буде впливати на перебіг хімічних реакцій в ОНК та на формування структури органо-неорганічних композицій [4]. Спираючись на результати, які були отримані раніше при створені ОНК шляхом спільної полімеризації органічних олігомерів (ізоціанатів) з неорганічними, такими як силікати, силікополіфосфати та інші змішані фосфати [1,5], можна стверджувати, що введення функціонального реагенту в органічну складову можна впливати на формування полімерної органічної матриці. Це безумовно позначиться на властивостях кінцевих композитів. Використовуючи функціональні реагенти ізоціанатів різної хімічної будови та фізичного стану, які б сприяли утворенню додаткових хімічних і фізичних зв'язків між складовими (органічною і неорганічною), можливо варіювати характеристиками отриманих композицій. Раніше авторами були створені композити на основі силікату натрію та ізоціанатів, що характеризуються жорсткою структурою, та мають невеликі значення міцності [6]. Створити більш деформативну систему, яка б була водночас і міцною можливо за рахунок введення гнучколанцюгового функціонального реагенту. Такий реагент повинен мати реакційно здатні групи по відношенню до ізоціанатів, що в свою чергу впливатиме на формування структури композиту в цілому. Тому метою роботи було створення органо-неорганічних композицій з високими фізико-механічними та експлуатаційними властивостями на основі силікату натрію, поліізоціанату та безстирольної поліефірної смоли, яка є функціональним реагентом, що здатний взаємодіяти із складовими системи.

Об'єктами дослідження були продукти взаємодії водного розчину силікату натрію, поліізоціанату та поліефірної безстирольної смоли марки ПН-15 БС. Силікат натрію (СН) з силікатним модулем рівним 2,94±0,5, який визначався згідно ГОСТ 13079. Силікатний модуль ($m_{сн}$) – відношення кількості SiO_2 г/моль до Na_2O г/моль. Відсоток вільної води в СН складав 60±3 мас.%. Якісний склад поліізоціанату (ПІЦ) досліджували на рідинному хроматографі фірми "Дюпон" LC-8800. В його складі встановлено 48% 4,4'-дифенілметандіізоціанату і 52% поліізоціанатів, середня молекулярна вага яких складала 1070-1100. Густина ПІЦ – 1,2405г/см^3 при 20°С, масова доля ізоціанатних груп –31%. Безстирольна поліефірна смола (ПН-15) являла собою 40 %-й розчин продукту конденсації дифенілолпропану з оксидом пропілену та акрилової кислоти в диметакрилат триетанолгліколі (ТГМ-3). ПН-15 містить 3,8% ОН-груп та має кислотне число 7, середня молекулярна маса продукту складає 340. Органо-неорганічні композиції (ОНК) на основі поліізоціанату, поліефірної смоли та силікату натрію готували за кімнатної температури при постійному перемішуванні. Всі зразки ОНК отримували при різному співвідношенні неорганічної складової до органічної, а саме: 20:80, 30:70, 40:60 та 50:50 мас. ч. Вміст поліефірної смоли у кожній композицій варіювали і вводили у кількостях від 10 до 40 мас.ч. Експериментально було встановлено, що 15 мас.ч. є оптимальною кількістю модифікатора, за такого співвідношення технологічно найкраще відбувається

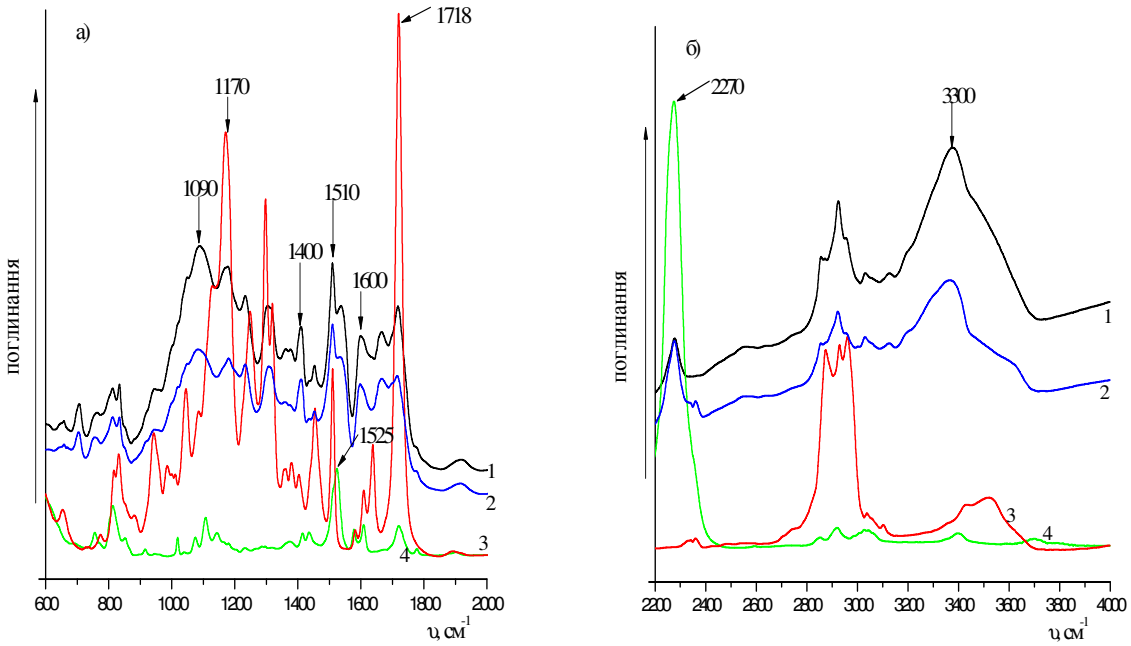


Рисунок. ІЧ-спектри вихідних та кінцевих продуктів реакції: а) ОНК з 40 мас.ч. ПН-15; б) ОНК з 20 мас.ч. ПН-15; 3) ПН-15; 4) ПІЦ.

формування ОНК, при цьому фізико-механічні показники композитів найвищі. Основні результати роботи одержані з використанням інфрачервоної спектроскопії (ІЧ-спектроскопії) та комплексом фізико-механічних досліджень. ІЧ спектри вихідних та кінцевих продуктів реакцій знімали на спектрометрі "TENSOR 37" фірми BRUKER в області 400-4000 $см^{-1}$ при температурі (20±1)°С. Зразки готували у вигляді таблеток з KBr або ж знімали між стеклами. Визначення міцності та відносної деформації при стисканні зразків ОНК проводили згідно ГОСТ 4651. Дослідження проводили після старіння зразків протягом 14 діб за кімнатної температури на розривній машині Р-5 при швидкості 20 мм/хв.

Як зазначалось вище ПН-15 БС використовували для створення більш технологічно привабливих систем. Розглянемо механізм формування композитів при наявності функціоналізованого реагенту. Для дослідження використовували метод ІЧ-спектроскопії. На рисунку наведені ІЧ-спектри вихідних та кінцевих продуктів реакції створених ОНК. Для прикладу зупинимося на системі яка містить 40 мас.ч. неорганічної складової, 60 мас. ч. органічної та різну кількість ПН-15.

Аналіз ІЧ-спектру ПН-15 (крива 3) вказує на досить інтенсивну смугу поглинання при 1718 $см^{-1}$, яка характеризує коливання естерних зв'язків. Так як ПН-15 використовували у вигляді розчину в ТГМ-3, то наявність піку при 1170 $см^{-1}$ вказує, що система містить естерні групи типу R-CO-OR. Спектр ПІЦ (крива 4) характеризується досить інтенсивним піком при 2270$см^{-1}$, коливання NCO-груп [7,8]. При введені в систему ПН-15 спектри зазнають суттєвих змін. Так зменшується інтенсивність смуги при 1718 $см^{-1}$, що вказує на проходження реакції між ПІЦ та ПН-15. Слід відмітити, що із збільшення кількості поліефірної смоли інтенсивність цього піку більша (крива 1 та крива 2 відповідно). Поява смуги поглинання при 1400 $см^{-1}$ (крива 1 та 2) також вказує на утворення хімічного зв'язку типу CONHC під час взаємодії ПН-15 з ПІЦ. Підтвердженням цього є зменшення інтенсивності смуги поглинання NCO-груп в ОНК (спектр б) крива 4) в порівнянні із спектром ОНК (спектр б) крива 1 та 2). Наявність сечовинних груп різної конформації спостерігаємо з появою піків при 1510 та 1600 $см^{-1}$. Утворення сечовинних зв'язків, які збільшуються при збільшенні кількості поліефірної смоли, викликають поліконденсацію СН. На користь цього твердження говорить і збільшення інтенсивності смуги при 1090 $см^{-1}$, яка характеризує поглинання зв'язків Si-O-Si. Так як формування ОНК відбувається в сильно лужному середовищі можливий частковий гідроліз ПН-15, з руйнуванням естерних зв'язків. Таке припущення підтверджено зменшенням смуги поглинання при 1170 $см^{-1}$ в ОНК (крива 1) в порівнянні з вихідною ПН-15 (крива 3). Також на спектрах ОНК спостерігаємо широкі піки при 3300 $см^{-1}$ (рисунок б) криві 1 та 2), які можна віднести до ОН-груп, зв'язаних водневим зв'язком. Можна припустити, що наявність великої кількості води, яка присутня у СН приводить до формування водневих зв'язків у системі під час формування композиту. З приведеного аналізу можна зробити висновок,

що під час формування композиту за наявності ПН-15, як функціонального реагенту, відбувається реакція взаємодії між складовими композиту. В системі проходить ряд паралельно-конкуруючих реакцій. Взаємодія між ПІЦ та поліефірною смолою приводить до утворення модифікованої органічної складової, яка містить у своєму складі як жорсткі так і гнучкі блоки. Наявність таких блоків повинна впливати на фізико-механічні показники створених ОНК. Дійсно виявилось, що введення поліефірної смоли приводить до збільшення як міцності при стисканні так і деформації зразків в порівнянні з ОНК на основі силікату натрію та поліізоціанату. Значення експлуатаційних характеристик зразків ОНК приведені в таблиці.

Таблиця

Склад та фізико-механічні показники синтезованих ОНК

Ч.ч.	СН:ПІЦ, мас.ч.	ПН-15, мас.ч.	σ, МПа	ε, %
1	20 : 80	-	5,0	5,5
2	20 : 80	15	34,0	22,0
3	30 : 70	-	8,0	10,0
4	30 : 70	15	63,0	25,0
5	40 : 60	-	7,0	15,3
6	40 : 60	15	64,0	28,0
7	50 : 50	-	4,0	14,0
8	50 : 50	15	63,2	37,5

Як видно з таблиці введення до складу ОНК поліефірної смоли приводить до збільшення як міцності так і деформативності при стисканні, в порівнянні з ОНК без функціонального реагенту. Такі високі значення фізико-механічних показників пояснюється тим, що при наявності функціонального реагенту відбувається формування органічної складовою, яка містить у своєму поряд як жорсткі так і гнучкі поліестерна блоки в результаті чого композити є не такими крихкими як на основі ПІЦ та СН. Також властивості ОНК на основі ПІЦ, ПН-15 та силікату натрію пов'язані з природою протікаючих реакцій при формуванні композиту в цілому, так при введенні ПН-15 формується ОНК більш зашита, що підтверджено даними ІЧ-спектроскопії, наведеними вище. Отже, в роботі було створено органо-неорганічні композити на основі ПІЦ, СН та функціонального реагенту ПН-15 з високими фізико-механічними показниками. Встановлено, що під час введення ПН-15 формується органічна складова, яка містить як жорсткі так і гнучкі поліестерна блоки, що і впливає на підвищення експлуатаційних показників створених ОНК.

1. Лебедев Е.В., Ищенко С.С., Придатко А.Б. Полимерные органосиликатные системы // Композиционные полимерные материалы. – 1999. – Т.21. – №1. – С.3-12.
2. Хімічні процеси в золь-гель системі силікат натрію - аміновмісні сполуки / В.Л. Будзінська, С.С. Іщенко, Н.В. Козак, Є.В. Лебедєв // Вопросы химии и химической технологии. – 2011. – №1. – С.38-42.
3. Влияние органических модификаторов на формирование органосиликатных полимерных композиций / С.С. Ищенко, В.Ф. Росовицкий, А.Б. Придатко, Н.В. Бабкина, Е.В. Лебедев // Журнал прикладной химии. – 1998. – Вып.11. – С.1929–1933.
4. Властивості і морфологія органо-неорганічних композитів на основі модифікованого силікату натрію та ізоціанатів / С.С. Іщенко, В.Л. Будзінська, Є.В. Лебедєв, С.В. Головань // Полімерний журнал. – 2011. – №3. – С. 228-233.
5. Лебедев Є.В., Іщенко С.С., Будзінська В.Л. Поліфосфати: будова, властивості, використання // Вопросы химии и химической технологии. – 2002. – №3. – С.80-86.
6. Дослідження структури гібридних композитів на основі неорганічних олігомерів та ізоціанатів / Є.В. Лебедєв, Ю.П. Гомза, С.С. Іщенко, В.Л. Будзінська, В.Д.Денисенко // Вопросы химии и химической технологии. – 2006. – №3. – С.89–94.
7. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. – М.: Мир. – 1965. – 216 с.
8. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. – М.:ИЛ. – 1963. – 590 с.

СИНТЕЗ ТА ВЛАСТИВОСТІ БЛОККОПОЛІМЕРІВ ПРИРОДНИХ СПОЛУК СИНТЕЗОВАНИХ З ВИКОРИСТАННЯМ ОЛІГОМЕРНИХ ІНІЦІЮЮЧИХ СИСТЕМ

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

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
Харківське шосе, 48, 02160, Київ, Україна
oligomer8@bigmir.net

Разработаны методы синтеза олигомерных азоинициаторов на основе ароматических и алифатических триизоцианатов касторового масла и азо-бис-изобутирогидразона. Исследованы синтез и свойства блоксополимеров, полученных методом радикальной термоинициированной полимеризации с использованием синтезированных олигомерних азоинициаторов и мономера стирола. Проведены кинетические исследования процессов синтеза методом дифференциальной калориметрии. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии показано, что синтезированные блоксополимеры являются двухфазными системами.

Використання олігомерних ініціаторів в синтезі блоккополімерів радикальною полімеризацією в порівнянні з поліконденсаційними методами та методами іонної полімеризації спрощує технологію синтезу блоккополімерів (БКП) оскільки не потребує високої чистоти вихідної сировини, ретельного підбору розчинників для проведення, дозволяє використовувати широкий асортимент мономерів, які мають полярні функціональні групи та зводить до мінімуму утворення домішок гомополімерів. Олігомерні ініціатори дають можливість у широких межах регулювати хімічну природу блоккополімерів, оскільки дозволяють об'єднувати блочні сегменти, які одержані методами поліконденсації, полімеризації з розкриттям циклів та інші, з блоками, які одержані радикальною полімеризацією.

Швидке вичерпання основних сировинних запасів (нафти, газу, вугілля) стимулює пошук нових джерел сировини для розвитку органічної хімії, у тому числі полімерної хімії. Дослідження останніх років покали перспективність використання рослинних олій та їх реакційноздатних похідних для синтезу полімерних матеріалів. Модифікація рослинних олій дозволяє синтезувати нові реакційноздатні олігомери, які можуть бути використані в якості подовжувачів, твердників, модифікуючих добавок, вихідних реагентів для розробки полімерів та блоккополімерів.

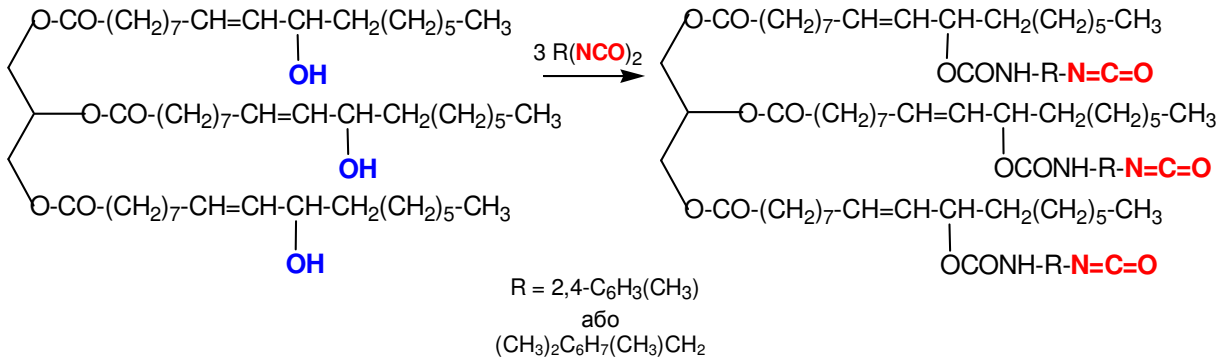
Перспективним є метод отримання блоккополімерів на основі рослинних олій з використанм олігомерних азоініціаторів. Спочатку, низькомолекулярний азоініціатор взаємодіє з рослинною олією, а потім у присутноті вінілового мономеру, шляхом термічного розкладу азо-групп ініціюється радикальна полімеризація з утворенням оліє-вінільних кополімерів.

У зв'язку з цим метою даної роботи були розробка методів синтезу олігомерних азоініціаторів на основі рицинової олії (РО) з використанням ароматичних та аліфатичних діізоціанатів та встановлення закономірностей формування блоккополімерів на їхній основі.

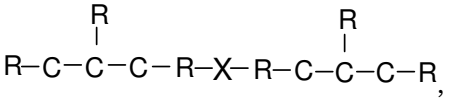
Розроблено методи синтезу олігомерних азоініціаторів з ізоціанатними та гідроксильними групими.

Олігомерні азоініціатори рицинової олії (ОАІ РО) з ізоціанатними групами одержано на основі мономерного азоініціатору азо-біс-ізобутирогідразона циклогексанона (АГН-ЦГ) та триізоціанатів рицинової олії з різною кількістю ініціюючих центрів.

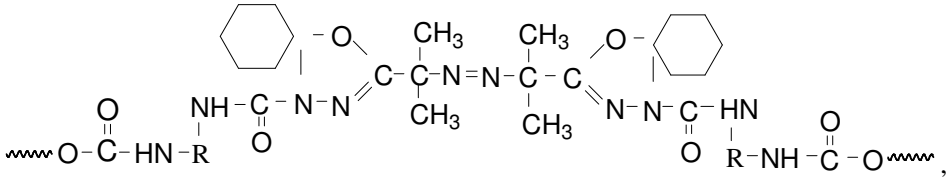
Триізоціанати рицинової олії синтезовано при взаємодії РО з ароматичним діізоціанатом (2,4-ТДІ) або аліфатичним діізоціанатом (ізофорондіізоціанатом (ІФДІ)) за схемою:



Будову олігомерних азоініціаторів задавали мольним співвідношенням азо-біс-ізобутирогідразона циклогексанона та аліфатичного (МТІФРО) або ароматичного (МТІРО) триізоціанату рицинової олії. При мольному співвідношенні АГН-ЦГ: МТІРО(МТІФРО) = 1:2 одержано олігомерні азоініціатори ОАІ РОГЦГ 1/2 (ОАІ РОІФГЦГ 1/2) які мають один ініціюючий центр:

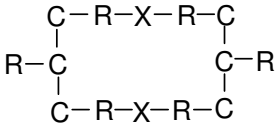


де R – ланцюги рицинової олії, X – блок азоініціаторів:

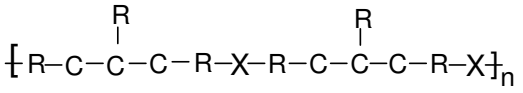


де R= $-C_6H_3(CH_3)-$ або $-(CH_3)_2C_6H_7(CH_3)CH_2-$

При мольному співвідношенні АГН-ЦГ: МТІРО(МТІФРО) = 2:2 олігомерні азоініціатори ОАІ РОГЦГ 2/2) матимуть будову:



або



Методом ІЧ-спектроскопії досліджували кінетичні залежності реакції утворення олігомерних азоініціаторів (рис. 1). В якості аналітичних були вибрані смуга поглинань NCO груп 2267 см$^{-1}$ та смуги валентних коливань CH груп в області 3124 - 2759 см$^{-1}$.

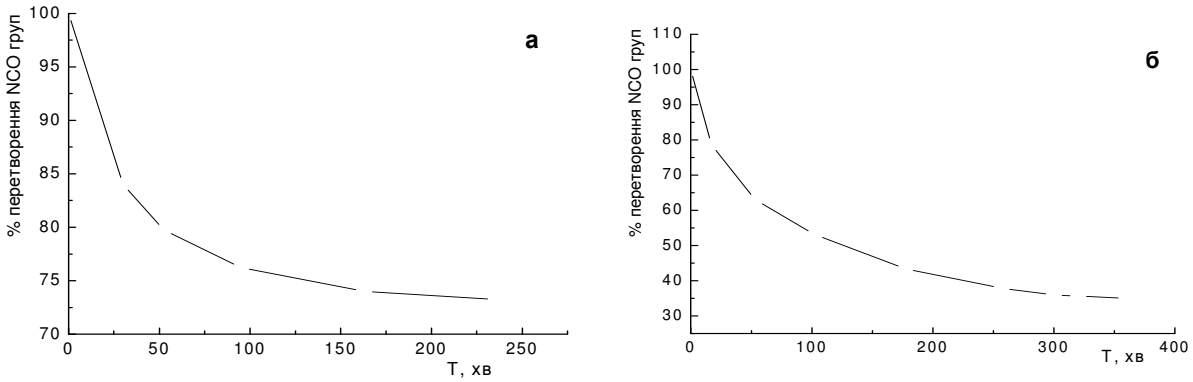
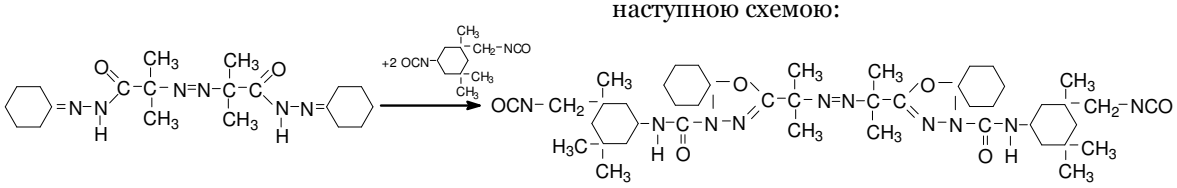


Рисунок 1. Кінетичні залежності утворення олігомерних азоініціаторів: а - ОАІ РОГЦГ 2/1, б - ОАІ РОГЦГ 2/2.

Олігомерні азоініціатори з гідроксильними групами з різною кількістю ініціюючих центрів одержано на основі рицинової олії та мономерного азоініціатору з кінцевими ізофоронізоціанатними групами.

Синтез нового мономерного ініціатора радикальної полімеризації з кінцевими ізофоронізоціанатними групами проходить в одну стадію при взаємодії АГН-ЦГ та ІФДІ за мольного співвідношення 1 до 2, відповідно, за наступною схемою:



Розроблено методи синтезу естер-стирольних блоккополімерів з використанням синтезованих ОАІ-в. Досліджена їх будова та кінетика утворення методами ІЧ-спектроскопії та диференціальної калориметрії. Вивчено фізико-хімічні властивості цих БКП.

На основі синтезованих олігомерних азоініціаторів (ОАІ РОГЦГ 2/1, 2/2 та 2/3) та стиролу методом термоініційованої радикальної полімеризації були одержані блоккополімери типу АБА, де А – блок рицинової олії, Б – блок олігостиролу, з різною довжиною жорсткого блоку, котра визначалася мольним співвідношенням ОАІ/мономер = 1/143, 1/200 и 1/400. Синтез блоккополімерів проводили двома шляхами – одностадійно та двостадійно, так як реакції між ізоціанатними групами рицинової олії і гідразонними групами АГН-ЦГ (утворення олагомерного азоазоініціатору) та полімеризація стиролу незалежні одна від одної. Перші три серії блоккополімерів синтезували одностадійно (рис. 2-4), тобто реакцію синтезу олігомерного олігомерного азоініціатору і блоккополімеру проводили одночасно. Останню серію (рис. 5) синтезували двостадійно, тобто спочатку синтезували олігомерний азоініціатор ОАІ РОГЦГ 2/1, а потім – полімеризували стирол.

В ІЧ-спектрах блоккополімерів спостерігаються смуги валентних та деформаційних коливань як олігостиролу, так і макроініціатору на рициновій олії, але деякі смуги змінилися. Симетрична смуга валентних коливань груп С=О при 1725 $см^{-1}$ і дублетна смуга валентних коливань С-О (естерна) при 1225 $см^{-1}$ та 1170 $см^{-1}$ змінили свій профіль в порівнянні з ОАІ. У блоккополімерів $\nu_{C=O}$ розширилась та розщепилася на ряд смуг – 1675 $см^{-1}$, 1704 $см^{-1}$ (слабкий дублет) і 1736 $см^{-1}$. Аналогічні зміни спостерігаються у смугах валентних коливань С-О (естерних): дублет 1170 $см^{-1}$, 1225 $см^{-1}$ перозподілився у складну смугу з максимумами 1154 $см^{-1}$, 1184 $см^{-1}$, 1206 $см^{-1}$ та 1225 $см^{-1}$. Відсутність смуги коливань подвійних з'язків стиролу (1630 $см^{-1}$) свідчить про утворення блоку олігостиролу.

Кінетичні дослідження процесів синтезу БКП проводили методом диференційної калориметрії на калориметрі ДАК1-1А. Виходячи з теплоти полімеризації стиролу розраховували конверсію (ступінь перетворення) мономеру стиролу в блоккополімер (рис. 2 – 4). Після припинення кінетичного контролю зразки вакуумували і визначали вихід БКП.

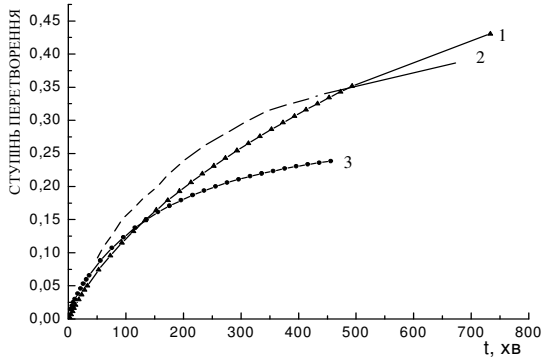


Рисунок 2. Кінетичні криві утворення блоккополімерів на основі ОАІ РОГЦГ 2/1 та стиролу: 1-БКП 1/143, вихід 43%; 2-БКП 1/200, вихід 38%; 3-БКП 1/400, вихід 23%.

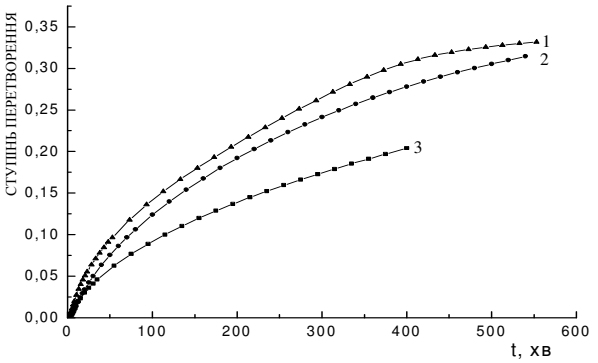


Рисунок 3. Кінетичні криві утворення блоккополімерів на основі ОАІ РОГЦГ 2/2 та стиролу: 1 - БКП 1/143, вихід 33%; 2 - БКП 1/200, вихід 31%; 3 - БКП 1/400, вихід 20%.

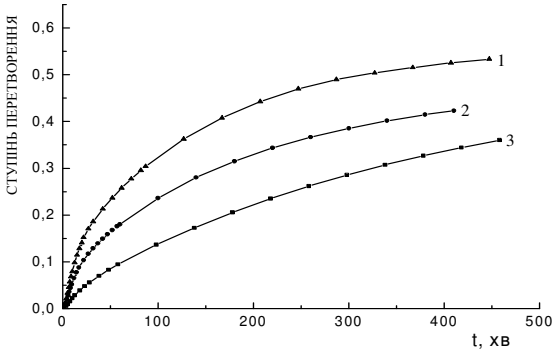


Рисунок 4. Кінетичні криві утворення блоккополімерів на основі ОАІ РОГЦГ 2/3 та стиролу: 1-БКП 1/143, вихід 53%; 2-БКП 1/200, вихід 42%; 3-БКП 1/400, вихід 36%.

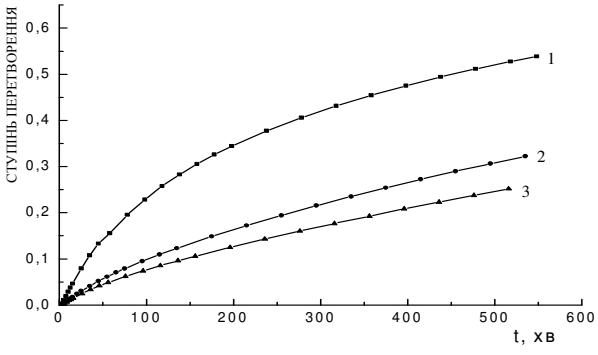


Рисунок 5. Кінетичні криві утворення блоккополімерів на основі ОАІ РОГЦГ 2/1 та стиролу: 1-БКП 1/143, вихід 53%; 2-БКП 1/200, вихід 32%; 3-БКП 1/400, вихід 25%. Двостадійний синтез.

В результаті фізико-хімічних досліджень методом ДСК блоккополімерів синтезованих на основі олігомерних азоініціаторів рицинової олії та стиролу показано наявність двох стрибків теплоємкості при температурах склування мікрофази рицинової олії та олігостирольної мікрофаз, що є характерним для фазового розділу у полімер-полімерних системах. Показано, що у БКП РО-СТ уретанові та оксадіазолінілкарбаматні групи виділяються в окрему мікрофазу.

Таким чином в результаті роботи розроблено методи синтезу та досліджено властивості олігомерних азоініціаторів рицинової олії з різною кількістю ініціюючих центрів та різними функціональними групами. На основі синтезованих олігомерних ініціаторів та стиролу методом термоініційованої радикальної полімеризації одержано естер-стирольні блоккополімери з різною довжиною олігостирольного блоку та досліджено їхні властивості. Проведені кінетичні дослідження процесів синтезу блоккополімерів методом диференційної калориметрії. Структуру синтезованих речовин підтверджували методом ІЧ-Фурье спектроскопії. Синтезовані БКП можуть бути використані в якості компатибілізаторів при створені композиційх полімерних матеріалів.

ПОЛІВІНІЛОВИЙ СПИРТ В КОМПОЗИЦІЯХ З ГІДРАТНИМ ВАПНОМ

В.А. Волошинець, А.І. Шепінько, Я.Б. Якимечко

Національный університет «Львівська політехніка»
С.Бандери, 12, 79013, Львів, Україна
voloshinets@yandex.ru

Гідратне вапно здатне до взаємодії з гідроксилвмісними молекулами сахаратів [1] за ступеневим механізмом з одно- та п'ятикратно депротонованою сахарозою [2]. При цьому утворюються сахарати, які значно підвищують розчинність вапна, що використовують у виробництві цукру та різноманітних наукових дослідженнях. Враховуючи, що полівініловий спирт (ПВС) містить у макромолекулах гідроксильні групи, подібно до сахарози, та той факт, що його застосовують для отримання плівок, волокон та композицій [3] значний інтерес представляє його використання в органо-мінеральних композиціях з вапном в яких він буде стабілізувальним та в'яжучим компонентом.

ПВС використовували під час гасіння вапна та при отриманні композицій з гідратним вапном. Під час гасіння вапна ПВС сповільнював реакцію за нелінійним законом. ПВС сприяв стабілізації колоїдних систем з гідроксидом кальцію як при гасінні, так і при змішуванні, формуючи захисні оболонки на поверхні частинок.

Отримані змішуванням водні композиції ПВС з гідратним вапном використовували для отримання плівок та нанесення покрить. Нелінійний вплив вмісту гідроксиду кальцію на фізико-механічні властивості плівок свідчить про взаємодію між іонами, що утворюються під час дисоціації та гідроксильними групами макромолекул, подібно до взаємодій з сахарозою [4].

Отримані колоїдні композиції з розмірами частинок від 200 до 1000 нм використовували для нанесення тонкошарового покриття. Збільшення ступеня дисперсності вапна під час гасіння з використанням ПВС прискорювало карбонатацію покриття, покращувало його механічні властивості та збільшувало його довговічність. Підвищена волого- та паро проникність отриманих покриттів порівняно з полі(мет)акрилатними обумовлена концентраційними та хімічними чинниками, що сприятиме його практичному використанню у будівельній галузі.

1. Головин П.В., Герасименко А.А., Третьякова Г.С. Сахараты и их применение в промышленности. Киев. Изд-во АН УССР, 1960.– 236 с.
2. Popov K.I., Sultanova N., Ronkkomaki H. et all//Food Chem. 2006, V.96.–P.248-253.
3. М.Э. Розенберг Полимеры на основе винилацетата. Л.: Химия. 1983.
4. Сафронова Т.В., Путляев В.И, Сергеева А.И. Куненков Э.В., Третьяков Ю.Д. ДАН, 426, №4, 491 (2009).

СИНТЕЗ ФУНКЦІОНАЛІЗОВАНИХ ОЛІГОЕТЕРІВ НА ОСНОВІ ОЛІГООКСИПРОПІЛЕНДІАМІНУ ЯК КОМПЛЕКСОУТВОРЮВАЧІВ УРАНУ

М.Я. Вортман, О.А. Аксеновська, Л.І. Руденко, О.В. Джужа, В.М. Лемешко, Т.С. Іванова, С.О. Тригуб, С.І. Лобок, В.В. Шевченко

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
Харківське шосе,48, 02160, Київ, Україна
vmar1962@i.ua
Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України
Харківське шосе,50, 02160, Київ, Україна

Розроблено метод синтезу функціоналізованих аміновмісних олігоетерів блочної будови на основі олігооксипропілендіаміну як комплексооутворювачів урану. Вивчено їх ефективність при видаленні урану з модельних розчинів та рідких радіоактивних відходів. Досліджено вплив молекулярної архітектури, функціональних груп та олігоетерної складової на коефіцієнт затримання урану. Встановлено оптимальне pH, співвідношення олигоетер:уран, концентрація урану та концентрація фонового електроліту для використання комплексоутворювачів.

Водорозчинні комплексоутворюючі полімери широко застосовуються для ефективного очищення природних і стічних вод від йонів токсичних елементів та радіонуклідів. Використання таких полімерів у сполученні з мембранною ультрафільтрацією дозволяє досягти значно більш високої ефективності і селективності в порівнянні з іншими методами. Затримання деяких йонів на мембранах базується на тому, що полімерні реагенти утворюють з ними стійкі комплекси, що відділяються від інших компонентів суміші за допомогою фільтрації з використанням хімічно інертних твердих мембран.

Існує нагальна потреба у створенні доступних дешевих водорозчинних комплексоутворювачів полімерного типу. Нами розвивається напрямок, пов'язаний зі створенням та використанням функціоналізованих водорозчинних олігомерів для видалення трансуранових елементів (ТУЕ) та урану з рідких радіоактивних відходів (РРВ). Синтезовані нами раніше фосфоровмісні та гуанідинофосфатні олігоетери лінійної та розгалуженої будови показали себе як комплексоутворювачі ТУЕ та урану. За здатністю вилучати уран, вони знаходяться на рівні поліетиленіміну, який широко застосовують з цією метою. Тому основним напрямком наших досліджень є введення до складу водорозчинних олігомерів функціональних груп різної хімічної природи та визначення впливу будови синтезованих сполук на процес очищення РРВ.

Мета даної роботи – синтез фукціоналізованих аміновмісних олігоетерів блочної будови (АОБ) на основі олігооксіпропілендіаміну як комплексоутворювачів урану та дослідження їх ефективності при видаленні урану з модельних розчинів та РРВ.

В основу синтезу даних АОБ було покладено реакцію між епоксидними й амінними групами. Як амінну складову було використано гнучколанцюговий олігооксипропілендіамін (ОПДА) з різним значенням ММ олігоетерної розв'язки між амінними групами, що зумовлювало регулювання відносного вмісту амінних та гідроксильних груп в синтезованому олігомері та його гнучкість. Вибір водорозчинної епоксидної складової мав на меті регулювання відносного вмісту амінних та гідроксильних груп (ДЕГ-1), та регулювання ступеню розгалуженості (Лапроксид) цільового олігоетеру. ОФК для синтезу використовувались у кількості, достатньої для утворення естеру фосфорної кислоти при реакції з епоксидною групою та нейтралізації амінних груп кінцевого функціоналізованого олігоетеру.

Були синтезовані нові водорозчинні олігоетери на основі олігооксипропілендіаміну що мають різні функціональні групи та різну структуру олігоетерної складової: блочну та розгалужену. Синтез олігомерів проводили в 2 стадії. На першій стадії по реакції олігооксипропілендіамінів з молекулярними масами (ММ) 230 та 2000 г/моль (Jaffamine - D-230, D-2000) та дигліцидилового етеру діетиленгліколю (ДЕ-1) ММ 300 г/моль або розгалуженого олігооксипропіленоксиду з трьома епоксидними групами (Лапроксид) ММ 820 г/моль при мольному співвідношенні компонентів 1:2 отримували олігомери з кінцевими епоксидними групами. Про завершення першої стадії реакції свідчили зміни в ІЧ-спектрах: відбувалось зменшення в два рази або на одну третину відносної інтенсивності смуги поглинання епоксидних груп 920см$^{-1}$ до метильних та метиленових груп в порівнянні з вихідною сумішшю. На другій стадії отриманого продукту в диметилформаміді додавали еквівалентну кількість ОФК в спиртовому розчині. Кінцевий продукт очищали переосадженням із етилового спирту в гексан. Вихід становить 93%.

Оскільки NH_2-група є біфункціональною по відношенню до епоксидної, синтез фосфоровмісних олігоетерів ФОБ-1 і ФОБ-2 можна зобразити ідеалізованою схемою (для випадку вступу в реакцію одночасно обох

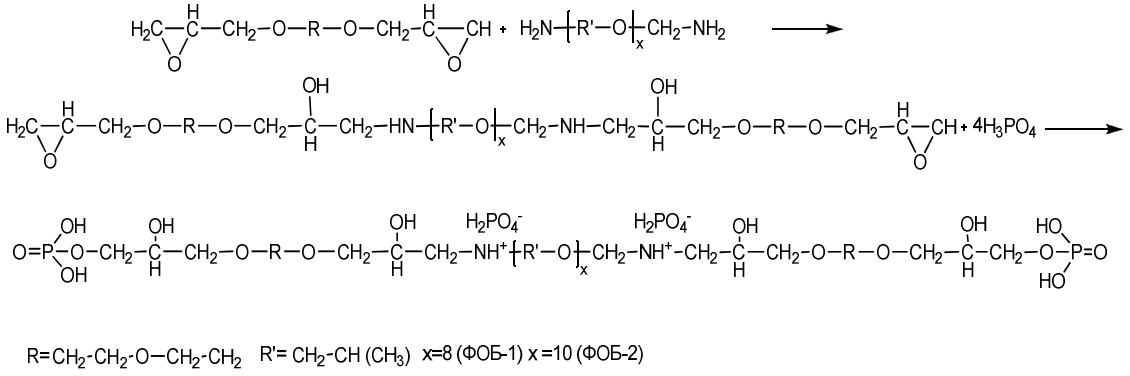


Рисунок 1. Схема синтезу фосфоровмісних олігоетерів ФОБ-1 і ФОБ-2.

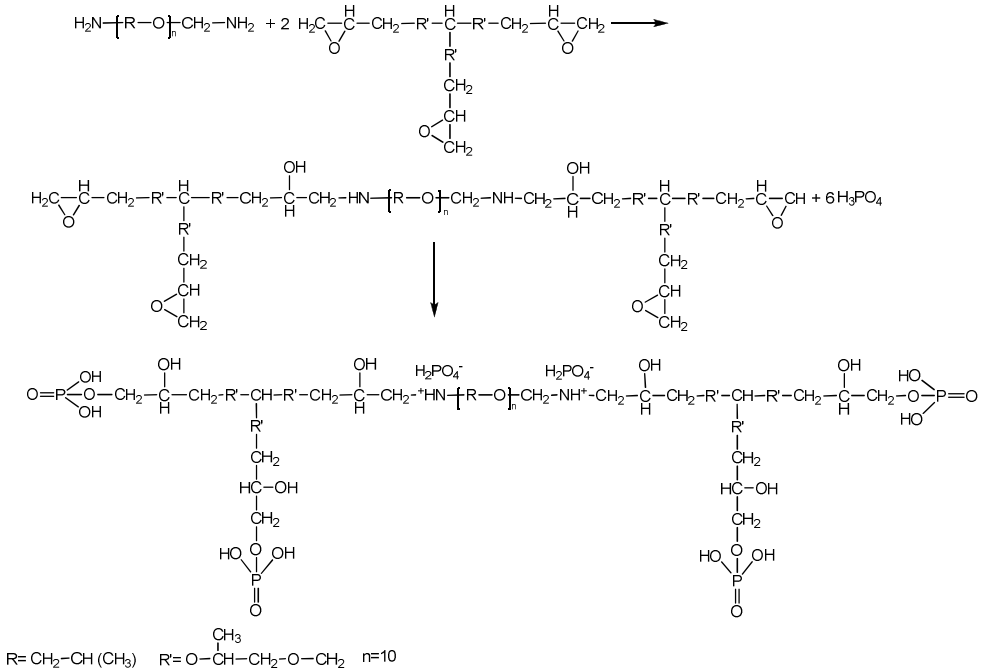


Рисунок 2. Схема синтезу фосфоровмісного олігоетеру розгалуженої будови (ФОР).

амінних груп ОПДА), наведеною на рис. 1. Схема синтезу фосфоровмісного олігоетеру розгалуженої будови (ФОР) представлена на рис. 2.

Будова синтезованих олігомерів доведена методом ІЧ-спектроскопії.

Синтезовані АОБ являють собою поліфункційні водорозчинні олігоетери з фосфорнокислими, гідроксильними, вторинними аміногрупами. Вибір названих груп у ланцюзі олігомеру виходить з аналізу літературних даних по затримці урану та трансуранових елементів. Саме наявність фосфорнокислих груп в органічних речовинах сприяє найбільш селективному видаленню урану

При дослідженні їх ефективності величину коефіцієнту затримки урану (КЗУ) визначали за відношенням різниці вихідної та кінцевої концентрації урану до вихідної концентрації, вираженої у відсотках. Вивчали вплив на КЗУ деяких фізико-хімічних параметрів, таких як вплив pH розчину, співвідношення олігоетер:уран β, концентрації урану та концентрації фонового електроліту.

Для встановлення впливу pH середовища на КЗУ готували модельні розчини з концентрацією урану 10 мг/дм^3 та концентрацією фонового електроліту $CaCl_2$ 0,01 моль/дм^3. Сюди ж додавали 0,1% розчини олігоетерів в кількості, що забезпечувала масове співвідношення олігомер:уран 4:1. Величину pH розчину змінювали у межах від 2 до 7.

Як видно з табл. 1, при збільшенні pH від 2 до 6 спостерігається підвищення величини КЗУ, отже оптимальним для вилучення урану є pH 6. При подальшому збільшенні pH до 7, КЗУ залишається на попередньому рівні (ФОБ-2 та ФОР), або ж дорівнює 0 (ФОБ-1).

Таблиця 1

Вплив pH розчинів на КЗУ в модельних розчинах РРВ функціоналізованими АОБ

АОБ	pH			
	2	4	6	7
	КЗУ, %			
ФОБ-1	0	81	79	0
ФОБ-2	0	78	96	94
ФОР	41	95	98	99

Найвищий КЗУ виявлений при використанні ФОБ-2 та ФОР. В сильно кислому середовищі комплекси АОБ з йоном урану (ФОБ-1, ФОБ-2 не утворюються, а тому можна використовувати хімічну регенерацію для відновлення таких олігомерів для багаторазового їх використання.

Для встановлення оптимального співвідношення олігомер:уран готували модельний розчин з концентрацією урану 20 мг/дм^3, концентрацією $CaCI_2$ 0,01 моль/дм^3. Проводили дослідження при pH 6. В розчин додавали розраховану кількість олігоетерів для отримання β в межах від 1:1 до 10:1. В табл. 2 наведено залежність КЗУ від β. Для встановлення оптимального співвідношення олігомер:уран готували модельний розчин з концентрацією урану 20 мг/дм^3, концентрацією $CaCI_2$ 0,01 моль/дм^3. Проводили дослідження при pH 6. В розчин додавали розраховану кількість олігоетерів для отримання β в межах від 1:1 до 10:1.

Таблиця 2

Вплив співвідношення олігомер: уран (β) на КЗУ фукціоналізованими АОБ

АОБ	Співвідношення олігомер: уран					
	1:1	2:1	4:1	6:1	8:1	10:1
	КЗУ, %					
ФОБ-1	91	89	89	84	86	86
ФОБ-2	89	90	92	92	84	90
ФОР	41	95	96	94	88	90
АО	20	20	13	0	0	0

При дослідженні ефективності вилучення урану олігоетерами ФОБ-1, ФОБ-2 і ФОР після ультрафільтрації при різних співвідношеннях β було встановлено, що вони вилучають уран на 84-96%. Оптимальними співвідношеннями для цих олігомерів є β 2:1 та 4:1, оскільки при значно менших затратах АОБ досягалась їх висока ефективність. В порівнянні з ФОБ-1, ФОБ-2 і ФОР набагато менш ефективним виявився АО. При різних значеннях β він затримує уран не більше ніж на 13-20%.

Дані таблиці свідчать про те, що величина концентрації урану в межах 1 до 20 мг/дм^3 при pH 6, β 4:1 та присутність фонового електроліту $CaCl_2$ не впливає на значення КЗУ. Вказані комплексоутворювачі добре вилучають уран із модельних розчинів у широкому діапазоні концентрацій урану.

Визначено вплив концентрації урану на коефіцієнт затримки урану ФОБ-1 і ФОБ-2 (табл.3).

Таблиця 3

Вплив концентрації урану на КЗУ в модельних розчинах РРВ ФОБ-1 і ФОБ-2

АОБ	Концентрація урану, мг/дм^3				
	20	10	5	2,5	1
	КЗУ, %				
ФОБ-1	95	92	96	91	90
ФОБ-2	97	97	96	91	90

Концентрація фонових електролітів в межах від 0,001 до 0,02 моль/дм^3 теж істотно не впливає на величину КЗУ.

Експериментально було доведено, що отримані на основі ОПДА ФОБ-1, ФОБ-2, ФОР при оптимальних умовах (pH 6 та β 4:1) в поєднанні з ультрафільтрацією ефективно затримують уран. Найбільший вплив на КЗУ має молекулярна архітектура молекули. Це підтверджується тим, що найвищий КЗУ характерний для ФОР, синтезованого на основі розгалуженого Лапроксиду. КЗУ ФОБ-1 і ФОБ-2, синтезованих на основі ОПДА з різною ММ (230 та 2000 г/моль) приблизно однаковий, отже ММ основного ланцюга істотно не впливає на комплексоутворюючу здатність АОБ. На КЗУ, відповідно, впливатиме не концентрація функціональних груп, оскільки вона залежить від ММ АОБ, а їх природа.

Отже, на основі ОПДА були синтезовані нові АОБ, що являються комплексоутворювачами урану. Встановлено, що оптимальними умовами для їх використаня були pH 6 та β 4:1. Вказані олігоетери затримують уран на 88-96%, що наближає їх за ефективністю до раніше досліджених фосфоровмісних та гуанідинофосфатних олігоетерів. Доведено, що найбільший вплив на КЗУ має молекулярна архітектура АОБ.

СИНТЕЗ КОМПЛЕКСОУТВОРЮВАЧІВ УРАНУ НА ОСНОВІ ЕТИЛЕНДІАМІНОТЕТРАОЦТОВОЇ КИСЛОТИ

М.Я. Вортман, О.А. Аксеновська, Л.І. Руденко, О.В. Джужа, Т.С. Іванова, С.О. Тригуб, С.М. Остапюк, С.І. Лобок, В.В. Шевченко

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
Харківське шосе,48, 02160, Київ, Україна
vmar1962@i.ua
Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України
Харківське шосе,50, 02160, Київ, Україна

Розроблено метод синтезу функціоналізованих олігоестерів на основі етилендиамінотетраоцтової кислоти як комплексоутворювачів урану. Вивчено їх ефективність при видаленні урану з модельних розчинів та рідких радіоактивних відходів. Встановлено оптимальні умови для використання комплексоутворювачів, такі як співвідношення олігоестер:уран, концентрація урану, концентрація фонових електролітів та pH розчинів.

Одним із методів очищення забруднених вод є ультрафільтрація. Проте, її частіше використовують для передочистки, а для селективного вилучення йонів металів цього методу недостатньо. Саме тому її нерідко посилюють комплексоутворенням, що дозволяє досягти більш високої ефективності і селективності в порівнянні з іншими методами.

В якості комплексоутворювачів застосовують водорозчинні полімери. Найбільш відомим в цьому плані є поліетиленімін, що широко застосовується для ефективного очищення природних і стічних вод від йонів токсичних елементів та радіонуклідів. Однак створення доступних дешевих водорозчинних комплексоутворювачів полімерного типу на сьогодні залишається актуальною проблемою.

Нами розвивається напрямок, пов'язаний зі створенням та використанням функціоналізованих водорозчинних олігомерів для видалення трансуранових елементів (ТУЕ) та урану з рідких радіоактивних відходів (РРВ). Синтезовані нами раніше фосфоровмісні та гуанідинофосфатні олігоетери показали себе на рівні поліетиленіміну при видаленні урану з модельних розчинів та РРВ. Не менш ефективними виявились олігомери на основі олігооксипропілендіаміну. Експериментально було доведено, що на величину затримки урану впливає молекулярна архітектура олігомерів та природа функціональних груп, що входять до їх складу. Тому основним напрямком наших досліджень є синтез водорозчинних олігомерів, введення до їх складу функціональних груп різної хімічної природи та визначення впливу будови синтезованих сполук на процес очищення РРВ.

Мета даної роботи – синтез фукціоналізованих олігоестерів на основі етилендиамінотетраоцтової кислоти (ЕДТА) як комплексоутворювачів урану та дослідження їх ефективності при видаленні урану з модельних розчинів та РРВ.

Синтезовані олігоестери являють собою поліфункційні водорозчинні олігомери, що містять гуанідинові фрагменти, вторинні аміногрупи, гідроксильні та карбоксильні групи. Вибір названих груп був зумовленими нашими ранішими дослідженнями. Так гуанідинвмісний олігоетер з кінцевими гуанідиновими фрагментами є ефективним для видалення урану з модельних розчинів та рідких радіоактивних відходів (РРВ). Тому ми використали їх для синтезу нових функціоналізованих олігомерів. З літературних даних відомо, що ЕДТА здатна утворювати з ураном комплекси завдяки своїй структурі. Цікаво було дослідити комплексоутворюючі властивості олігомерів на основі ЕДТА та солей отриманих олігомерів з ЕДТА, які поєднують у собі наявність гуанідинових та етилендиамінотетраоцтових фрагментів, що зв'язані між собою ковалентними або йонними зв'язками.

Як амінну складову було використано продукт взаємодії олігоепоксидів з гуанідинхлоридом. Схема отримання солей ЕДТА та гуанідинвмісних олігоетерів I і II представлена на рис. 1. Як видно з наведеної структурної формули, синтезовані олігомерні солі являють собою поліфункційні олігомери з гуанідиновими фрагментами, що поєднані з етилендиамінотетраоцтовими фрагментами йонними звязками.

На рис. 2 наведено схему синтезу олігоестерів III, IV на основі ЕДТА та олігоепоксидів. Як видно з наведеної структурної формули, синтезовані олігомери являють собою поліфункційні олігоестери з третинними аміногрупами, вторинними гідроксильними групами та кінцевими карбоксильними групами

Основною характеристикою ефективності олігомерів є коефіцієнт затримки урану (КЗУ). Його визначали за відношенням різниці вихідної та кінцевої концентрації урану до вихідної концентрації, вираженої у відсотках. Вивчали вплив на КЗУ деяких фізико-хімічних параметрів, таких як вплив pH розчину, співвідношення олігомер:уран β, концентрації урану та концентрації фонового електроліту.

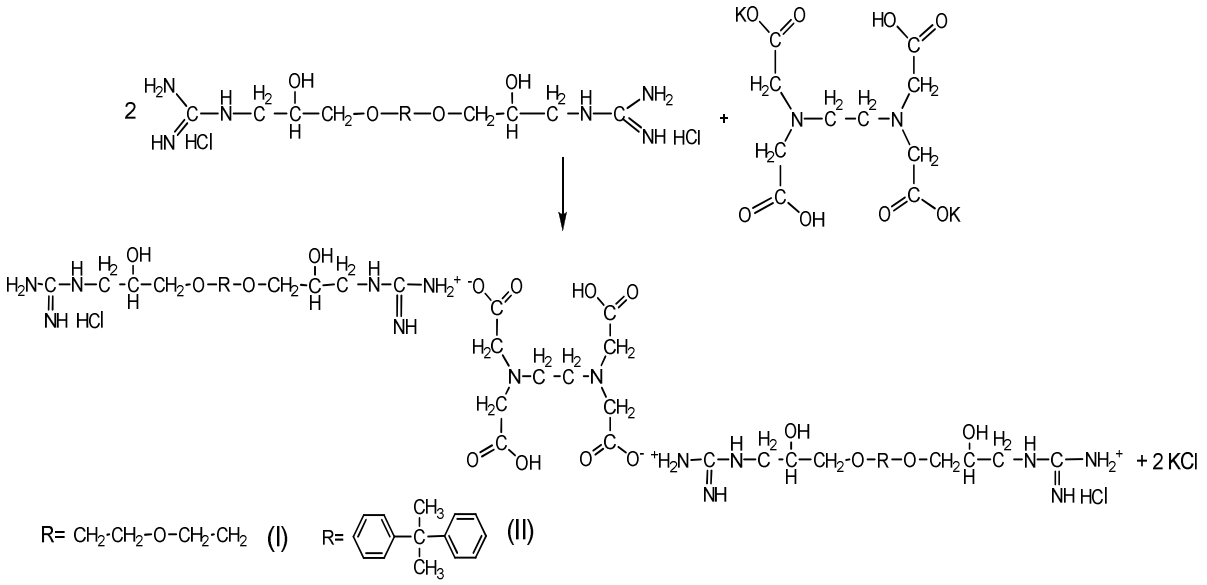


Рисунок 1. Схема отримання солей ЕДТА та гуанідинвмісних олігоетерів I і II.

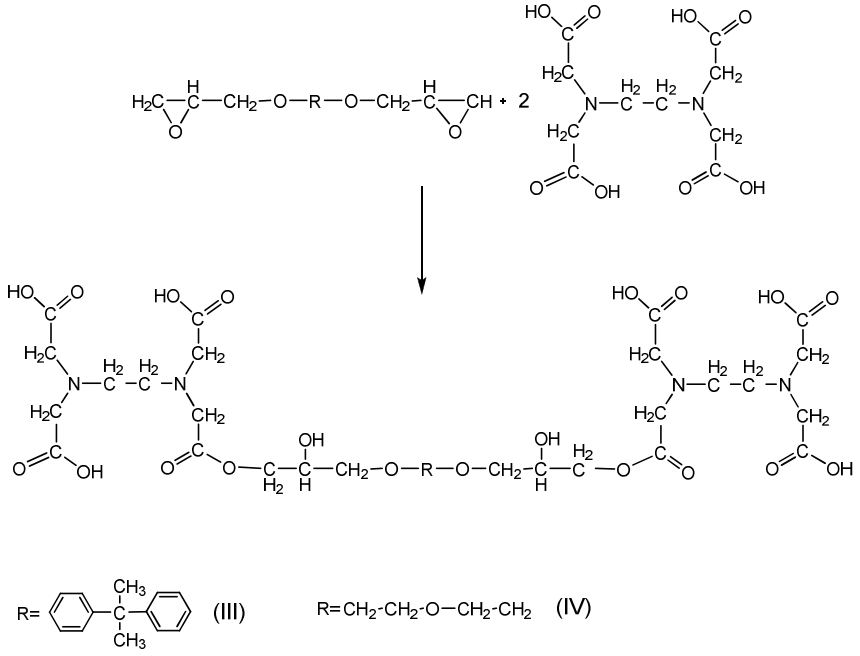


Рисунок 2. Схема синтезу олігоестерів III, IV на основі ЕДТА та олігоепоксидів.

Для встановлення впливу pH середовища на КЗУ готували модельні розчини з концентрацією урану 10 мг/дм³ та концентрацією фонового електроліту $CaCl_2$ 0,01 моль/дм³. Сюди ж додавали 0,1% розчини солей та олігоестерів в кількості, що забезпечувала масове співвідношення олігомер:уран 4:1. Величину pH розчину змінювали у межах від 2 до 7.

При збільшенні pH від 2 до 6 для солі ЕДТА та гуанідинвмісного олігоетеру II спостерігається підвищення величини КЗУ від 0 до 74%. При подальшому збільшенні pH до 7, КЗУ збільшився до 86%. Решта олігомерів виявилися неефективними при затримці урану. Величина КЗУ не перевищувала 35%, тому подальші дослідження проводились лише з сіллю ЕДТА та гуанідинвмісного олігоетеру II.

Для встановлення оптимального співвідношення олігомер:уран готували модельний розчин з концентрацією урану 20 мг/дм³, концентрацією $CaCl_2$ 0,01 моль/дм³. Проводили дослідження при pH 6. В розчин додавали розраховану кількість олігоетерів для отримання β в межах від 1:1 до 10:1.

Таблиця 1

Вплив β на КЗУ в модельних розчинах сіллю II

Співвідношення олігомер: уран (β)					
1:1	2:1	4:1	6:1	8:1	10:1
КЗУ, %					
84	86	89	79	92	93,5

З табл. 1 випливає, що вказаний олігомер затримує уран на 86-94 %. Оптимальним співвідношенням для нього було співвідношення 4:1, оскільки при цьому затрачається менша кількість синтезованої олігомерної солі і досягається високе значення КЗУ.

При дослідженні впливу концентрації урану на КЗУ використовували модельні розчини з концентраціями урану в межах від 1 до 20 мг/дм^3, оптимальним pH було 6, а співвідношення олігомер:уран 4:1, концентрація фонового електроліту $CaCl_2$ 0,01 моль/дм^3. Встановлено, що величина концентрації урану в межах 1 до 20 мг/дм^3 при pH 6, β 4:1 та присутність фонового електроліту $CaCl_2$ не впливає на значення КЗУ (табл. 2). Вказаний комплексоутворювач добре вилучає уран із модельних розчинів у широкому діапазоні концентрацій урану на 66-76%.

Таблиця 2

Вплив концентрації урану на КЗУ сіллю II

Концентрація урану, мг/дм^3				
20	10	5	2,5	1
КЗУ,%				
76	65	56	71,6	71,5

Концентрація фонових електролітів в межах від 0,001 до 0,02 моль/дм^3 теж істотно не впливає на величину КЗУ. Величина КЗУ залишається на рівні 77-80%.

При дослідженні олігомерних солей та олігоестерів, були отримані досить несподівані результати. Солі ЕДТА з олігоетерами I та II характеризуються однаковою архітектурою молекули, проте, відрізняються радикалами – аліфатичним та ароматичним. У випадку з ароматичним радикалом спостерігається затримання урану більше ніж на 84%, а для солі, що містить аліфатичний радикал R не перевищує 30%. Отже, затримуюча здатність солей пов'язана не лише з будовою молекули ЕДТА, а в першу чергу залежить від будови радикала.

Для олігоестерів низький R, ймовірно, теж повязаний з архітектурою молекули, оскільки в цьому випадку олігоетерна складова знаходиться в середині молекули, а по краях – ЕДТА. Комплекс, утворений таким олігоестером має низьку молекулярну масу і тому не затримується на мембрані з розміром пор 0,08нм.

Таким чином, експериментально було доведено, що олігомери, отримані на основі ЕДТА при оптимальних умовах (pH 6 та β 4:1) в поєднанні з ультрафільтрацією можуть затримувати уран. Найвищий КЗУ характерний для солі ЕДТА та ароматичного гуанідинвмісного олігоетеру. Вказана сіль затримує уран на 86-94 %. Інші олігомери, синтезовані на основі ЕДТА неефективні при видаленні урану.

ФИЗИЧЕСКИЙ МЕХАНИЗМ ВОЗДЕЙСТВИЯ ПОСТОЯННОГО МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА СТРУКТУРУ ПОЛИМЕРОВ

Л.Ю. Вэргун, О.С. Свечникова, К.О. Телиман

Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко,
физический факультет, кафедра молекулярной физики
ул.Владимирская 64, 01601, Киев, Украина
aktanl@univ.kiev.ua, aktanl@yahoo.com

Предлагается физический механизм изменения структуры полимерного материала в постоянном магнитном поле. С помощью крутильного маятника экспериментально определены реологические параметры полиэтиленовых образцов с разной степенью воздействия на них магнитного поля. Сделан вывод о возникновении неоднородности структуры материала. Механизм такой разупорядоченности связан с наличием и перераспределением суперваканси и солитонов в системе.

Как известно [1] одним из параметров, определяющих структуру твёрдых полимеров, является крутильная жёсткость. Для измерения этой величины существует класс приборов именуемых крутильными маятниками [см., например 2,3]. В данном методе степень неоднородности материала связана с величиной случайных погрешностей. Согласно [4] эта величина определяется следующим образом

$$\Delta\nu^2 = \Delta\nu_1^2 + \Delta\nu_2^2, \qquad (1)$$

где $\Delta\nu$ – среднеквадратичная погрешность, связанная с неоднородностью материала, $\Delta\nu_1$ и $\Delta\nu_2$ – погрешности, обусловленные установкой образца в захватах и неоднородностью материала.

Для определения степени воздействия постоянного магнитного поля на структуру полиэтилена использовался крутильный маятник, конструкция которого описана в работе [2].

Сравнивались случайные погрешности частоты колебаний полиэтиленовых цилиндрических образцов с разной степенью воздействия на материал постоянного магнитного поля. Эксперимент проводился следующим образом. На начальном этапе проводилось поочередное измерение партии полых полиэтиленовых цилиндров. Для каждого из образцов, установленных в захватах, поочередно проводилось измерение частоты. Данная процедура учитывала погрешность, связанную с установкой образца в захватах (сила зажатия, перекос образца и т.д.). На втором этапе проводилась серия поочередных измерений одного и того же образца. В результате определялась средняя погрешность, связанная с неоднородностью материала. В таблице приведены значения этих характеристик.

Как видно из таблицы для всех исследуемых образцов величина частоты колебаний остаётся постоянной. Однако, из сравнения погрешностей, связанных с неоднородностью материала, можно отметить некоторые расхождения, что объясняется изменением структуры полиэтилена. Обнаруженный факт, скорее всего, отождествляется с наличием в решётке специфических дефектов - суперваканси [5] и возникновением солитонов [6], влияющих на конфигурацию цепей. Механизм такого процесса представлен на рисунке.

Таблица

Сравнительные характеристики полиэтиленовых образцов с разной степенью воздействия постоянного магнитного поля

Описание образца	Среднее значение частоты колебаний ν,Гц	$\Delta\nu_2$,Гц
Полиэтиленовый цилиндр (воздействие постоянного магнитного поля отсутствует)	0,376122±0,003372	0,000966
Полиэтиленовый цилиндр (постоянное магнитное поле, величина индукции 0,4 мТл, пребывание в магнитном поле 30 минут)	0,372154±0,002423	0,001031
Полиэтиленовый цилиндр (постоянное магнитное поле, величина индукции 0,4 мТл, время пребывания в магнитном поле 180 минут)	0,376993±0,001398	0,000545

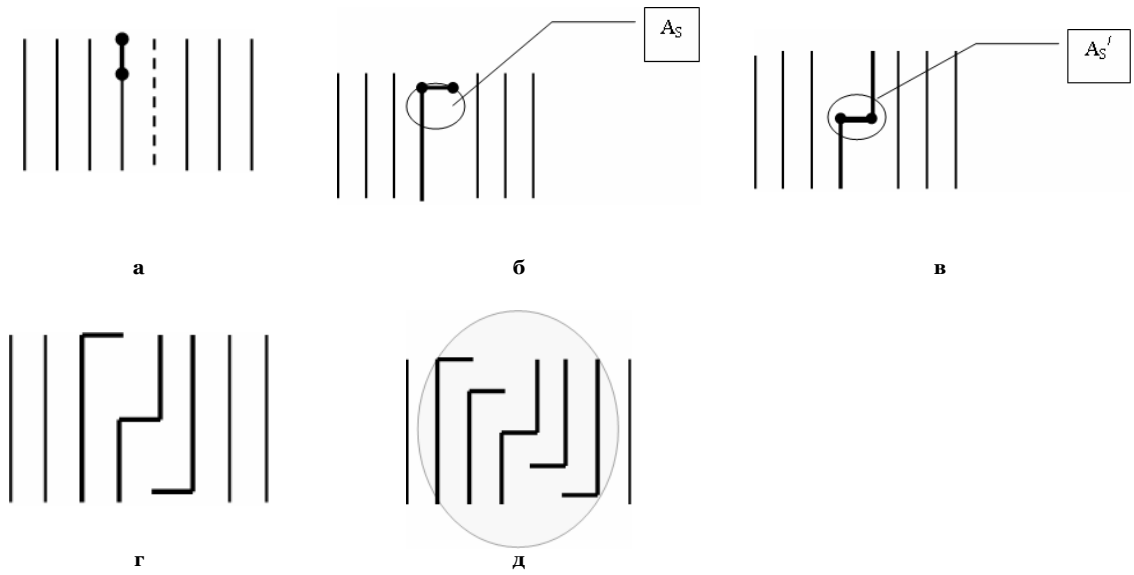


Рисунок. Солитонный механизм вращательного движения цепей и образования неупорядоченной области.

На рис. а изображен цепной кристалл с супервакансией, которая обозначена пунктирной линей. На конце цепей, соседних с супервакансией могут образовываться солитоны. Такой солитон A_S (рис. б) может образоваться в результате разворота концевого участка цепи, который ограничен двумя точками (рис. в). После своего образования солитон A_S движется вдоль цепи и переходит в положение $A_S/$ (рис. в), притормозив, за счет теплового движения цепей, которые окружают солитон. Во время движения солитона происходит вращение участка цепи между солитоном и концом цепи. Таким образом, вращение молекул, как целого, не происходит, а вращение реализуется за счет движения солитона вдоль цепи. Такой процесс и приводит к неоднородности полимерной системы, что и было определено экспериментально, а также согласуется с предыдущими исследованиями воздействия постоянного магнитного поля на структуру полимеров. Согласно [7] наличие постоянного магнитного поля приводит к возникновению кинетического фактора, вызывающего ориентацию диамагнетика.

1. Виноградов Г.В., Малкин А.Я. Реология полимеров.- М.:Химия, 1977. 440с.
2. Булавин Л.А., Актан О.Ю., Николаенко Т.Ю., Шейко Н.Л., Мягченко Ю.О. Компьютеризация метода крутильних колебаний// Приборы и техника эксперимента.-2007.- № 3.-С. 164 – 165.
3. Aktan O.Yu., Svechnikova O.S., Nikolayenko T.Yu. The method of determination of material shear elasticity in the course of its solidification// Functional Materials.-2007.- Vol.14, № 1.-P.146-148.
4. Булавин Л.А., Актан О.Ю., Шейко Н.Л. Источники случаных погрешностей в методе крутильного маятника// Заводская лаборатория. Диагностика материалов.-2007.- Т.73, № 12.- С.54-57.
5. Cherniak V.Ya., Vergun L.Yu.(Aktan O.Yu), Nedibalyuk O.A."Influence of the Structure of n-Paraffins on the Detonation Properties of Plastic " Известия Саратовского университета", 2012, том 12, выпуск 3, с.100-103, ISSN 1994-2540,ISSN 1814-2540
6. Булавин Л.А., Актан О.Ю., Забашта Ю.Ф. Возникновение мезоморфной фазы складчатых кристал лов, содержащих вакансии// Высокомолекул.соед. серия Б, 2005, том 47, №4, с.690-694.
7. Буллаф Р., Кодри Ф. Солитоны (перевод с английского) . – М: Мир, 1983, 408 с.
8. Персидская А.Ю. Влияние магнитных полей на физико-химические свойства полимерных материалов.: Дис. канд. хим. наук: 02.00.04-Уфа, 2002.-120с.

РЕЗИСТИВНЫЕ ГАЗОВЫЕ СЕНСОРЫ НА ОСНОВЕ ИОНПРОВОДЯЩИХ ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ

Ю.П. Гомза, А.В. Стрюцкий, Н.Н. Миненко, В.В. Клепко, Н.С. Клименко, В.В. Шевченко

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

Разработаны методы синтеза органо-неорганических ионпроводящих материалов с олигоэтиленоксидной ионпроводящей средой на основе сульфированных производных гиперразветвленного полиэфирполиола и олигомерных полиэдральных силсесквиоксанов с различной степенью функционализации. Показано, что полученные материалы характеризуются достаточными уровнями протонной проводимости в безводных условиях и высокой термической стабильностью. Данные материалы использованы в качестве активных слоев в сенсорах влажности. Исследованы сенсорные характеристики изготовленных датчиков, которые свидетельствуют о возможности их эксплуатации в широком диапазоне относительных влажностей.

Ионпроводящие полимерные материалы (так называемые твердые полимерные электролиты (ТПЭ)), в частности протонпроводящие ТПЭ, привлекают в последние годы все больше внимания с точки зрения их применения в различных электрохимических устройствах благодаря своей эффективности. Основным направлением их применения являются устройства генерации и сохранения энергии, к которым относятся полимерэлектролитные водородные и метанольные топливные элементы [1, 2]. Другим, не менее важным направлением применения ионпроводящих мембран на основе таких материалов, является их использование в качестве сенсорных сред резистивных сенсоров влажности, а также сенсоров содержания кислорода и водорода в топливных газах, которые используются в водородной энергетике [3, 4]. В данном типе устройств широко применяются протонпроводящие полимер-электролитные мембраны. Одна из ключевых проблем в разработке таких мембранных материалов заключается в создании систем, которые не уступают по свойствам протонной проводимости наиболее применяемым на сегодняшний день в сенсорных устройствах перфторированным карбоцепным иономерам типа Nafion. Однако эти мембраны имеют ограниченное использование, связанное, прежде всего, с невозможностью эксплуатации при температурах выше 100°С. Кроме того, значительным недостатком мембран Nafion является их высокая стоимость и низкая механическая прочность. К новой генерации ТПЭ материалов, так называемых органо-неорганических гибридных твердых полиэлектролитов, относятся композиты на основе органических и неорганических полимеров. Такие материалы сочетают свойства органических и неорганических электролитов [5, 6], характеризуются повышенной протонной проводимостью при повышенных температурах в условиях низкой влажности или ее отсутствия, высокой термической и химической стабильностью, высокой механической прочностью и могут быть синтезированы как по технологии «сверху-вниз» так и «снизу-вверх» (методом золь-гель технологии) [7]. Следует отметить, что использование золь-гель технологии позволяет получать нанокомпозиты, в которых органический и неорганический компоненты сочетаются на молекулярном уровне, в то время как в случае применения технологии «сверху-вниз» такое распределения является довольно сложной задачей. При этом обеспечиваются широкие возможности варьирования физико-химических и различных функциональных свойств материалов изменением условий синтеза [8-11].

В данной работе представлены результаты разработки сенсорных органо-неорганических ионпроводящих наноструктурированных материалов, полученных золь-гель методом, и определения сенсорных характеристик таких материалов в качестве активной среды разработанных нами лабораторных прототипов резистивных сенсоров.

Разработаны методы синтеза органо-неорганических протонпроводящих материалов с олигооксиэтиленовой ионпроводящей фазой, которые содержат сульфокислотные протонодоноры как в виде допантов (материалы типа I), так и ковалентно связанные с органо-неорганической матрицей (материалы типа II). Присутствие с составе таких материалов олигоэфирной ионпроводящей фазы обеспечивает их способность к протонной проводимости при отсутствии влаги либо других низкомолекулярных ионпроводящих сред в их структуре.

Синтез материалов типа I базируется на совмещении в процессе золь-гель синтеза олигомерных сульфокислотных протонодоноров,

способных обеспечить одноионный механизм протонной проводимости за счет объемного полианиона, с диалкоксисилильным олигооксиэтиленовым прекурсором сегментированного строения, который формирует олигоэфирную протонпроводящую фазу и обеспечивает пленкообразующую способность системы в целом. В качестве протонодоноров для синтеза материалов такого типа использовано сульфопроизводное гиперразветвленного полиэфирполиола Boltorn®H30 (ГРП-SO_3H) и производных полиэдрального олигомерного силсесквиоксана, которые содержат в органическом обрамлении только сульфокислотные группы (POSS-100SO_3H) и сульфокислотные с аминными группами в соотношении 1:1 (POSS-50SO_3H). Синтез протонпроводящих материалов осуществляли гидролитической соконденсацией диалкоксисилильного олигооксиэлиленового прекурсора и фенилтриэтоксисилана в смеси с сульфокислотными протонодонорами (ГРП-SO_3H, POSS-50SO_3H и POSS-100SO_3H) при массовом соотношении 60:40:100 (ПОМ-ГРП-SO_3H-50, ПОМ-POSS-50SO_3H-50 и ПОМ-POSS-100SO_3H-50) соответственно.

Материалы типа II получали гидролитической гомополиконденсацией разработанного нами нового типа протонодонора – алкоксисилильного олигомерного аминооксиэтиленового протонодонора ОАП (ПОМ-ОАП) и его соконденсацией с фенилтриэтоксисиланом в соотношении 60:40 (ПОМ-ОАП-Ф). Химическое строение такого протонодонора обеспечивает его протонодонорные, протонпроводящие (за счет оксиэтиленовых фрагментов) и пленкообразующие свойства в сочетании со способностью к золь-гель превращениям. При этом сульфокислотные группы соединения входят в состав гибкого оксиэтиленового фрагмента, что с одной стороны обеспечивает ковалентную привязку протонодонорных групп к органо-неорганической матрице мембраны на ее основе, а с другой стороны обеспечивает совмещение вышеуказанных протонодонорых групп с олигоэфирной протонпроводящей фазой.

Предварительные исследования уровней ионной проводимости синтезированных пленок методом диэлектрической релаксационной спектроскопии показали, что материалы разработанного типа характеризуются уровнями протонной проводимости от 10^{-8} до 10^{-4} См/см при нулевом значении относительной влажности.

Термостабильность синтезированных материалов, согласно термогравиметрическим данным, достигла (350-360) ^oC, после чего начинался процесс разложения органической составляющей. Такие уровни термостойкости свидетельствуют о высоком потенциале использования синтезированных материалов в качестве протонпроводящих мембран в различных электрохимических устройствах, которые работают при повышенных температурах (от 100 до (200-250) ^oC).

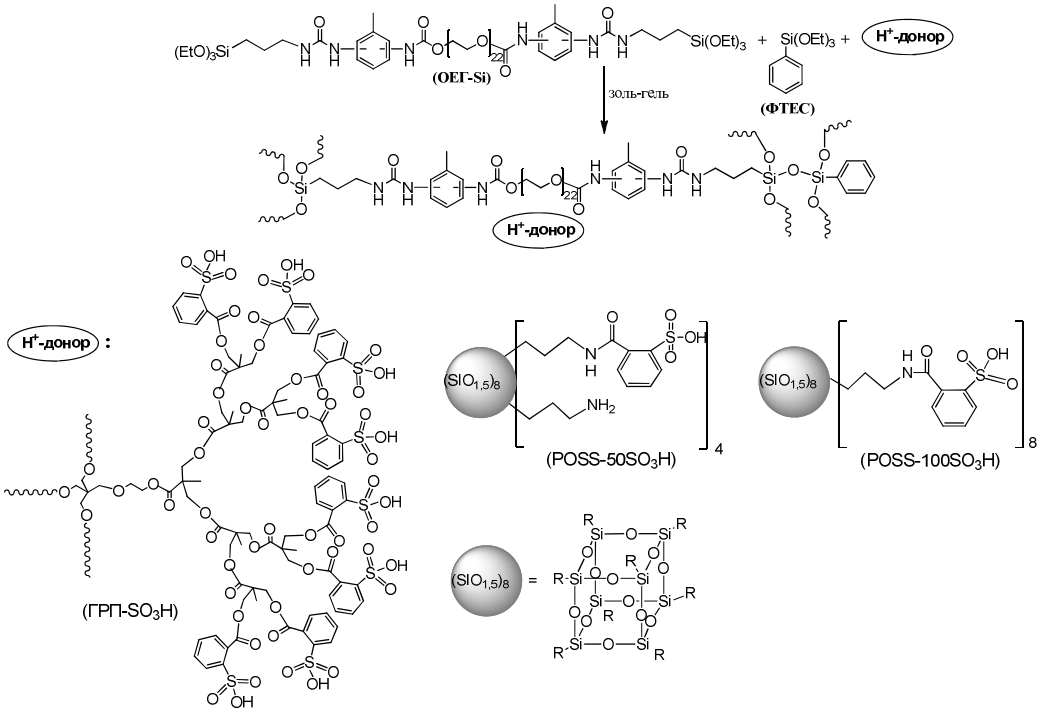


Схема 1. Синтез органо-неорганических протонпроводящих материалов I типа.

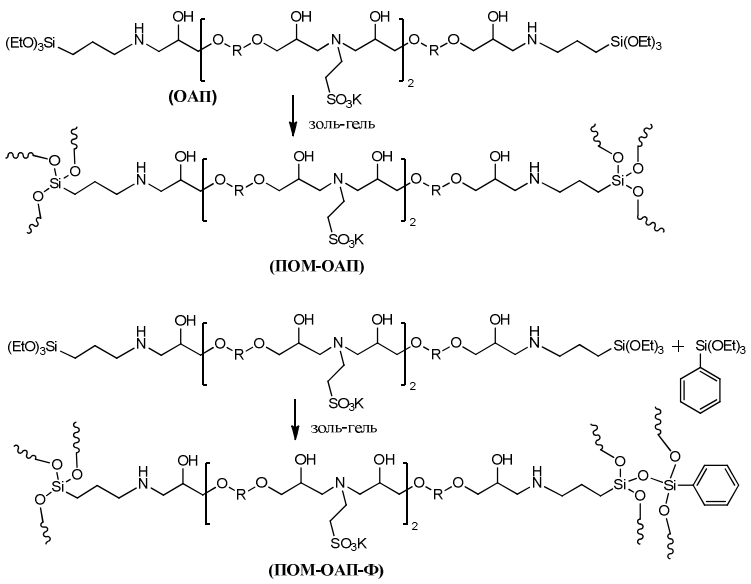


Схема 2. Синтез органо-неорганических протонпроводящих материалов II типа.

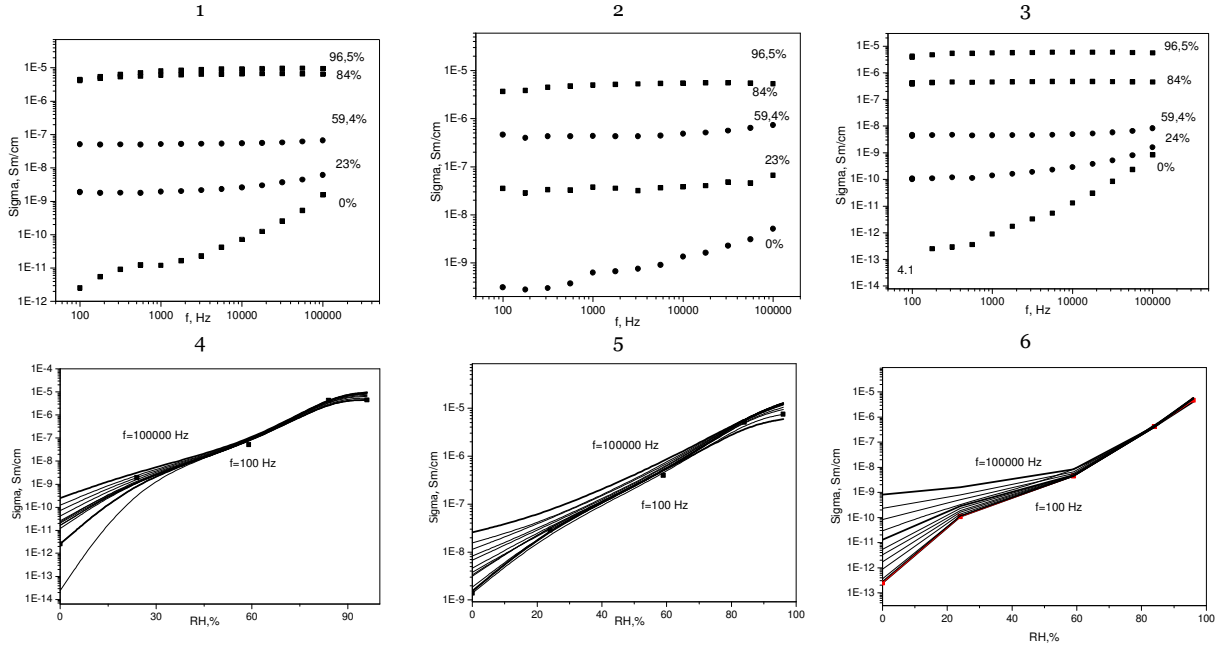


Рисунок. Частотные зависимости ионной проводимости композиций ПОМ-ОАП, ПОМ-ОАП-Ф и ПОМ- POSS-100SO_3H-50 (1, 2 и 3 соответственно) в при различных значениях относительной влажности среды при 20°С и зависимости значений проводимости переменного тока для исследуемого сенсорного материала при фиксированных значениях частот этого диапазона (4, 5 и 6 соответственно).

Для исследования сенсорных характеристик были отобраны ТПЭ с максимальными уровнями протонной проводимости. Сенсорные слои из них наносили на поверхность текстолитовых подкладок с плоскими взаимопроникающими электродами. Измерения проводили в атмосфере с контролируемой влажностью в диапазоне значений относительной влажности от 0% до 96,5% при температурах от 25 до 80 °С с использованием метода импедансной спектроскопии (частотный диапазон используемого переменного тока составлял от 0,1 до 100кГц). Полученные результаты приведены на рис. в виде изотерм частотных зависимостей проводимости при фиксированных значениях относительной влажности окружающей среды и зависимостей уровней проводимости от влажности при фиксированных частотах используемого переменного тока. Из рис. (2) и (4) (ПОМ-ОАП) видно, что диапазон изменений значений ионной проводимости при изменении относительной влажности среды от 0 до максимальной (96,5%) при частоте в 1 кГц

варьируется от 10^{-11} до 10^{-5} См/см, а зависимости данной характеристики от влажности при фиксированных значениях частоты близки к линейным (в логарифмическом масштабе). Такие характеристики обеспечивают достаточно точные измерения значений относительной влажности среды.

Анализ соответствующих сенсорных характеристик материала ПОМ-ОАП, модифицированного фенилтриэтоксисиланом (ПОМ-ОАП-Ф, рис. (2) и (5)) показал, что диапазон изменений значений протонной проводимости для него почти на порядок величины шире, чем в случае использования двух других материалов. Кроме того, данный материал обеспечивает более точные определения высоких уровней относительной влажности. По своим характеристикам в диапазоне частот до 10 кГц материал ПОМ-ОАП-Ф проявляет наиболее линейные характеристики зависимостей уровней протонной проводимости от относительной влажности.

Нами были проведены исследования эксплуатационных характеристик резистивных датчиков, на основе разработанных материалов. Суть исследований заключалась в циклировании датчика перемещением его из среды с нулевым значением влажности в среду с 96% относительной влажностью. Время отклика при использовании сухого сенсора на основе нанокомпозита ПОМ-ОАП-Ф (время достижения стабильного уровня регистрируемого сигнала) не превышало 1-3 минуты. Время восстановления (при перемещении сенсора со среды с 96% уровнем влажности в условия эксикатора) не превышало 5-10 минут.

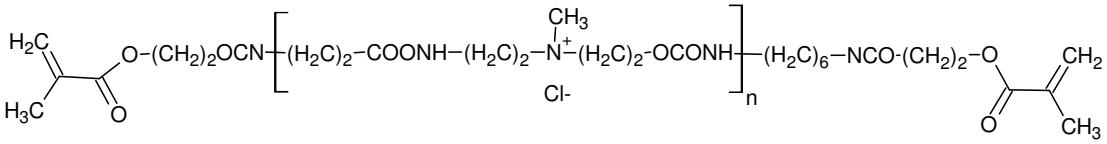
1. Vincent C.A., Scrosati B. Modern Batteries, 2nd ed., Arnold, London, 1997.-230 p.
2. Parthasarathy A., Srinivasan S., Appleby A.J. // J.Electroanal.Chem.-1992.-Vol.339, P. 101-105.
3. Opekar F. // Electroanalysis.-1992.- Vol.4.- P. 133-138.
4. Ho K.C., Hung W.T. // Sens.Actuators.-2001.- Vol.B 79.- P. 11-16.
5. Popall M., Du X.M. // Electrochimica Acta.- 1995.-Vol.40.- P. 2205-2207.
6. De Zea Bermudez V., Gomes Correla S.M., Silva M.M. // J. Sol-Gel Sci. & Techn.- 2003.- Vol.26.- P. 375-380.
7. Brinker C.J., Scherer G.W., Sol-Gel Science. The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing, / San Diego, Academic Press, Inc., 1990.-320 p.
8. Matsuda A., Nono Y., Tadanaga K. // Solid State Ionics.- 2003.- Vol.162-163.- P. 253-257.
9. Gautier-Luneau I., Denoyelle A., Sanchez J.Y. // Electrochimica Acta.- 1992.- Vol. 37.-P.- 1615-1621.

НАНОКОМПОЗИТ НА ОСНОВІ ПОЛІУРЕТАНАКРИЛАТУ З МОНТМОРИЛОНІТОМ, МОДИФІКОВАНИМ ОЛІГОУРЕТАНМЕТАКРИЛАТАМОНІЙ ХЛОРИДОМ

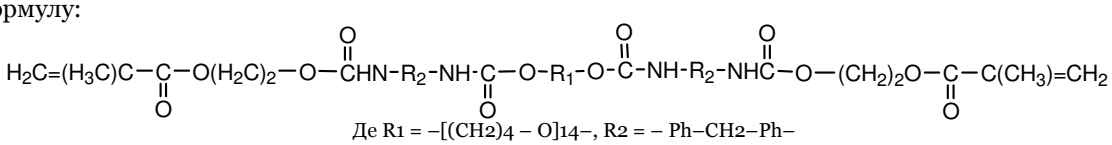
О.М. Гончар, М.Ю. Соколов, Л.П. Робота, Ю.В. Савельєв

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

В нашій роботі одержані нові наноструктуровані поліуретанакрилатні нанокомпозити з високими фізико-механічними показниками на основі поліуретанакрилатів, і монтморилоніту, модифікованого синтезованим нами олігоуретанметакрилатамоній хлоридом. Новий модифікатор має в своєму складі уретанові групи, що дозволяє пакетам модифікованого монтморилоніту суміщатись з поліуретанакрилатною матрицею за рахунок утворення водневих зв′язків, а також метакрилатні групи, які можуть приймати участь в процесі полімеризації. Модифікатор має нступну формулу:



Олігоуретанакрилат було синтезовано на основі дифенілметандиізоціанату (ДФМДІ), поліокситетраметиленгліколю (ПОТМГ-1000) і гідроксиетилметакрилату (ГЕМАК). Він має наступну формулу:



Де R1 = –[(CH2)4 – O]14–, R2 = – Ph–CH2–Ph–

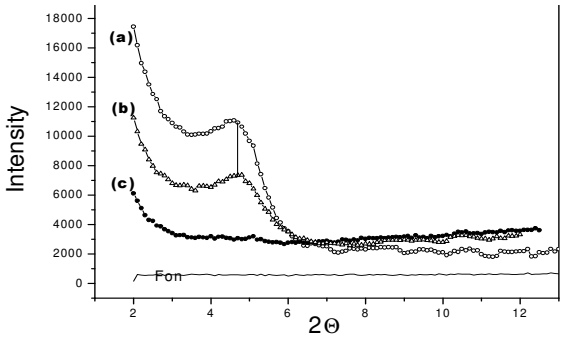


Рисунок 1. WAXS patterns of:(a) модифікований ММТ, (b) механічна суміш модифікованого ММТ з полімерною матрицею, (c) нанокомпозит.

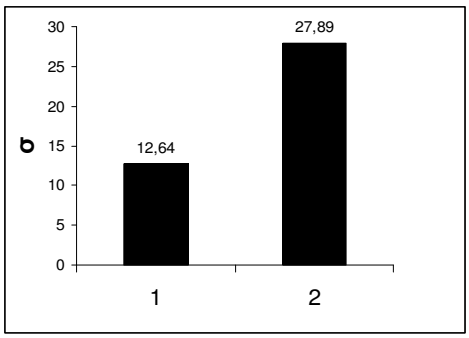


Рисунок 2. Розривна напруга σ: 1 – полімеру, 2 – нанокомпозиту.

Плівки нанокомпозиту було одержано методом поливу суспензії на скляні підложки, з подальшим випаровуванням розчинника при температурі 60˚С. Одержані плівки полімеризували методом фотоініційованої полімеризації, за допомогою УФ, потужністю 8 Вт/м2.

Можна припустити, що сила міжмолекулярних взаємодій між модифікованим ММТ і макромолекулами поліуретанакрилату така ж по величині, як і між макромолекулами полімеру. Отже, створюються ідеальні умови для утворення однорідної системи поліуретан/ММТ, де енергія міжмолекулярних зв'язків однакова для всіх компонентів. Методом WAXS доведена повна ексфоліація нового наповнювача в поліуретанакрилатній матриці. Дослідження фізико-механічних властивостей полімерних плівок нанокомпозиту показало, що при вмісті модифікованого ММТ 7% мас. міцність на розрив підвищується в 2,2 рази відносно аналогічного показника поліуретанакрилатної матриці.

Дослідження проводились в рамках цільової комплексної програми фундаментальних досліджень НАН України «Фундаментальні проблеми наноструктурних систем, наноматеріалів, нанотехнологій» договір № 56/12-Н.

СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ В'ЯЗКОПРУЖНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ СИЛАНОВМІСНИХ ЕПОКСИАКРИЛАТНИХ ВЗАЄМОПРОНИКНИХ ПОЛІМЕРНИХ СІТОК

Л.А. Гончарова, Л.М. Сергеєва, М.Г. Ткаліч, О.О. Бровко

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

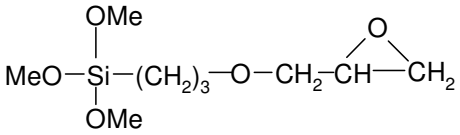
Синтезовано одночасні епоксиакрилатні взаємопроникні полімерні сітки (ВПС), модифіковані органофункціональними силанами. Методом динамічного механічного аналізу (ДМА) досліджено вплив модифікаторів на їхні в'язкопружні властивості. За даними ДМА виявлено, що введення силановмісного модифікатора до складу індивідуальних сіток і ВПС істотно впливає на температуру склування T_c та коефіцієнт механічних втрат tg δ. Встановлено, що незалежно від того, яка складова модифікується, всі ВПС оптично прозорі та мають вищі значення коефіцієнта механічних втрат.

На даний час ведуться інтенсивні роботи по створенню матеріалів з комплексом покращених властивостей шляхом модифікації різноманітними добавками. Особливого поширення серед полімерних матеріалів набули епоксиакрилатні олігомери та полімери на їхній основі, оскільки з успіхом використовуються у виробництві для отримання лакофарбових матеріалів, покриттів, заливних електроізоляційних компаундів, адгезивів тощо. Покриття на основі епоксиакрилатів мають блиск та глянець, вирізняються високою твердістю та хімічною стійкістю, хорошою адгезією до паперу, дерева, пластиків. Однак, такі покриття мають погану адгезію до металевих поверхонь, зокрема, алюмінієвих, є недостатньо атмосферостійкими та схильними до пожовтіння. Усунути дані недоліки можливо додаванням до вихідної полімерної суміші модифікаторів, зокрема, силановмісних. Завдяки своїй будові кремнійвмісні полімери зберігають позитивні характеристики епоксидів (високу міцність та теплостійкість, адгезію до будь-якої поверхні) та акрилатів (легкість полімеризації, міцність, жорсткість, прозорість), а на додачу отримують підвищену стійкість до ультрафіолету, води, кислот і лугів, підвищених температур та інших критичних факторів [1, 2].

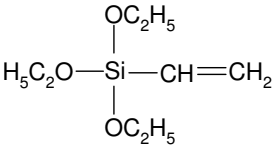
Окремої уваги варті епоксиакрилатні взаємопроникні полімерні сітки (ВПС) як бінарні полімерні композити [3, 4]. Найпростішим шляхом утворення таких ВПС є фотоініційована полімеризація компонентів: епоксидів, що полімеризуються за катіонним механізмом, та акрилатів, що полімеризуються за радикальним механізмом [3].

В даній роботі було синтезовано одночасні силановмісні епоксиакрилатні ВПС і досліджено вплив органофункціональних силанів-модифікаторів на їхні в'язкопружні властивості.

Вихідними компонентами ВПС були вибрані аліциклічна трифункціональна епоксидна смола УП-650Т (триепоксид на основі 1,1-диметилол-3-циклогексена, ЕЧ = 36,51%, ТУ 6-05-241-130-81, УкргосНИИпластмасс) та три(етиленгліколь)-диметакрилат (ТЕДМА, Aldrich). Для дослідження готували дві серії зразків ВПС із співвідношеннями вихідних компонентів УП-650Т/ТЕДМА = 0/100, 25/75, 50/50, 75/25, 100/0. У ВПС-1 модифікованою епоксивмісним силаном була епоксидна сітка, тоді як у ВПС-2 – акрилатна. Структурні формули модифікаторів наведені нижче:



[3-(2,3-епоксипропокси)-пропил]-триметоксисилан (Merck)



триетоксивінілсилан (ТЕВС, Merck)

Вміст кремнійорганічних складових в кожній сітці окремо складав 3 % мас. Для радикальної полімеризації акрилатної сітки використовували ініціатор 2,2-диметокси-2-фенілацетофенон (кеталь, Aldrich, λ=330-340 нм$^{-1}$), а для ініціювання процесу катіонної полімеризації епоксидної сітки використовували суміш триарилсульфонієвих гексафлуорофосфатних солей (ТГС, 50%-вий розчин у поліпропіленкарбонаті, Aldrich). Останній ініціатор може також ініціювати радикальну полімеризацію акрилатної складової. При синтезі ВПС фотоініціювання проводили за допомогою обох ініціаторів.

Для дослідження готували зразки у вигляді плівок товщиною 200 мкм. Приготовлені композиції заливали у форму, що складалась з двох скляних пластин, внутрішню поверхню яких попередньо обробили розчином антиадгезиву. Опромінювали композицію за

допомогою люмінесцентних ламп марки Philips TL 2001 (λ=365 нм). Максимальний час опромінення складав 50 хв. Для остаточного затвердіння епоксидної складової плівку сушили спочатку під гнітом на повітрі, а потім витримували в термошафі за температури близько 100°С протягом 3 год.

Вплив кремнійорганічного структурного модифікатора на властивості вихідних компонентів і ВПС вивчали, досліджуючи в'язкопружні властивості в інтервалі температур 25°С – 220°С. Дослідження проводили на динамічному механічному аналізаторі Q800 (TA Instruments, США) зі швидкістю нагріву 3°/хв. на частоті 10 Гц в режимі розтягування. Температуру склування або релаксаційних переходів визначали за розташуванням максимумів піків на температурній залежності коефіцієнта механічних втрат. Довжина, ширина та товщина досліджуваних зразків складали приблизно 5, 0,5 та 0,05 см відповідно.

Температурні залежності вихідних і модифікованих сіток, а також обох серій ВПС із різним вмістом компонентів наведено на рис. 1 і 2.

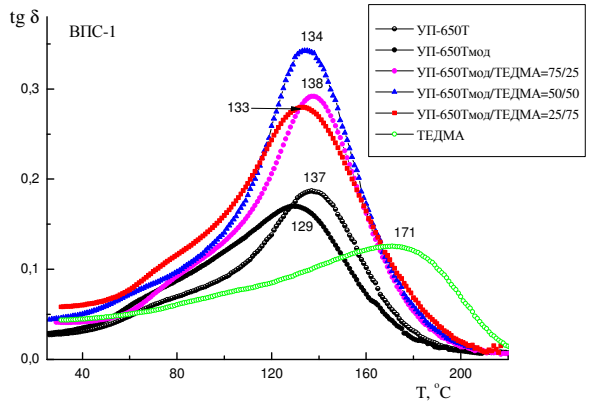


Рисунок 1. Температурні залежності коефіцієнта механічних втрат для серії епоксиакрилатних ВПС-1.

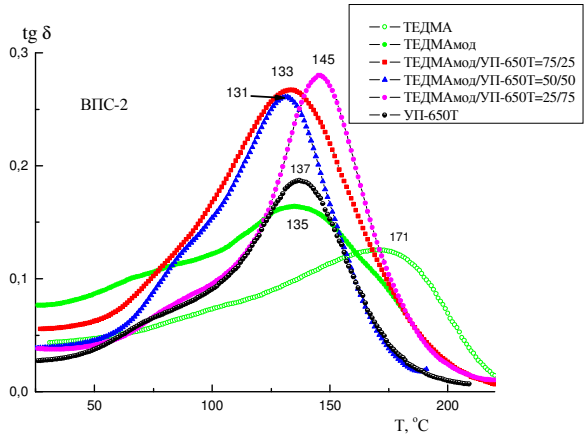


Рисунок 2. Температурні залежності коефіцієнта механічних втрат для серії епоксиакрилатних ВПС-2.

Аналіз температурних залежностей tg δ – T для вихідних і модифікованих епоксидної та акрилатної сіток показав, що уведення до складу епоксидної сітки 3% мас. епоксифункціонального силану (ВПС-1), а до складу акрилатної 3% мас. ТЕВС (ВПС-2) зменшує температури їхніх релаксаційних α-переходів на 8°С і 36°С відповідно (рис. 1, 2). Очевидно, що для акрилата введення силано-вмісного модифікатора має сильніший вплив на зсув температури склування (T_c), ніж для епоксиду. До того ж інтенсивність піку у випадку модифікації силаном вихідної акрилатної сітки зростає (рис. 2), а епоксидної – зменшується (рис. 1).

Для всіх ВПС температурні залежності tg δ – T характеризуються наявністю одного релаксаційного переходу, однак із різним розташуванням максимумів.

Для ВПС-1 із зменшенням вмісту силаномодифікованої епоксидної складової температура максимуму релаксаційного переходу поступово зменшується зі 138°С до 134°С (рис. 1). Однак залишається вищою за таку для вихідної модифікованої епоксидної сітки (129°С).

Для ВПС-2 із зменшенням вмісту силаномодифікованої акрилатної складової температура максимуму релаксаційного переходу спочатку зменшується зі 133°С до 131°С, а потім зростає до 145°С (рис. 2). І навпаки, якщо розглядати залежність з точки зору епоксидної (немодифікованої) складової, то вона подібна до ВПС-1: із зменшенням її вмісту зменшується і температура максимуму. Тільки таке зменшення має ступінчастий характер. В даному випадку найменшу температуру максимуму мають ВПС із вмістом компонентів 50/50, причому $T_{cВПС-2}<T_{cВПС-1}$. Це є додатковим підтвердженням того факту, що більший ефект має введення силановмісного модифікатора саме до складу акрилатної сітки.

Незалежно від того, який з двох компонентів модифікується, на температурних залежностях tg δ – T для всіх ВПС спостерігаємо збільшення інтенсивності піків α-релаксаційних переходів при збереженні температурного інтервалу, що свідчить про зростання механічних втрат в системі. Обчислення інтенсивності максимумів релаксаційних переходів, проведені за правилом адитивності, показали, що має місце певний синергізм: експериментальні дані для ВПС-1 майже вдвічі перевищують інтенсивності релаксаційних переходів індивідуальних компонентів. Відомо, що піки механічних втрат пов'язують з частковим «розпушенням» структури полімеру, внаслідок чого проявляється рухливість ділянок ланцюгів або груп [5]. Отже, отримані силановмісні епоксиакрилатні ВПС мають більшу молекулярну рухливість, порівняно з

індивідуальними силаномодифікованими епоксидною та акрилатною сітками. Найбільшу інтенсивність піка, або максимальну молекулярну рухливість демонструють ВПС-1 складу 50/50 (рис. 1), а найменшу – ВПС-2 такого ж складу (рис. 2), тобто $tg\ \delta_{ВПС-2} < tg\ \delta_{ВПС-1}$.

Таким чином на підставі проведених досліджень встановлено, що введення силановмісного модифікатора до складу вихідних сіток і ВПС істотно впливає на температуру склування T_c та коефіцієнт механічних втрат tg δ. Для вихідної акрилатної сітки модифікація зменшує T_c і підвищує tg δ, а для епоксидної маємо невелике зменшення T_c і падіння tg δ. Незалежно від того, яка складова ВПС модифікується, зростає інтенсивність максимумів α-релаксаційних піків, а з нею зростають механічні втрати в системі. Залишаючись оптично прозорими, силаномодифіковані епоксиакрилатні ВПС є більш молекулярно рухливими, збільшується їхня здатність розсіювати механічну енергію. Покриття на основі таких ВПС можуть мати підвищену адгезію до низькоенергетичних поверхонь, зокрема, алюмінієвих.

Механізм, за яким діють органофункціоналізовані силани, поки невідомий. Проте, можна припустити, що зниження T_c пов'язано з пластифікуючою дією модифікованого силаном компонента, до структури якого вони входять.

Автори висловлюють подяку співробітникам Центру Колективного Користування науковими Приладами (ЦККП) НАН України «Теплофізичні дослідження та аналіз» в ІХВС НАН України за проведення досліджень методом ДМА.

1. Hideki Sugimoto, Go Nishino, Haruki Koyama, Kazuki Daimatsu, Katsuhiro Inomata, Eiji Nakanishi / Preparation and morphology of transparent poly(methyl methacrylate)–poly(dimethylsiloxane) hybrid materials using multifunctional silicone macromonomer // Journal of Applied Polymer Science. – 2012. – Vol. 124, Issue 2. – P: 1316–1322.
2. Sophie Putzien, Eckhart Louis, Oskar Nuyken, James V. Crivello and Fritz E. Kühn / UV curing of epoxy functional hybrid silicones // Journal of Applied Polymer Science. – 2012. – Vol. 126, Issue 4. – P: 1188–1197.
3. Decker C., Nguyen Thi Viet T., Decker D., Weber-Koehl E. / UV-radiation curing of acrylate/epoxide systems. // Polymer. – 2001. – Vol. 42, Issue 13. – P: 5531–5541.
4. Епокси-акрилатні взаємопроникні полімерні сітки: синтез, мікрофазова структура та властивості / Бровко О.О., Гончарова Л.А., Штомпель В.І., Сергеєва Л.М., Кочетов О.О., Бондаренко П.О. // Полімерний журнал. – 2005. – Т.27, № 1. – С.45–50.
5. Нильсен Л. Механические свойства полимеров и полимерных композиций. – М.: Химия. – 1978. – 312 с.

МОРФОЛОГІЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ПОРИСТИХ ПОЛІМЕРНИХ ПЛІВОК, ОТРИМАНИХ НА ОСНОВІ НАПІВ-ВЗАЄМОПРОНИКНИХ ПОЛІМЕРНИХ СІТОК

Л.А. Гончарова[1], Л.М. Сергеєва[1], Д.О. Климчук[2], О.О. Бровко[1]

[1]Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
Харківське шосе, 48, 02160, Київ, Україна
glove@meta.ua
[2]Інститут ботаніки ім. М.Г. Холодного НАН України
вул. Терещенківська, 2, 01601, Київ, Україна

Методом сканувальної електронної мікроскопії (СЕМ) досліджено морфологію пористих полімерних плівок, сформованих на основі поліуретанметакрилатних напів-взаємопроникних полімерних сіток (напів-ВПС). Показано, що такі плівки мають ізопористу нодулярну внутрішню структуру. Встановлено, що введення до складу напів-ВПС лінійних компонентів-пороутворювачів різної природи забезпечує різний рівень пористості.

Мембранні технології є лідерами у розв'язанні проблеми нестачі чистої питної води. Ключовим моментом у вирішенні питання підбору матеріалу для синтезу мембран є їхні задовільні експлуатаційні характеристики, зокрема пористість і проникність. Завдяки принципу формування напів-взаємопроникних полімерних сіток (напів-ВПС) у поєднанні з методом молекулярного імпринтингу вдалося отримати такі матеріали у вигляді тонких пористих полімерних плівок (ПП) для селективного визначення токсинів у стічних (грунтових) водах [1-7].

Використання саме принципу напів-ВПС при формуванні пористих ПП пріоритетне з декількох точок зору. По-перше, такий шлях забезпечує можливість регулювати їхню мікропористість шляхом введення до складу напів-ВПС пороутворювачів різного типу (поліетиленгліколю, поліуретану) як лінійного компонента і подальшого видалення їх за допомогою екстракції [1,2]. По-друге, змінюючи склад напів-ВПС, можна цілеспрямовано регулювати їхні фізико-механічні властивості. Наприклад, підібравши певні оліго(естер)акрилати в якості основних компонентів сітки в напів-ВПС (жорстколанцюговий олігоефір(мет)акрилат та модифікатор-еластомер олігоуретанакрилат) вдалося сформувати стабільний сайт зв'язування та отримати селективні мембрани. Основою цих мембран стали отримані нами пористі ПП, які мали, з одного боку, достатньо жорсткий сітчастий каркас і, разом з тим, були гнучкими та не крихкими [1-4]. Проведені дослідження їхньої структури і властивостей неповною мірою пояснювали водопроникність під високим тиском. Через це виникла потреба додаткового дослідження морфології, зокрема, поперечного перерізу даних матеріалів.

Отже, метою даної роботи було провести якісний та кількісний аналіз морфології сформованих на основі поліуретан(мет)акрилатних напів-ВПС полімерних плівок та встановити взаємозв'язок між їхнім складом і структурою.

Досліджували тонкі плівки, отримані на основі напів-ВПС за методикою, описаною в роботах [1,2]. Сітку в напів-ВПС формували на основі жорстколанцюгового три(етиленгліколь)-диметакрилату (ТЕДМА) та двофункціонального еластомеру олігоуретанакрилату (ОУА) з молекулярною вагою ММ 2610. Крім того невід'ємною складовою плівок була метакрилова кислота (МАК). Уведення до складу сітки МАК як функціонального мономера для формування сайтів зв'язування було обумовлено необхідністю подальшого виготовлення молекулярно-імпринтованих мембран [3]. Як пороутворювачі для дослідження використовували лінійні поліетиленгліколь (ПЕГ ММ20000, Fluka) і поліуретан (ПУ ММ40000, марки "Вітур") у кількості 20 % мас. Для зниження в'язкості реакційної суміші додавали розчинник ДМФА, загальний вміст якого в композиціях не перевищував 50 % мас.

Поліуретан(мет)акрилатну сітку формували за допомогою УФ-ініційованої радикальної полімеризації, використовуючи лампи Philips TL2001 (λ=365 нм) і фотоініціатор – 2,2-диметокси–2-фенілацетофенон (Aldrich). Лінійні пороутворювачі видаляли, піддаючи плівки з ПЕГ екстракції у воді, а з ПУ - у диметилформаміді (ДМФА), до сталої ваги зразків.

Морфологічні особливості структури отриманих полімерних плівок до та після екстракції досліджували за допомогою методу сканувальної електронної мікроскопії (СЕМ), використовуючи мікроскоп JSM 6060 LA (JEOL, Японія) з прискорюючою напругою 30кВ і детектором вторинних електронів. Для отримання чіткої картинки плівки ламали в рідкому азоті. Аби запобігти накопиченню статичного заряду на поверхні зразка та підвищити розрізнювальну здатність, на поверхню зразків у вакуумі наносився тонкий однорідний шар золота. Для покращення якості

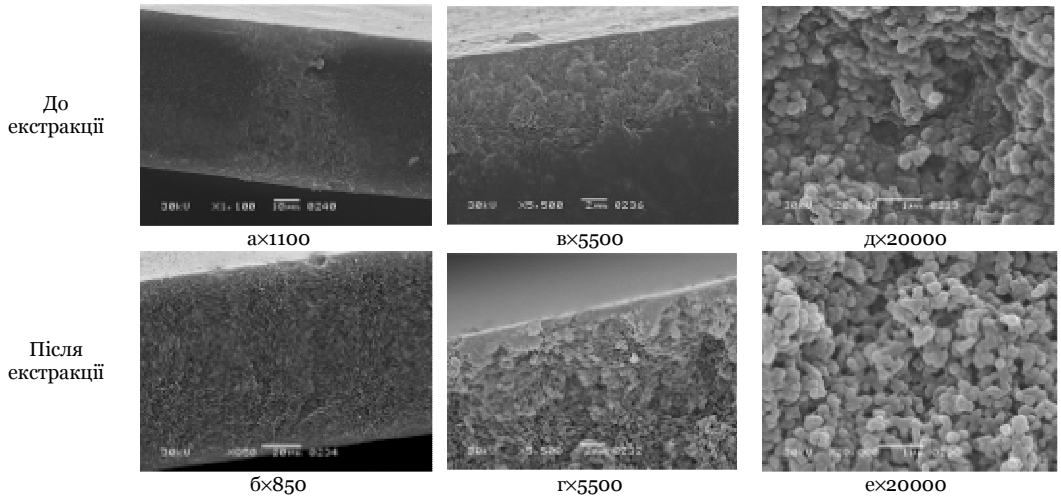


Рисунок 1. Мікрофотографії поперечного перерізу ПП на основі напів-ВПС з ПЕГ ММ 20000.

ілюстрованого матеріалу спочатку проводили сканування всієї поверхні поперечного перерізу плівок. Мікрофотографії робили при максимальному збільшенні 20 000 разів.

На рис. 1 наведено мікрофотографічні зображення отриманих ПП на основі напів-ВПС, що містить ПЕГ, а на рис. 2 – лінійний ПУ.

Добре видно, що в обох випадках формується практично ізотропна внутрішня структура, з двох сторін обмежена щільними поверхневими шарами (рис. 1 а-г, 2 а, б).

Основним структурним елементом в об'ємі плівок є глобулярні (або нодулярні) полімерні утворення, довкола яких формується система взаємозв'язаних пор (рис. 1 д, е, 2 в-е). Отримані структури характеризуються відносно вузьким розподілом нодул за розмірами. Так, для плівок з лінійним компонентом ПЕГ ММ 20000 середній розмір нодул лежить в діапазоні 0,15 – 0,20 мкм. Тоді як для плівок з лінійним ПУ ММ 40000 розмір нодулярних утворень становить близько 1 мкм (в діапазоні 0,9-1,1 мкм), що, приблизно, в 5 разів більше (рис. 1 д, е, 2 д, е).

Процедура екстракції ПЕГу з напів–ВПС змінює структуру плівок на більш однорідну, без розмитих матованих областей, що асоціюють зі скупченнями ПЕГу (рис. 1 а, в). В об'ємі екстрагованих плівок помітні канали, які звужуються у напрямку від середини до поверхні плівки (рис. 1 б). Ці канали, вочевидь, формуються в процесі екстракції шляхом виходу лінійного компонента ПЕГ з глибини зразка. Причому в об'ємі діаметр цих каналів складає приблизно 10 мкм, тоді як біля поверхні зменшується майже до 1-2 мкм. Підтвердженням цьому є наявність наскрізних отворів у поверхневому шарі (рис. 1 б). Видно, що поверхневий шар малопористий, його товщина складає приблизно від 1 до 6 мкм. Чіткої межі між поверхневим шаром мембрани та нодулярною субструктурою не спостерігається, але має місце плавне зменшення щільності (густини упаковки) нодулярних структурних угрупувань при віддаленні від поверхні мембрани. На розмір самих нодул процедура екстракції ніяк не впливає, однак веде до збільшення пористого простору в об'ємі плівки (рис. 1 д, е). Отже, можна стверджувати, що вимивання ПЕГу з напів-ВПС формує більш пористу субструктуру з визначеними розмірами каналів (з широким діапазоном розмірів каналів і пор).

На мікрофотографіях ПП, отриманих на основі напів-ВПС з лінійним ПУ40000 видно, що застосування останнього веде до утворення ізотропної структури з поверхневим шаром меншої товщини і щільності, ніж у випадку з ПЕГ 20000 (рис. 2 а, б). В об'ємі зразка-плівки після екстракції не спостерігаємо ніяких каналів (рис. 2 б). Натомість чітко видно монодисперсні нодулярні утворення, що формуються ще до екстракції (рис. 2 а, в). Тобто відсутній контраст в морфології неекстрагованих та екстрагованих ПП. А оскільки розмір нодул для напів-ВПС з лінійним ПУ значно більший, то пористість і водопроникність даних плівок має бути вищою. Так, раніше проведені дослідження показали, що при застосуванні ПЕГ20000 як пороутворювача, водопроникність ПП складає 9,996 л/м²·год, а при застосуванні ПУ40000 зростає до 15,305 л/м²·год [1-2].

Отже, в результаті досліджень було проведено якісний та кількісний аналіз морфології полімерних плівок, сформованих на основі поліуретан(мет)акрилатних напів-ВПС. Встановлено, що використання оліго(естер)акрилатів в якості основних компонентів сітки в напів-ВПС дозволяє формувати плівки, що мають ізопористу нодулярну внутрішню структуру, яку можна з впевненістю вважати пористою. А введення до складу напів-ВПС лінійних компонентів-

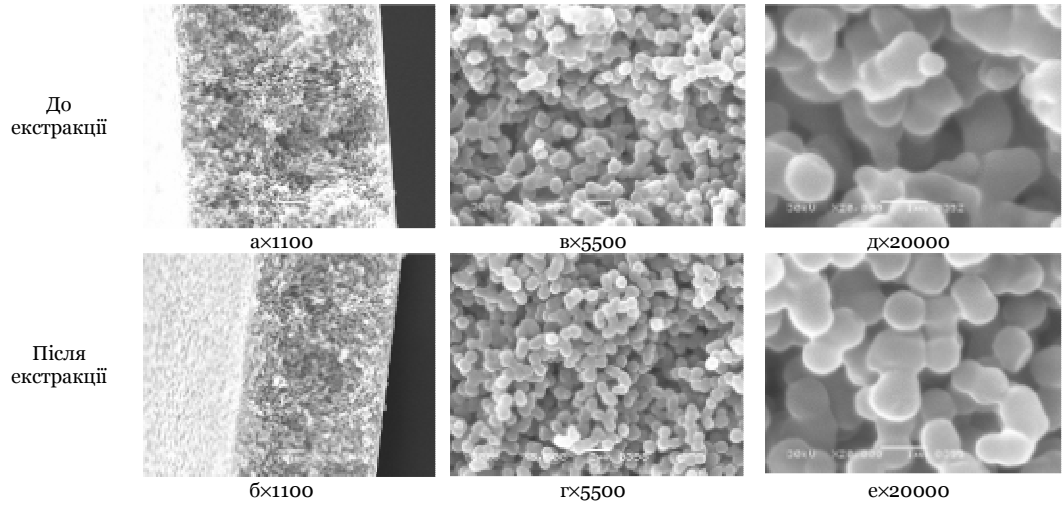


Рисунок 2. Мікрофотографії поперечного перерізу ПП на основі напів-ВПС з ПУ ММ 40000.

пороутворювачів різної природи (ПЕГ і ПУ) забезпечує різний рівень пористості і водопроникності. Вочевидь, це спричинено відмінною природою цих полімерів та різним рівнем термодинамічної спорідненості лінійних компонентів до метакрилатної сітки вихідних напів-ВПС [7]. Перш за все, зазначені полімери відрізняються полярністю. ПУ у своїй структурі має функціональні групи, які можуть утворювати водневі зв'язки і тим самим впливати на процес формування акрилатної сітки.

В результаті утворюються глобулярні (нодулярні) структури з більшим розміром глобул. ПЕГ таких функціональних груп практично не має. Натомість здатен кристалізуватися. Використання ПЕГу дозволяє отримувати рихлі нодулярні структури з розвиненою мережею каналів, діаметр яких зростає у напрямку від поверхні до середини плівки. Процедура екстракції має більший вплив на формування пористої структури у випадку використання ПЕГ.

Однак процес формування пористих ПП у закритій скляній формі призводить до утворення ущільненого поверхневого малопористого шару по обидва боки отриманих плівок. Саме будова цього поверхневого шару, всупереч розвинутій і високопористій внутрішній структурі в поперечному перерізі плівок, і є причиною їхньої низької гідравлічної проникності.

Автори висловлюють подяку співробітникам Центру колективного користування приладами НАН України в інституті ботаніки ім. М. Г. Холодного НАН України за проведення досліджень методом СЕМ.

1. Мікрофазова структура і властивості полімерних мембран на основі напів-взаємопроникних полімерних сіток / О. О. Бровко, Т. А. Сергеєва, Л. А. Гончарова, В. І. Штомпель, О. О. Кочетов, Л. М. Сергеєва, Г. В. Єльська // Укр. Хім. Жур. – 2006. –Т. 72, №7. – С. 42-47.
2. Мікропористі плівки на основі поліуретан-поліуретанакрилатних напів-взаємопроникних полімерних сіток / Л.А. Гончарова, О.О. Бровко, В.І. Штомпель, Т.А. Сергеєва, Л.В. Карабанова, Л.М. Сергеєва, О.О. Кочетов, А.В. Святина // Полімерний журнал. – 2007. – Т. 29, №4. – С.271–280.
3. Porous molecularly imprinted polymer membranes and polymeric particles / T.A. Sergeyeva, O.O. Brovko, E.V. Piletska, S.A. Piletsky, L.A. Goncharova, L.V. Karabanova, L.M. Sergeyeva, A.V. El'skaya // Analitica Chimica Acta. – 2007. – Vol. 582. – P.311–319.
4. Афлатоксинселективні молекулярно-імпринтовані полімерні мембрани на основі акрилат-поліуретанових напіввзаємопроникних полімерних сіток / Т. А. Сергеєва, О. В. Пілецька, О. О. Бровко, Л. А. Гончарова, С. А. Пілецький, Г. В. Єльська // Укр. біохім. журн. – 2007. – Т.79, № 5. –С.109–115.
5. Структура та морфологічні особливості матричних полімерних мембран, синтезованих за принципом ВПС / Л. В. Карабанова, О. О. Бровко, Т. А. Сергеєва, Л. А. Гончарова, О. Д. Луцик, О. А. Кочетов // Полімерний журнал. – 2008. – Т. 30, №2. – С.109–114.
6. Сенсорна система на основі молекулярно-імпринтованих полімерних мембран для селективного визначення афлатоксину В1 / Т. А. Сергеєва, О. В. Пілецька, Л. А. Гончарова, О. О. Бровко, С. А. Пілецький, Г. В. Єльська // Український Біохімічний Журнал. – 2008. – Т.80, №3. – С.84–93.
7. Термодинаміка взаємодій полімерних компонентів при створенні токсин-специфічних матричних полімерних мембран, синтезованих за принципом ВПС / Л. В. Карабанова, О. О. Бровко, Т. А. Сергеєва, Л. А. Гончарова, О. Д. Луцик // Полімерний журнал. – 2009. – Т. 31, №1. – С.162–170.

СИНТЕЗ АНИОНОАКТИВНЫХ ПРОТОНСОДЕРЖАЩИХ ОЛИГОМЕРНЫХ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ

М.А. Гуменная, Н.С. Клименко, А.В. Стрюцкий, А.А. Фоменко, В.В. Шевченко

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

Разработаны методы синтеза анионоактивных протонсодержащих олигомерных ионных жидкостей реакцией монометилового эфира олгооксиэтиленгликоля с фталевым ангидридом, пиромеллитовым диангидридом, циклическим ангидридом 2-сульфобензойной кислоты с последующей нейтрализацией полученных карбоновых и сульфоновой кислот 1-метилимидазолом. Достигнутый уровень протонной проводимости в безводных условиях делает полученные соединения интересными в качестве полиэлектролитов в топливных элементах эксплуатируемых при температуре выше 100°С.

Ионные жидкости (ILs) являются органическими солями, температура плавления которых составляет ниже 100°С. В зависимости от строения ионного фрагмента ILs могут быть протонсодержащими или апротонными. Благодаря высокой химической и термической стабильности, низкой горючести, низкому давлению насыщенных паров, высокой ионной проводимости ILs находят промышленное применение как восстанавливаемые (зеленые) растворители - заместители летучих и токсичных органических растворителей, катализаторы, а также в электрохимических технологиях, таких как солнечные элементы, литиевые источники тока, конденсаторы.

В последнее время возрастающий интерес привлекают полимерные ионные жидкости, которые объединяют преимущества ILs и механическую прочность, гибкость, способность к обработке, а также возможность контролировать молекулярную архитектуру соединений в процесе их получения [1]. Такие свойства полимерных ионных жидкостей открывают возможности их использования как полимерных электролитов, сорбентов, дисперсантов, пористих материалов, жидких кристаллов, электроактивных полимеров.

Однако полимерные ионные жидкости теряют характерные для ILs свойства, такие как низкоплавкость и возможность существования в жидком состоянии в широком диапазоне температур, для них также свойственно уменьшение уровня проводимости по сравнению с ILs [2].

Перспективным является введение ионных групп в состав олигомеров, которые рассматриваются в современной химии высокомолекулярных соединений как специфическое состояние вещества. Так при получении олигомеров возможно варьировать их структуру от линейной, разветвлённой до гиперразветвлённой с введеним различного количества функциональных груп. В отличие от полимерных ионных жидкостей, природа функциональных групп на концах олигомерной цепи значительно влияет на свойства полученных соединений.

Целью данной работы является разработка методов синтеза анионоактивных протонсодержащих олигомерных ионных жидкостей.

Как исходный олигомер был использован монометиловый эфир олигооксиэтиленгликоля ММ 750 г/моль. Олигоэфирная составляющая была выбрана за основу благодаря способности солюбилизировать различные органические и неорганические соли [3]. Ионогенные фрагменты в состав олигомеров вводили путём двустадийного синтеза (рис.1).

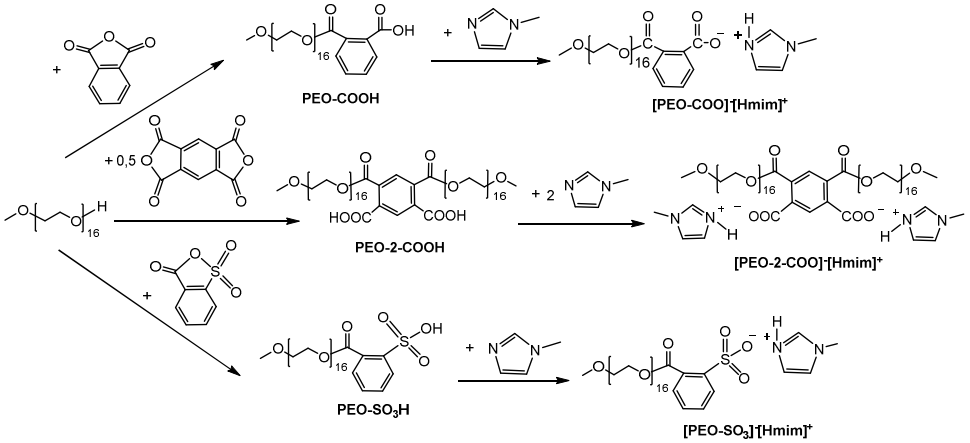


Рисунок 1. Схема получения анионоактивных протонсодержащих олигомерных ионных жидкостей.

Таблица

Некоторые характеристики олигомерных кислот и олигомерных ионных жидкостей

	Выход	$T_{пл.}$	Содержание кислотных групп, %	
			найдено	вычислено
PEO-COOH	79%		5,01	5,05
PEO-2-COOH	82%		5,05	5,24
PEO-SO_3H	79%		8,48	8,67
[PEO-COO]$^-$[Hmim]$^+$	97%	17 °C	-	-
[PEO-2-COO]$^-$[Hmim]$^+$	94%	15-17 °C	-	-
[PEO-SO_3]$^-$[Hmim]$^+$	96%	18-20 °C	-	-

На первой стадии монометиловый эфир олигооксиэтиленгликоля ацилировали фталевым ангидридом, пиромеллитовым диангидридом, циклическим ангидридом 2-сульфобензойной кислоты при соотношении ОН : ангидрид = 1 : 1 в массе до достижения содержания карбоксильных либо сульфогрупп близкого к рассчитанному. Полученные олигомерные кислоты соответственно PEO-COOH, PEO-2-COOH, PEO-SO_3H являются прозрачными жидкостями растворимыми в воде, спиртах, ДМФА, ДМСО и не растворимыми в эфирах и алифатических растворителях. Выход веществ, а также рассчитанное и найденное содержание кислотных групп представлены в табл.

На второй стадии осуществляли реакцию полученных кислот PEO-COOH, PEO-2-COOH, PEO-SO_3H с 1-метилимидазолом (mim) при соотношении эквивалентов –COOH (–SO_3H) : mim=1:1 в растворе при комнатной температуре. Полученные анионоактивные протонсодержащие олигомерные ионные жидкости соответственно [PEO-COO]$^-$[Hmim]$^+$, [PEO-2-COO]$^-$[Hmim]$^+$, [PEO-SO_3]$^-$[Hmim]$^+$ являются вязкими жидкостями, растворимость которых отличалась в зависимости от строения. Все соединения растворимы в воде, ДМФА, ДМСО, кроме того [PEO-COO]$^-$[Hmim]$^+$ хорошо растворима в спиртах, ацетоне, этилацетате, тетрагидрофуране, хлорированных растворителях, а [PEO-SO_3]$^-$[Hmim]$^+$ в спиртах, ацетоне, хлорированных растворителях. Выход веществ представлен в табл.

В ИК-спектрах анионоактивных протонсодержащих олигомерных ионных жидкостей (рис.2) присутствуют полосы поглощения валентных колебаний С-Н связей CH_2 и CH_3 групп (2769-3030 см$^{-1}$), С-Н связей ароматического ядра (3030-3081 см$^{-1}$), С-Н связей катиона имидазолия (3081 см$^{-1}$-3178 см$^{-1}$), N^+-Н груп (3140-3714 см$^{-1}$), С-С связей бензольного ядра (1417-1693 см$^{-1}$), которые перекрываются с полосами поглощения деформационных колебаний С-Н связей CH_2 и CH_3 групп и N^+-Н связей, валентных колебаний С-О-С связей (997-1310 см$^{-1}$), С=О связей (1650-1790 см$^{-1}$), S=O связей для [PEO-SO_3]$^-$[Hmim]$^+$ (980-1225 см$^{-1}$).

В ^{1}Н ЯМР (ДМСО) спектрах олигомерных ионных жидкостей (рис.3) присутствуют сигналы протонов концевых CH_3 групп олгоэфирной цепи (3,25-3,30 м.д.), CH_2 групп олигоэфирной цепи (3,51-3,54 м.д.), CH_2 групп олигоэфирной цепи, которые находятся рядом с остатками фталевого ангидрида (3,70 м.д., 4,32 м.д.), пиромелитового диангидрида (3,83 м.д., 4,37м.д., 3,70м.д., 3,56м.д.), ангидрида 2-сульфобензойной кислоты (3,83 м.д., 4,24 м.д.), CH_3 групп остатков mim (3,67-3,72 м.д.), СН групп имидазолиевого катиона и протонов ароматического ядра (6,94-8,25 м.д.).

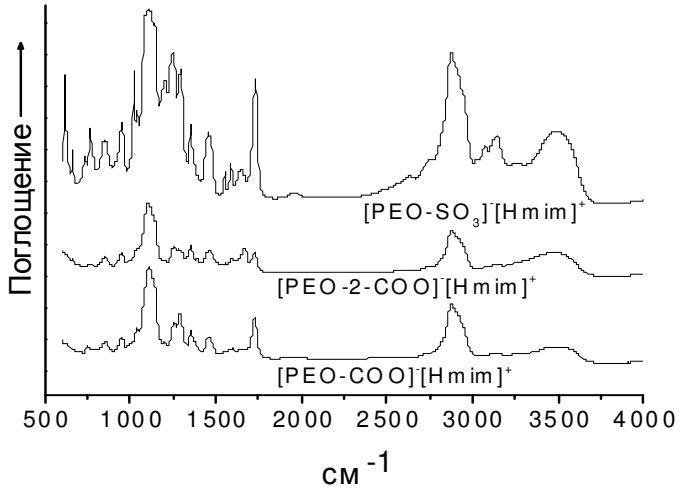


Рисунок 2. ИК-спектры анионоактивных протонсодержащих олигомерных ионных жидкостей.

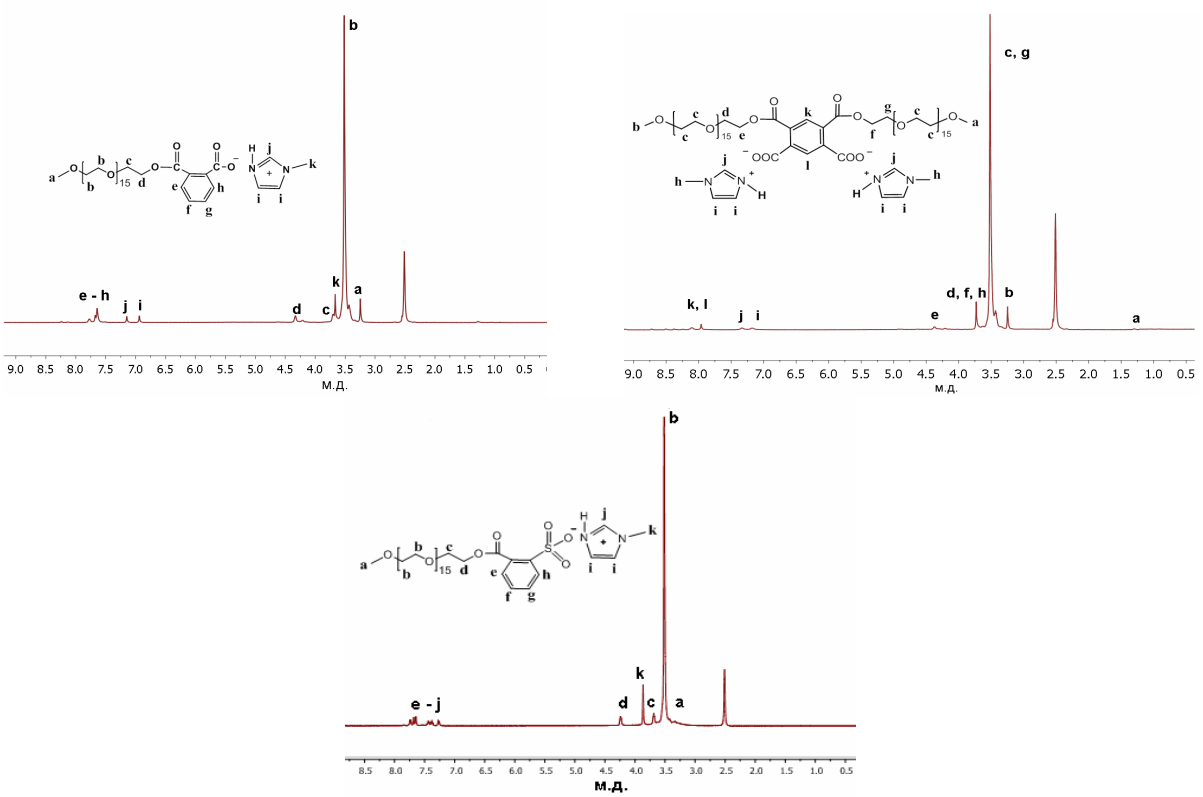


Рисунок 3. ^{1}H ЯМР (ДМСО) спектры олигомерных ионных жидкостей.

Протонную проводимость анионоактивных протонсодержащих олигомерных ионных жидкостей исследовали методом диэлектрической релаксационной спектроскопии в безводных условиях (рис.4).

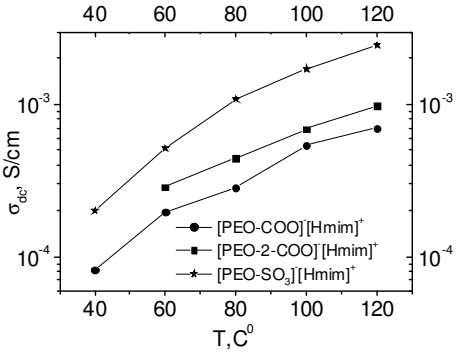


Рисунок 4. Температурные зависимости проводимости олигомерных ионных жидкостей.

Показано, что максимальная проводимость полученных соединений при 120°С составляет $6{,}99\cdot10^{-4}$ См/см для [PEO-COO]$^-$[Hmim]$^+$, $9{,}71\cdot10^{-4}$ См/см для [PEO-2-COO]$^-$[Hmim]$^+$ $2{,}44\cdot10^{-3}$ См/см для [PEO-SO$_3$]$^-$[Hmim]$^+$. Наиболее высоким уровнем проводимости характеризуется олигомер на основе сульфоновой кислоты [PEO-SO$_3$]$^-$[Hmim]$^+$, проводимость олигомера на основе дикарбоновой кислоты – [PEO-2-COO]$^-$[Hmim]$^+$ несколько выше, чем для олигомера на основе монокарбоновой кислоты [PEO-COO]$^-$[Hmim]$^+$.

Разработаны методы синтеза анионоактивных протонсодержащих олигомерных ионных жидкостей реакцией монометилового эфира олгооксиэтиленгликоля с фталевым ангидридом, пиромеллитовым диангидридом, циклическим ангидридом 2-сульфобензойной кислоты с последующей нейтрализацией полученных карбоновых и сульфоновой кислот mim. Исследовано строение анионоактивных протонсодержащих олигомерных ионных жидкостей и их проводимость. Синтезированные соединения могут быть использованы как полиэлектролиты в топливных элементах эксплуатируемых в безводных условиях при температуре выше 100°С.

1. The Design of Polymeric Ionic Liquids for the Preparation of Functional Materials. O. Green, S. Grubjesic, S. Lee, M.A. Firestone // Journal of Macromolecular Science. – 2009. – Part C: Polymer Reviews, 49. – P. 339-360.
2. Dielectric Relaxation Behavior of Polymerized Ionic Liquid. K. Nakamura, T. Saiwaki, K. Fukao // Macromolecules. – 2010. – 43, № 14. – P. 6092-6098.
3. Ion conduction in molten salts prepared by terminal-charged PEO derivatives. Y. Nakai, K. Ito, H. Ohno // Solid state ionics. – 1998. – 113-115. – P. 199-204.

ВИЗНАЧЕННЯ КІЛЬКОСТІ ЖОРСТКОЇ АМОРФНОЇ ФРАКЦІЇ В ПОЛІМЕРНОМУ КОМПОЗИТІ МЕТОДОМ ДСК І МДСК

В.В. Давиденко, Г.П. Сировець, В.В. Пенчук

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
Харківське шосе, 48, 02160, Київ, Україна
davydenko@ihvs.nas.gov.ua

Кількість жорсткої аморфної фракції (ЖАФ) в полімерному композиті визначали методом ДСК і МДСК. Для систем, які містять дисперсні метали величини, долі ЖАФ зменшуються в області середніх та високих концентрацій. На відміну від звичайної ДСК, МДСК для другого прогріву системи демонструє якісно і кількісно інший характер залежностей. В системах зникає ЖАФ, і системи демонструють практично адитивні залежності нормованої зворотної теплоємності при склуванні. Така поведінка системи спостерігається вперше і потребує подальшого вивчення.

Стрибок теплоємності наповненої системи лінійно зменшується з ростом концентрації наповнювача за умови незмінної структури полімерної матриці і/або відсутності специфічних взаємодій [1-2]. Це пов'язано із зменшенням кількості полімеру в композиції з ростом концентрації наповнювача. Якщо взяти відношення величини стрибку теплоємності при склуванні чистого полімеру (ΔC_{pp}) до величини стрибку теплоємності композиції (ΔC_{pc}) за умов відсутності взаємодії полімер поверхня наповнювача, то можна отримати теоретичну адитивну пряму залежності відносної величини $\Delta C_{pp}/\Delta C_{pc}$ від концентрації наповнювача (див. рис. 1-2). Реальні системи демонструють відхилення від адитивної поведінки. Як правило величина стрибку теплоємності реальної системи менше, ніж передбачена адитивна величина [1-2]. Утворення полімерної композиції (наявність поверхні розподілу фаз полімер-наповнювач) приводить до взаємодії полімерної матриці з поверхнею, і утворенню полімерного шару на поверхні наповнювача. Цей полімерний шар не бере участі в склуванні за рахунок обмеженої рухливості полімерного ланцюгу на поверхні наповнювача, і таким чином зменшує стрибок теплоємності по відношенню до адитивних величин. Більш того, цей шар не має своєї окремої температури склування [1-2]. В сучасній літературі такий полімерний шар позначається як «rigid amorphous fraction – RAF», тобто жорстка аморфна фракція – ЖАФ. Доля ЖАФ показана на рис. 1-2. Інша частина полімерної матриці має теплофізичні характеристики (температура склування і стрибок теплоємності) ненаповненого полімеру і позначається як рухлива аморфна фаза – АФ. Величина долі ЖАФ залежить від питомої поверхні наповнювача, ступеню взаємодії та агрегації наповнювача. Для першого прогріву спостерігається збільшення долі ЖАФ для всіх систем, які містять дисперсні метали і зменшення цієї долі для систем, які містять розчини солі. Причому залежності нормованого стрибку теплоємності розчинів солі мають нелінійний характер для систем з цинком і лінійний для систем, які містять дисперсну мідь. При другому прогріві спостерігається зміна характеру залежностей, зокрема маємо однаковий характер кривих не залежно від типу дисперсного металу.

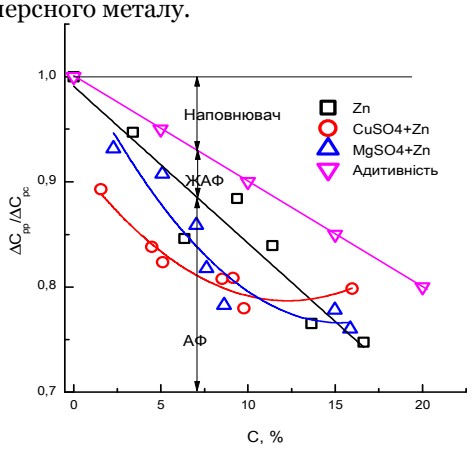


Рисунок 1. Нормований стрибок теплоємності композицій на основі поліуретану в залежності від вмісту дисперсного цинку у розчині солі.

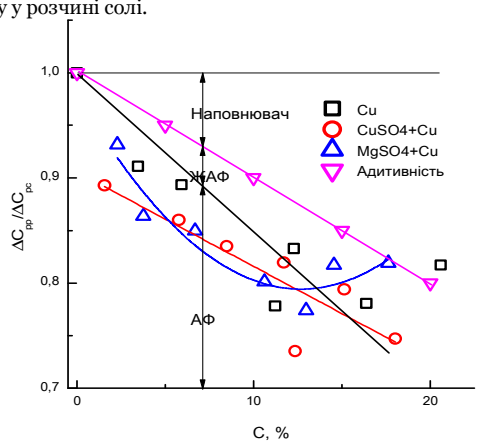


Рисунок 2. Нормований стрибок теплоємності композицій на основі поліуретану в залежності від вмісту дисперсної міді у розчині солі.

З експериментальних даних ТГА була визначена точна кількість полімеру в композиціях, що дало можливість розрахувати

парціальні величини стрибку теплоємності для кожної композиції. Отримані парціальні величини стрибку теплоємності були нормовані відносно величини стрибку теплоємності чистого полімеру. Результати наведені на рис. 3-4 для другого прогріву.

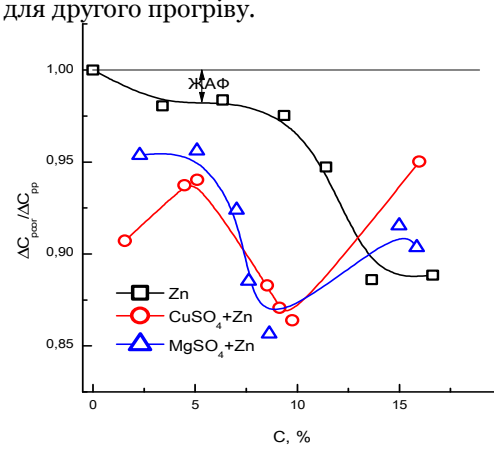


Рисунок 3. Нормований парціальний стрибок теплоємності композицій на основі поліуретану в залежності від вмісту дисперсного цинку у розчині солі.

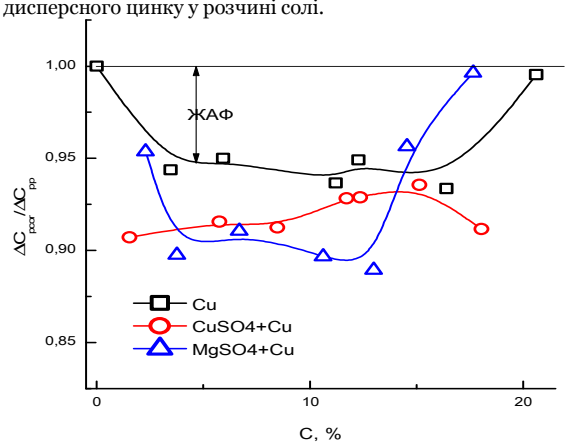


Рисунок 4. Нормований парціальний стрибок теплоємності композицій на основі поліуретану в залежності від вмісту дисперсної міді у розчині солі.

Як видно, залежності нормованого парціального стрибку теплоємності від концентрації наповнювачів мають різний характер для різних дисперсних металів. Для композицій, які містять дисперсний цинк, доля жорсткої аморфної фази нелінійно збільшується з ростом концентрації цинку, причому, величина цієї долі зменшується для другого прогріву. В випадку дисперсної міді залежність має екстремальний характер з мінімумом для першого прогріву і практично не залежить від концентрації міді для другого прогріву. Величина ЖАФ також зменшується для другого прогріву. Залежності нормованого парціального стрибку теплоємності від концентрації наповнювачів для систем, які містять розчини солі, мають екстремальний характер з мінімумом для цинку і майже лінійний для міді. Таку поведінку можна пояснити меншою здатністю цинку до агрегації (краще змочування) при невисоких концентраціях цинку. Кількість ЖАФ зменшується для другого прогріву за рахунок релаксаційних процесів в полімерній матриці, тобто товщина іммобілізованого полімерного шару зменшується.

Визначення теплофізичних характеристик проводили методом модульованої диференціальної сканувальної калориметрії. Цей метод дозволяє отримати три сигнали: залежність теплоємності від температури – звичайна ДСК; залежність зворотної теплоємності від температури і залежність незворотної теплоємності від температури. Зворотна теплоємність є характеристикою кінетичних процесів, які відбуваються в полімерній матриці при нагріванні, зокрема процесу склування. Технічно цей метод реалізований модуляцією температури за періодичним законом з певною частотою та амплітудою. Ця модуляція накладається на лінійне підвищення температури з постійною швидкістю. На рис. 5-6 показані залежності нормованого парціального стрибку зворотної теплоємності при склуванні для другого нагріваня.

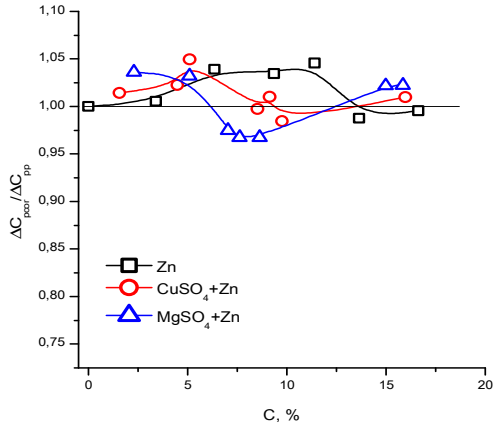


Рисунок 5. Зворотній нормований стрибок теплоємності композицій на основі поліуретану в залежності від вмісту дисперсного цинку у розчині солі.

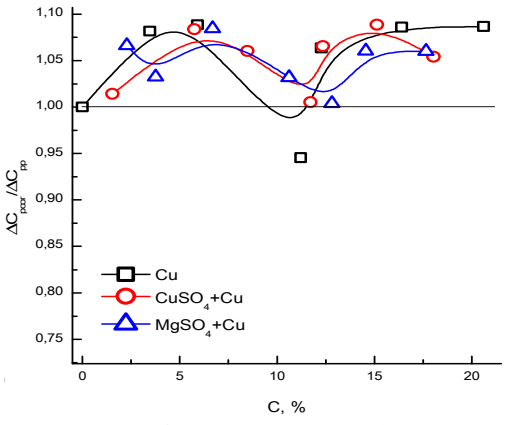


Рисунок 6. Зворотній нормований стрибок теплоємності композицій на основі поліуретану в залежності від вмісту дисперсної міді у розчині солі.

Залежності зворотного нормованого стрибку теплоємності від концентрації наповнювача для першого нагрівання мають такий самий характер, як і залежності отримані для звичайного ДСК. Величини долі ЖАФ відповідають таким для систем, які містять дисперсні метали в розчинах солі. Для систем, які містять дисперсні метали величини долі ЖАФ зменшуються в області середніх та високих концентрацій. На відміну від звичайної ДСК, для другого прогріву системи демонструють якісно і кількісно інший характер залежностей. Як видно з рис. 5-6, в системах зникає ЖАФ і системи демонструють практично адитивні залежності нормованої зворотної теплоємності при склуванні. Тобто модуляція теплового потоку при другому нагріванні релаксованої системи приводить до «розгойдування» заморожених взаємодією з поверхнею полімерних ланцюгів і, таким чином, дає внесок в стрибок теплоємності при склуванні. Така поведінка системи спостерігається вперше і потребує подальшого вивчення.

1. Sargsyan S., Tonoyan A., Davtyan S., Schick C. The amount of immobilized polymer in PMMA SiO_2 nanocomposites determined from calorimetric data. // E. Polym. J. – 2007, v. 43, N. 8. – P. 3113-3127.
2. Schroter K. Glass transition of heterogeneous polymeric systems studied by calorimetry. // J. Therm. Anal. Calorim. – 2009. v. 98. – P. 591-599.

ВПЛИВ ПОСТІЙНОГО МАГНІТНОГО ПОЛЯ НА СТРУКТУРУ ТА ВЛАСТИВОСТІ ПОТРІЙНИХ ПОЛІЕЛЕКТРОЛІТ–МЕТАЛІЧНИХ КОМПЛЕКСІВ

В.Л. Демченко, С.М. Кобилінський, С.В. Рябов

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

Досліджено вплив постійного магнітного поля (B = 0,1 Тл) на структурну організацію, термомеханічні та електричні властивості потрійних поліелектроліт–металічних комплексів, отриманих на основі поліелектролітних комплексів з еквімольним співвідношенням протилежно заряджених поліелектролітів (пектину і поліетиленіміну) й іонів перехідних металів Cu^{2+}, Ni^{2+} або Co^{2+}. Встановлено, що в міжмолекулярному просторі всіх полімер–металічних систем існують метало–полімерні комплекси, при цьому під дією постійного магнітного поля відбувається збільшення бреггівської відстані між шарами макромолекул, координованих іонами Cu^{2+} та Ni^{2+} та її зменшення у випадку катіонів Co^{2+}. Показано, що для вихідного поліелектролітного комплексу та полімер–металічних систем з Cu^{2+} та Ni^{2+}, підданих дії постійного магнітного поля має місце зниження температури структурного склування, тоді як у випадку з Co^{2+} відбувається її підвищення. Всі полімер–металічні системи, піддані дії постійного магнітного поля характеризуються підвищенням електропровідності на 1–1,5 порядки.

Широке застосування полімерів у різних аспектах діяльності людини потребує створення нових полімерних матеріалів із необхідним комплексом властивостей. Суміші двох протилежно заряджених поліелектролітів, між макромолекулами або окремими ланками (блоками) яких існують кооперативні інтермолекулярні електростатичні взаємодії (поліелектролітні комплекси), мають властивості, що відрізняються від властивостей аніонного і катіонного поліелектролітів, на основі яких вони отримані [1]. Як відомо, поліелектролітні комплекси (ПЕК) широко використовуються в різних галузях індустрії, зокрема, в техніці, сільському господарстві, екології, фармакології, медицині, нанотехнології, як зв'язуючі для закріплення грунтів від вітрової і водної ерозії та ін. Останніми роками значна увага вчених спрямована на вивчення комплексоутворення солей перехідних металів та поліелектролітних комплексів, що дає можливість застосувати ПЕК для вилучення іонів металів з їх розбавлених водних розчинів [2]. Новим і перспективним методом регулювання структури і властивостей ПЕК, що містять катіони металів, є вплив на їх формування різного роду силових полів (ультразвукового, електроіскрового, магнітного, електричного та інших) [3].

Метою даної роботи було дослідження впливу постійного магнітного поля на структуру, термомеханічні та електричні властивості потрійних поліелектроліт–металічних комплексів (ППМК), отриманих із використанням аніонного і катіонного поліелектролітів – пектину і поліетиленіміну (ПЕІ) та катіонів перехідних металів Cu^{2+}, Ni^{2+} або Co^{2+}.

Формування ПЕК із аніонного та катіонного поліелектролітів (ПЕ), взятих у еквімольному співвідношенні, виконували шляхом змішування 5%-их водних розчинів пектину і ПЕІ при T=22±2°C. Протонування аміногруп ПЕІ карбоксильними групами пектину відбувається з утворенням інтермолекулярних іонних груп, а, отже, і ПЕК. Отримані розчини ПЕК виливали на політетрафторетиленові пластини і сушили їх при T = 22 ± 2 °C до постійної ваги.

Зразки ППМК отримували шляхом сорбції плівками ПЕК іонів перехідних металів з водних розчинів їх солей. Експериментально це здійснювали шляхом занурення плівок ПЕК у водні розчини солей $CuSO_4$, $NiSO_4$ або $CoSO_4$ концентрація яких складала 5×10^{-3} моль/л.

Плівки ППМК отримували як у вихідному стані, так і під дією постійного магнітного поля (шляхом їх висушування протягом 5 год між полюсами електромагніта з B = 0,1 Тл при площині зразка перпендикулярній до напрямку силових ліній поля) при $T = 22 \pm 2$ °C.

Особливості структури ПЕК і ППМК досліджуваних методами широко- і малокутового розсіювання рентгенівських променів. Дослідження методом ширококутової рентгенівської дифракції виконували за допомогою дифрактометра ДРОН-4-07, колімація первинного пучка випромінювання якого виконана за методом Дебая-Шеррера – на проходження первинного пучка випромінювання через досліджуваний зразок полімеру. Дослідження методом малокутової рентгенографії проводили за допомогою камери КРМ-1, в якій щілинну колімацію первинного випромінювання виконували за методом Краткі. Геометричні параметри камери задовольняли умови нескінченної висоти первинного пучка в положенні досліджуваного зразка [4]. Профілі інтенсивності нормували на величину розсіювального об'єму та фактор послаблення первинного пучка досліджуваним зразком полімеру. Усі рентгеноструктурні дослідження проводили в CuK_α-випромінюванні,

монохроматизованому Ni-фільтром, при T=22±2°C.

Термомеханічні дослідження зразків полімерних систем виконували методом пенетрації в режимі одновісного постійного навантаження (σ = 0.5 МПа) за допомогою установки УИП-70М. Лінійний нагрів зразків виконували зі швидкістю 5 град/хв. Дослідження проводили в температурному інтервалі від 20 до 200 °C.

Оцінку величини питомої провідності при постійному струмі (σ_{dc}) ПЕК і ППМК проводили шляхом вимірювання опору (R) плівок полімерів, що знаходились між пластинами плоского конденсатора (різниця потенціалів між електродами 100 В) за допомогою тераомметра Е6-13А.

Із аналізу ширококутових рентгенівських дифрактограм вихідних та сформованих у зовнішньому постійному магнітному полі (ЗПМП) досліджуваних зразків композитів (рис.) витікає, що вихідний ПЕК з еквімольним співвідношенням аніонного та катіонного поліелектролітів (ПЕ) характеризується ближнім впорядкуванням фрагментів складових його протилежно заряджених макромолекулярних ланцюгів, про що свідчить прояв на його рентгенівській дифрактограмі (крива 1) одного дифракційного максимуму дифузного типу при $2\theta_m \approx 20.9^o$. При цьому, середня бреггівська відстань між шарами комплементарних макромолекул аніонного та катіонного ПЕ в об'ємі ПЕК у відповідності з рівнянням Брегга:

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

де n – порядковий номер дифракційного максимуму (для полімерів прийнято n = 1 внаслідок релаксаційного характеру процесів структуроутворення в їх об'ємі), а λ – довжина хвилі характеристичного рентгенівського випромінювання (λ = 0.154 нм для CuK_α-випромінювання), становить 0.42 нм. Разом з тим, на дифрактограмі зразка вихідного ПЕК, сформованого під дією ЗПМП має місце зміщенням дифракційного максимума дифузного типу в область менших кутів розсіяння рентгенівських променів (2θ): з 20.9^o до 20.7^o (криві 1, 1′). Це вказує, що в результаті дії магнітного поля середня бреггівська відстань між шарами комплементарних макромолекул ПЕІ та пектину в об'ємі ПЕК має лише тенденцію до зростання з $d \approx$ 0,42 нм до $d \approx$ 0,43 нм.

Звертає увагу „гострота" дифракційного максимуму дифузного типу при $2\theta_m \approx 20.7^o$ вихідного ПЕК, підданого дії ЗПМП (крива 1′), що дозволяє припустити існування дальнього впорядкуванням фрагментів аніонного та катіонного поліелектролітів.

Примітно, що введення катіонів Cu^{2+}, Ni^{2+} або Co^{2+} в об'єм вихідного ПЕК і утворення ППМК типу ПЕК–Cu^{2+}, ПЕК–Ni^{2+} та ПЕК–Co^{2+} супроводжується зміною дифракційної картини, про що свідчить прояв, поряд з малоінтенсивним аморфним гало, інтенсивного дифракційного максимуму дифузного типу при $2\theta_m \approx 11.5^o$, 11.4^o та 10.5^o відповідно (криві 2, 3, 4). Цей дифракційний максимум, відповідно до роботи [5], характеризує існування в міжмолекулярному просторі ПЕК метало–полімерних комплексів донорно-акцепторного типу між центральними іонами Me^{2+} і лігандами, в ролі яких, ймовірно, виступають атоми кисню аніонів (–COO^-) інтермолекулярних іонних груп. Разом з тим на відповідних дифрактограмах зразків ПЕК–Cu^{2+}, ПЕК–Ni^{2+} та ПЕК–Co^{2+}, підданих дії постійного магнітного поля відбувається зміщення дифракційного максимуму з $2\theta_m \approx 11.5^o$ до 11.3^o (ПЕК–Cu^{2+}), з $2\theta_m \approx 11.4^o$ до 11.3^o (ПЕК–Ni^{2+}) та з $2\theta_m \approx 10.2^o$ до 10.5^o (ПЕК–Co^{2+}). При цьому під дією постійного магнітного поля середня бреггівська відстань d між шарами макромолекулярних ланцюгів, координованих катіонами Cu^{2+} або Ni^{2+}, збільшується з 0.77 нм до 0.78 нм, тоді як у випадку катіонів Co^{2+} відбувається зменшення d з 0,87 до 084 нм.

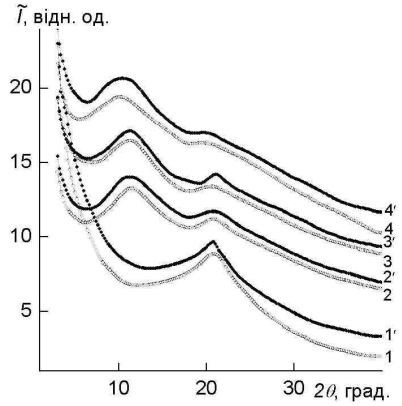


Рисунок. Ширококутові рентгенівські дифрактограми ПЕК (1), ПЕК–Cu^{2+} (2), ПЕК–Ni^{2+} (3), ПЕК–Co^{2+} (4) та їх аналогів 1′–4′ підданих дії постійного магнітного поля.

Оцінку ефективного розміру (порядку величини) мікрообластей гетерогенності, існуючих в об'ємі ППМК типу ПЕК–Me^{2+}, визначали за методом авторів робіт [6, 7] шляхом визначення такого структурного параметра, як діапазон гетерогенності (range of inhomogeneity) l_p, який безпосередньо пов'язаний з усередненим діаметром мікрообластей гетерогенності ($\langle l_1\rangle$, $\langle l_2\rangle$) в двохфазній системі:

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

де φ_1, φ_2 – об'ємна частка мікрообластей ($\varphi_1+\varphi_2$=1). В результаті проведеного розрахунку параметра l_p встановлено, що полімерні системи ПЕК–Me^{2+}, піддані дії постійного магнітного поля характеризуються мікрогетерогенною структурою, тоді як аналогічні вихідні системи є структурно гомогенними (табл. 1).

Таблиця 1

Деякі структурні параметри вихідних та сформованих у ЗПМП досліджуваних полімерних систем

Зразок	l_p, нм	l_p, нм (ЗПМП)	T_g, °С	T_g, °С (ЗПМП)
ПЕК	–	31	61	59
ПЕК–Cu^{2+}	–	63	77	69
ПЕК–Ni^{2+}	–	65	66	63
ПЕК–Co^{2+}	–	84	61	67

Таблиця 2

Електрична провідність вихідних та сформованих у ЗПМП досліджуваних полімерних систем

Зразок	σ, См/м	σ, См/м (ЗПМП)
ПЕК	$6{,}6\cdot10^{-8}$	$6{,}6\cdot10^{-8}$
ПЕК–Cu^{2+}	$8{,}3\cdot10^{-8}$	$1{,}6\cdot10^{-7}$
ПЕК–Ni^{2+}	$9\cdot10^{-9}$	$7{,}7\cdot10^{-8}$
ПЕК–Co^{2+}	$8{,}3\cdot10^{-9}$	$1{,}8\cdot10^{-8}$

При проведенні досліджень вихідних та підданих дії ЗПМП полімерних систем ПЕК та ПЕК–Me^{2+} методом термомеханічного аналізу встановлено, що під дією магнітного поля має місце зниження температури структурного склування для ПЕК, ПЕК–Cu^{2+} та ПЕК–Ni^{2+}, тоді як у випадку ПЕК–Co^{2+} відбувається підвищення температури склування (табл. 1).

При дослідженні впливу ЗПМП на електропровідність ПЕК та ПЕК–Me^{2+} встановлено, що вплив магнітного поля на вихідний ПЕК відсутній, тоді як для полімерних систем ПЕК–Me^{2+} відбувається підвищення електропровідності на 1-1,5 порядки (табл. 2).

1. *Кабанов В. А.* Полиэлектролитные комплексы в растворе и в конденсированной фазе / В.А. Кабанов // Успехи химии. –2005. –Т. 74, № 1. – С. 5–23
2. *Зезин А. А.* От тройных интерполиэлектролит-металлических комплексов к нанокомпозитам полимер-металл // Рос. Нанотехнологии. – 2006. – Т. 1, № 1. – С. 191–200.
3. *Стадник А. Д., Кирик Г. В.* Полимерные композиты и нанокомпозиты в магнитных полях. – Сумы: Слобожанщина, 2005.
4. *Kratky O., Pilz I., Schmitz P. J.* Absolute intensity measurement of small-angle x-ray scattering by means of a standard sample // J. Coll. Interface Sci. – 1966. – Vol. 21, № 1. – P. 24–34.
5. *Штомпель В. И., Керча Ю. Ю.* Структура линейных полиуретанов. – К.: Наук. думка, 2008. – 248 с.
6. *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, № 1. – P.70–73.
7. *Perret R., Ruland W.* Eine verbesserte Auswertungsmethode fur die Röntgen-kleinewinkelstreuung von Hochpolymeren // Kolloid Z. – Z. Polymere. – 1971. – B. 247. – S.835–843.

СТРУКТУРА ТА ВЛАСТИВОСТІ ПОТРІЙНИХ ПОЛІЕЛЕКТРОЛІТ–МЕТАЛІЧНИХ КОМПЛЕКСІВ НА ОСНОВІ ПОЛІЕТИЛЕНІМІНУ, ПЕКТИНУ І СОЛЕЙ ПЕРЕХІДНИХ МЕТАЛІВ ТА НАНОКОМПОЗИТІВ НА ЇХ ОСНОВІ

В.Л. Демченко

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

Комплексом структурних методів досліджена структурна організація потрійних поліелектроліт-металічних комплексів, отриманих на основі поліелектролітного комплексу з еквімольним співвідношенням протилежно заряджених поліелектролітів (пектину і поліетиленіміну) і катіонів перехідних металів Cu^{2+} або Ni^{2+}, а також нанокомпозитів, наповнювачем яких були наночастки Cu_2O або Ni^0. Показано, що в результаті хімічного відновлення катіонів металів Cu^{2+} або Ni^{2+} в об'ємі потрійних поліелектроліт–металічних комплексів відбувається утворення нанокомпозиту із середнім розміром наночастинок Cu_2O – 8 нм та Ni^0 - 6 нм.

Прогрес у сучасному матеріалознавстві обумовлює потребу у створенні нових полімерних композиційних матеріалів (ПМК), які мали б комплекс необхідних функціональних властивостей.

Останнє десятиліття характеризується стрімким зростанням інтересу до синтезу, структури і властивостей наносистем різної природи як з боку фундаментальної науки, що вивчає природу сильного впливу розміру частинок у нанодіапазоні на їх хімічну активність і властивості, так і прикладної науки, завданням якої є розвиток та впровадження в практику нанокомпозитів. Металеві наночастинки, які знаходяться в ультрадисперсному стані в полімерній матриці, мають специфічні властивості (підвищена твердість, напівпровідникова і провідникова провідності, висока хімічна активність). Полімерні системи, що містять наночастинки різних металів, є сучасними перспективними матеріалами з унікальними каталітичними та електрофізичними властивостями, що відкриває нові можливості до їх практичного використання.

Загальні положення щодо синтезу та дослідження нанокомпозитів, що включають наночастинки металів або їх оксидів, диспергованих в полімерній матриці, викладені в роботах [1-3]. Серед основних методів отримання нанокомпозитів є методи подрібнення твердих речовин з подальшим введенням їх в об'єм полімеру або відновлення іонів металів в полімерній матриці [1]. Відновлення іонів металів (Me^{n+}) відбувається в потрійних поліелектроліт–металічних комплексах (ППМК), отриманих шляхом сорбції солей металів поліелектролітними комплексами (ПЕК) на основі двох протилежно заряджених поліелектролітів (ПЕ), з подальшим отриманням металовмісного нанокомпозиту [4-6]. Хімічне відновлення іонів металів в ППМК з подальшим формуванням нанокомпозиту здійснювали за допомогою борогідриду натрію.

Описаний вище метод дозволяє отримувати нанокомпозити з певними функціональними властивостями (електропровідними, теплопровідними, магнітними та ін.).

У зв'язку з цим, ставилось за мету дослідити мікрогетерогенну структуру та термомеханічні властивості ППМК, отриманих з використанням протилежно заряджених поліелектролітів (пектину і поліетиленіміну) й іонів перехідних металів Cu^{2+} або Ni^{2+}, та створених на їх основі нанокомпозитів.

Формування ПЕК у еквімольному співвідношенні аніонного та катіонного ПЕ виконували шляхом змішування 5%-их водних розчинів пектину і ПЕІ при T = 22 °С. Протонування аміногруп ПЕІ карбоксильними групами пектину відбувається з утворенням інтермолекулярних іонних груп, а, отже, і ПЕК. Отримані розчини ПЕК виливали на політетрафторетиленові пластини і сушили їх при T = 22 °С до постійної ваги.

Плівки ППМК отримували шляхом сорбції плівками ПЕК іонів перехідних металів з водних розчинів їх солей. Експериментально це здійснювали шляхом поміщення плівок ПЕК у водні розчини солей $CuSO_4$ або $Ni(NO_3)_2$, концентрація яких складала 6×10^{-2} моль/л. При цьому, плівки ППМК набували колір, характерний для відповідних комплексно зв'язаних металів: у разі Cu^{2+} – темно-синій, а в разі Ni^{2+} – яскраво фіолетовий, тоді як плівки вихідного ПЕК були прозорими.

Хімічне відновлення іонів перехідних металів здійснювали за допомогою $NaBH_4$ (мольне співвідношення $[NaBH_4]/[Me^{2+}]$ = 2) в лужному середовищі – в суміші розчинників вода-ізопропанол (4:1 об. %) протягом 40 хв. при T=22 °С (до припинення виділення бульбашок газу). В результаті відновлення, плівки ПЕК, які містили катіони Cu^{2+} або Ni^{2+}, набували темно-коричневого кольору, який, у відповідності з роботою [4], є свідченням утворення нанокомпозитів на основі ПЕК і наночастинок Cu_2O або Ni^0 відповідно.

Ідентифікацію ПЕК, ППМК типу ПЕК–Me^{2+} і відповідних нанокомпозитів здійснювали методом ІЧ-Фур'є спектроскопії (FTIR) з використанням ІЧ-спектрометра Tensor 37 фірми Bruker.

Особливості тонкої структури досліджуваних систем виконували методом ширококутової рентгенівської дифракції за допомогою дифрактометра ДРОН-4-07, з рентгенооптичною схемою за методом Дебая-Шеррера – на проходження первинного пучка випромінювання через досліджуваний зразок полімеру.

Мікрогетерогенну структуру (на нанорозмірному рівні) полімерних систем досліджували методом малокутового розсіювання рентгенівських променів з допомогою камери КРМ-1, забезпеченою щілинним коліматором первинного пучка випромінювання, виконаним за методом Краткі. Геометричні параметри камери задовольняли умови нескінченної висоти первинного пучка в положенні досліджуваного зразка. Профілі інтенсивності нормували на величину розсіюючого об'єму і фактор послаблення первинного пучка досліджуваним зразком полімеру.

Всі рентгеноструктурні дослідження проводили в CuK_α-випромінюванні, монохроматизованому Ni-фільтром, при T=22±2 °С.

Розмірність наночастинок та їх розподіл в полімерній матриці досліджували за допомогою трансмісійного електронного мікроскопа JEM-1230 (фірма JEOL, Японія) з роздільною здатністю 0.2 нм.

Термомеханічні дослідження зразків полімерних систем виконували методом пенетрації в режимі одновісного постійного навантаження σ = 0.5 МПа (установка TMA Q400EM фірми TA Instruments). Лінійний нагрів зразків виконували зі швидкістю 5 град/хв. Дослідження проводили в температурному інтервалі від –100 до 200 °С.

При порівнянні ІЧ-Фур'є спектрів зразків як вихідного ПЕК з еквімольним співвідношенням аніонного та катіонного поліелектролітів, так і ППМК типу ПЕК–Me^{2+} і нанокомпозитів встановлено, що на всіх спектрах присутня смуга поглинання при ν = 3280 $см^{-1}$. Ця смуга свідчить про існування електростатичних взаємодій між аніонами ($–COO^–$) інтермолекулярних іонних груп ПЕК і протонами аміногруп, що знаходяться в макромолекулярних ланцюгах катіонного ПЕ. Проте введення катіонів Cu^{2+} до складу цього вихідного ПЕК з подальшим формуванням ПЕК–Cu^{2+} викликає появу в ІЧ-Фур'є спектрі двох ледь помітних смуг поглинання при ν = 1521 і 1742 $см^{-1}$.

Ці дві смуги стають значно більш інтенсивними після відновлення іонів міді з утворенням в об'ємі ПЕК наночастинок Cu_2O, що, ймовірно, обумовлено утворенням водневих зв'язків між атомами кисню даних наночастинок і протонами аміногруп катіонного ПЕ. Відповідно, ці дві інтенсивні смуги й ідентифікують перетворення ПЕК–Cu^{2+} в нанокомпозит, що містить наночастинки Cu_2O.

Звертає увагу той факт, що введення катіонів Ni^{2+} в об'єм ПЕК і формування в його міжмолекулярному просторі ППМК типу ПЕК–Ni^{2+} обумовлює також появу двох смуг поглинання при ν = 1516 и 1750 $см^{-1}$, однак після відновлення іонів нікелю з утворенням, відповідно до роботи [4] наночастинок металічного нікелю (Ni^0), інтенсивність цих двох смуг лише незначно зменшується. Це зумовлено відсутністю взаємодій між наночастинками цього типу і полярними групами в макроланцюгах аніонного та катіонного поліелектролітів, що утворюють ПЕК.

Перетворення ПЕК–Me^{2+} в нанокомпозит, що містить наночастки Cu_2O або Ni^0 також демонструють мікрофотографії останніх, за якими середній розмір наночастинок Cu_2O і Ni^0 в об'ємі нанокомпозитів становить 8 і 6 нм відповідно.

При проведенні аналізу профілів малокутового розсіювання рентгенівських променів досліджуваних полімерних систем, представлених у вигляді графіків як залежності $\tilde{I}$ від q, так і $s^3\tilde{I}$ от s^3 (графіків Руланда), де $\tilde{I}$ – інтенсивність розсіяння без внесення колімаційної поправки, а $q = (4\pi/\lambda)\sin\theta = 2\pi s$, встановлено, що за винятком вихідного ПЕК, всі вони характеризуються мікрогетерогенною структурою, тобто існуванням контрасту електронної густини $\Delta\rho$ ($\Delta\rho = \rho - <\rho>$, де ρ, $<\rho>$ – локальне і середнє значення електронної густини). Це означає, що в об'ємі як ППМК типу ПЕК–Me^{2+} так і нанокомпозитів на основі ПЕК і Cu_2O або Ni^0 присутні не менше двох типів мікрообластей гетерогенності з різною величиною локальної електронної густини ρ. Примітно, що ПЕК–Cu^{2+}, і особливо нанокомпозит ПЕК–Cu_2O мають більш високу інтенсивність розсіювання, а, отже, і контраст електронної густини $\Delta\rho$, у порівнянні з полімерними системами ПЕК–Ni^{2+} і ПЕК–Ni^0 відповідно. Це обумовлено більш високою здатністю ПЕК до сорбції катіонів Cu^{2+}, а, отже, і до їх комплексоутворення, на відміну від катіонів Ni^{2+} [4]. Разом з тим, відсутність прояву інтерференційного максимуму на всіх профілях інтенсивності вказує на стохастичний характер розміщення в просторі мікрообластей гетерогенності різного типу.

Оцінку ефективного розміру (порядку величини) мікрообластей гетерогенності, існуючих в об'ємі ППМК типу ПЕК–Me^{2+} і отриманих із них нанокомпозитів, визначали шляхом визначення такого структурного

параметра, як діапазон гетерогенності (range of inhomogeneity) l_p, який безпосередньо пов'язаний з усередненим діаметром мікрообластей гетерогенності ($<l_1>$, $<l_2>$) в двохфазній системі:

$$l_p = \varphi_2 <l_1> = \varphi_1 <l_2>,$$

де φ_1, φ_2 – об'ємна частка мікрообластей ($\varphi_1 + \varphi_2 = 1$). В результаті проведеного розрахунку параметра l_p встановлено, що полімерні системи ПЕК–Cu^{2+} і ПЕК–Cu_2O мають значно менший ефективний розмір мікрообластей гетерогенності, ніж ПЕК–Ni^{2+} і ПЕК–Ni^0. Поряд з цим, перехід від ПЕК–Cu^{2+} до нанокомпозитів ПЕК–Cu_2O супроводжується зменшенням практично в два рази ефективного розміру мікрообластей гетерогенності, тоді як перехід від ПЕК–Ni^{2+} до нанокомпозитів ПЕК–Ni^0 призводить лише до незначного зменшення величини l_p.

При порівнянні термомеханічних кривих вихідного ПЕК, ППМК типу ПЕК–Cu^{2+} і нанокомпозиту ПЕК–Cu_2O встановлено, що при переході від ПЕК до ПЕК–Cu^{2+} і до нанокомпозиту істотно знижується температура структурного склування T_g. Також спостерігається зниження температури переходу в високоеластичний стан ($T_{h\text{-}el}$) в ряду ПЕК>ПЕК–Cu^{2+}>ПЕК–Cu_2O. Разом з тим, прояв переходу зразків ПЕК і ПЕК–Cu^{2+} у в'язкотекучий стан відбувається при однаковій температурі ($T_{v\text{-}f} \sim 190$ °C). Однак при переході до нанокомпозитів ПЕК–Cu_2O, зафіксовано зниження величини температури прояву переходу у в'язкотекучий стан ($T_{v\text{-}f} = 180$ °C).

У свою чергу, перехід від ПЕК до ПЕК–Ni^{2+} та нанокомпозиту ПЕК–Ni^0 супроводжується також зниженням величини T_g, проте в значно меншій мірі, ніж при переході до полімерних систем ПЕК–Cu^{2+} і ПЕК–Cu_2O. Разом з тим, при цьому відбувається зростання величини $T_{h\text{-}el}$ від 86 °C (ПЕК) до 87 °C (ПЕК–Ni^{2+}) і 95 °C (ПЕК–Ni^0). Поряд з цим, відсутність на термомеханічних кривих переходу у в'язкотекучий стан зразків ППМК типу ПЕК–Ni^{2+} та нанокомпозиту ПЕК–Ni^0 свідчить про більш високу термостійкість цих полімерних систем, у порівнянні з їх аналогами (ПЕК–Cu^{2+} і ПЕК–Cu_2O).

1. *Помогайло А. Д., Розенберг А. С., Уфлянд И. Е.* Наночастицы металлов в полимерах. – М.: Химия, 2000. – 672 с.
2. *Nicolais L.* Metal–Polymer Nanocomposites. – New York: Wiley, 2005. – 319 p.
3. *Сергеев Г. Б.* Нанохимия. – М.: Из-во МГУ, 2003. – 288 с.
4. *Зезин А. Б., Рогачева В. Б., Валуєва С. П., Никонорова Н. И., Занцохова М. Ф., Зезин А. А.* От тройных интерполиэлектролит-металлических комплексов к нанокомпозитам полимер-металл // Рос. нанотехнологии. – 2006. – **1**, № 1. – С. 191–200.
5. *Остаева Г. Ю., Селищева Е. Д., Паутон В. Д., Паписов И. М.* Псевдоматричный синтез наночастиц меди в растворе смеси полиакриловой кислоты и плюроника // Высокомолекуляр. соединения. Сер. Б. – 2008. – **50**, № 6. – С. 1102–1106.
6. *Zezin A. B., Rogacheva V. B., Feldman V. I., Afanasiev P., Zezin A. A.* From triple interpolyelectrolyte-metal complexes to polymer-metal nanocomposites // Adv. Coll. Interface Sci. – 2010. – **158**, N 1–2. – P. 84–93.

ОСОБЛИВОСТІ ТЕРМООКИСНЮВАЛЬНОЇ ДЕСТРУКЦІЇ ПОЛІІЗОЦІАНАТУ, БЛОКОВАНОГО ε-КАПРОЛАКТАМОМ

К.С. Діденко, Н.В. Козак, В.В. Клепко

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
Харківське шосе, 48, 02160, Київ, Україна
katherina2008@ukr.net

Методом термогравіметрії в неізотермічних умовах досліджено термічні властивості та кінетичні характеристики термоокиснювальної деструкції поліізоціанату, блокованого ε-капролактамом (ПІЦб). Показано, що починаючи з температури термічної дисоціації ПІЦб внаслідок вивільнення блокуючого агенту втрата маси в системі пов'язана, головним чином, з його видаленням. Розраховані значення енергії активації процесів деструкції, температурні інтервали першої стадії втрати маси ПІЦб та ε-капролактаму, а також втрата маси на цьому температурному інтервалі практично співпадають.

Блоковані ізоціанати – це хімічні сполуки, які за певних умов здатні утворювати вільні ізоціанатні групи. Вони є високоефективними латентними модифікаторами полімерних композицій і використовуються для одержання широкого спектру функціональних матеріалів. Заміна ізоціанатовмісних сполук на їхні блоковані аналоги дозволяє вирішувати одночасно декілька проблем: усунення токсичної дії ізоціанатів; поліпшення технологічності перероблення матеріалів, а також застосування (в тому числі подовження термінів зберігання композиції); створення нових матеріалів з бажаним комплексом властивостей, зокрема блоковані ізоціанати використовують для одержання матеріалів, стійких до підвищених температур [1-3].

Для подальшого розвитку методів модифікації полімерних матеріалів необхідно досліджувати фактори, що впливають на перебіг конкуруючих реакцій в полімерних композиціях модифікованих блокованими ізоціанатами.

В даній роботі методом термогравіметричного аналізу проведена оцінка термічних властивостей та кінетичних характеристик термоокиснювальної деструкції в неізотермічних умовах поліізоціанату, блокованого ε-капролактамом (ПІЦб).

Блокований поліізоціанат (загальна формула представлена на схемі 1), одержаний за методикою [3], містить згідно оцінки молекулярно-масового розподілу таку суміш гомологів різної функціональності: до 60% димерної сполуки, до 30% тетраметру; до 8% гексамеру та 2% пентамеру. ПІЦб характеризується інтервалом плавлення 80-95°С і має температуру початку деблокування 130°С, при досягненні якої вивільняються ізоціанатні групи за реакцією, представленою на схемі 2.

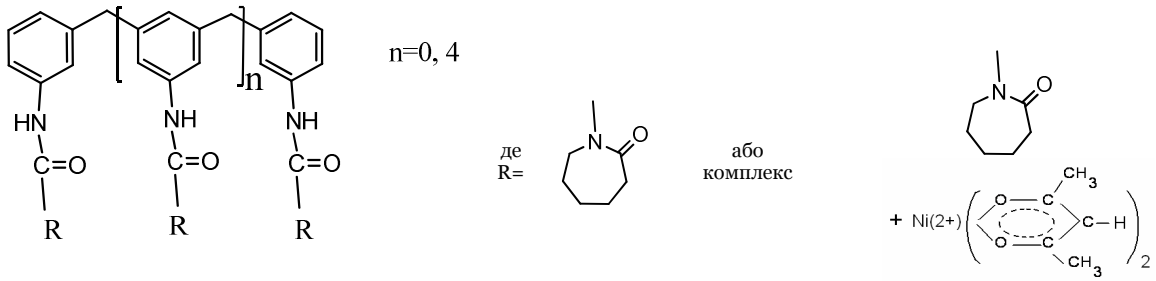


Схема 1. Загальна формула блокованого поліізоціанату (ПІЦб).

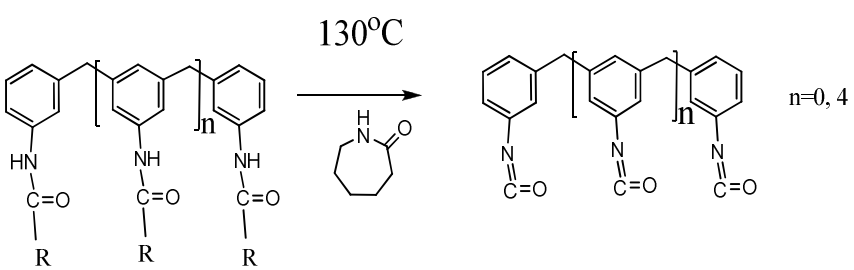
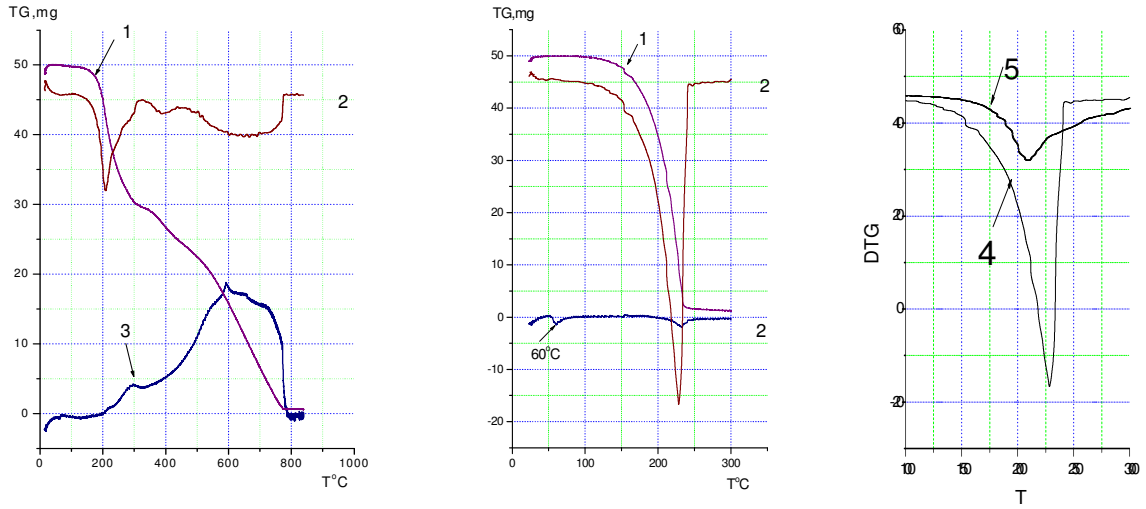


Схема 2. Схема реакції деблокування ПІЦб.



а б в

Рисунок 1. Криві ТГА ПІЦб (а); ε-капролактаму (б), криві ДТГ для ε-капролактаму і ПІЦб (в): 1 – крива ТГ; 2 – крива ДТГ; 3 – крива ДТА; 4 – крива ДТГ ε-капролактаму; 5 – крива ДТГ ПІЦб.

Криві термогравіметричного аналізу (ТГА) одержували при нагріванні ε-капролактаму та ПІЦб зі швидкістю 10°/хв. з використанням приладу Derivatograph Q-1500 D истеми Paulik, Paulik, Erdey.

На рис. 1 наведено криві ТГ, ДТГ та ДТА ε-капролактаму, ПІЦб та криві ДТГ для ε-капролактаму і ПІЦб.

При аналізі кривих ТГА ПІЦб слід враховувати можливість перебігу в системі хімічних перетворень, не пов'язаних з втратою маси та/або окиснювальною деструкцією, зокрема, термічної дисоціації карбамідних зв'язків ПІЦб, вивільнення ε-капролактаму та реакційноздатних NCO-груп, а також хімічних перетворень в системі без руйнування полімерної матриці.

Як видно з рис.1 термоокиснювальна деструкція ПІЦб проходить у декілька стадій. Починаючи з температури термічної дисоціації ПІЦб (130°С) в системі можуть відбуватись хімічні перетворення, не пов'язані з втратою ваги, наслідок вивільнення блокуючого агенту (ε-капролактаму) та поліізоціанату. При деблокуванні ПІЦб вивільнення NCO-груп найчастіше супроводжується структуруванням системи. Якщо деблокування відбувається в інтервалі температур 100-200°С переважає утворення ізоціануратних циклів, а в інтервалі температур 180-300°С – лінійних і циклічних карбодіімідних структур [2-7].

Термоокиснювальна деструкція ε-капролактаму відбувається в області температур 150 – 250°С (рис.1б) і є одностадійною з максимальною швидкістю розкладу при температурі 200°С [8].

Втрата маси ПІЦ, здатного утворювати термостійкі структури (ізоціануратні карбодіімідні та ін.) [2-7, 9], за таких температур є незначною. Тому, першу стадію втрати маси ПІЦб можна пов'язати з процесом термоокиснювальної деструкції ε-капролактаму.

Для перевірки зробленого припущення було оцінено наступні параметри термоокиснювальної деструкції ε-капролактаму та першої стадії втрати маси ПІЦб: температурний інтервал та кінетичні характеристики досліджуваних процесів, а також відповідний масовий баланс стадії, виходячи з масової частки ε-капролактаму, який генерується у зразку під час термічної дисоціації ПІЦб.

Для розрахунку кінетичних параметрів термоокиснювальної деструкції ε-капролактаму та блокованого поліізоціанату в області температур 150-275°С використовували залежності ln(dα/dT) від 1/T (метод Фрідмана) [10], наведені на рис. 2, з яких визначали величину - E/R з тангенсу кута нахилу лінійної апроксимації відповідних залежностей.

Розраховані кінетичні параметри і характеристики термоокиснювальної деструкції ПІЦб (на першій стадії втрати маси) та ε-капролактаму на ведені в табл.

Таблиця

Кінетичні параметри і характеристики термоокиснювальної деструкції ε-капролактаму та першої стадії ПІЦб.

Система	ΔT, °С	Δm, %	E, кДж/моль
ε-капролактам	170-275	12,5%	63
ПІЦб	150-250	13,75%	67,8

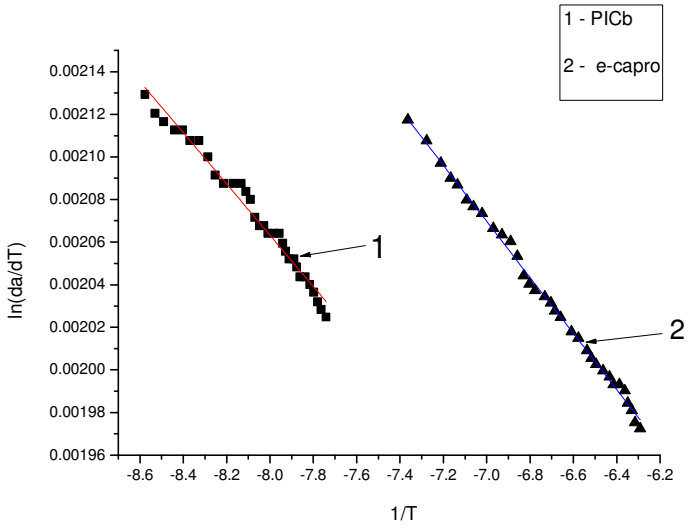


Рисунок 2. Температурна залежність ln(dα/dT) від 1/T для ε-капролактаму та ПІЦб.

З даних, наведених в табл., видно, що розраховані значення енергії активації процесів термоокиснювальної деструкції ε-капролактаму та першої стадії втрати маси ПІЦб майже однакові. Межі температурних інтервалів, а також початок і кінець деструкції ε-капролактаму та першої стадії втрати маси ПІЦб (рис. 1) є близькими величинами. Крім того, і втрата маси ε-капролактаму за температури максимальної швидкості розкладу мало відрізняється від втрати маси ПІЦб за температури максимальної швидкості розкладу на першій стадії (табл.).

Отже, з одержаних результатів можна зробити висновок, що на першій стадії термоокиснювальній деструкції ПІЦб втрата маси пов'язана з видаленням блокуючого агенту ε-капролактаму з системи.

1. Wicks Douglas A. Blocked isocyanates III: Part B: Uses and applications of blocked isocyanates / Douglas A. Wicks, Zeno W. Wicks Jr. // Progress in Organic Coatings. – 2001. – Vol. 41, Iss. 1 – 3. – P. 1 – 83.
2. Козак Н.В. Модифікування полімерних композицій блокованими поліізоціанатами / Н.В. Козак, Ю.Н. Низельский, Г.М. Несторенко // ВХиХТ. – 2002. – №3с.
3. Пат. № 59873 Україна, МПК CoG 18/06 Блоковані поліізоціанати для тепло- та термостійких матеріалів/ Козак Н.В., Косянчук Л.Ф., Нізельський Ю.М. та ін 2002 або Пат. №61307 України. Спосіб одержання блокованого ізоціанатного продукту / Л.Ф. Косянчук, Н.В. Козак, Ю.М. Нізельський
4. Низельский Ю.Н. Термостойкие композиционные полимерные материалы для электрических тонкостенных нагревателей / Ю.Н. Низельский, Н.В. Козак, Г.М. Нестеренко, Я.О. Насвит // ВХиХТ. – 2002. – №3с. – с. 215-218
5. Курганова М.Н. Термодеструкция полиизоциануратов и пенопластов на их основе / М.Н. Курганова, А.К. Житинкина, Н.А. Шибанова, А.А. Преображенская, А.Ф. Ерин, О.Г. Тараканов // Пластмассы. – 1987. – No2. – С.17 – 20.
6. Виноградова С.В. Исследование полицикло-тримеризации изоцианатов / С.В. Виноградова, В.А. Панкратов, Ц.М. Френкель, Л.Ф. Ларина, Л.П. Комарова, В.В. Коршак // Высокомолекулярные соединения. Сер.А. – 1984. – Т.23. – №6. – С.1238 – 1243.
7. Панкратов В.А. Поликарбодиимиды // Успехи химии.-.-1993.-Т.62.-№12.-С.1185-1204
8. Будзінська В.Л. Хімічні процеси в золь-гель системі силікат натрію–аміновмісніполуки / В.Л. Будзінська, С.С. Іщенко, Н.В. Козак, Є.В. Лебедєв // ВХіХТ. – 2011. – №1. – с. 38-42
9. Козак Н. В. Теплофізичні властивості термостійких полімерів функціонального призначення на основі ізоціанатів / Н. В. Козак, О. В. Шекера, Г. М. Нестеренко, Ю. М. Нізельський // Композиційні полімерні матеріали. – 2001. – Т.23, №2. – С. 96 – 102
10. Friedman, H.L. Kinetic of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry. Application to a phenolic plastic. / Journal of Polymer Science Polymer Symposium. – 6(1). – (1964). – P. 183-195.

ПОЛІОЛЕФІНОВІ КОМПОЗИТИ, ЗДАТНІ ДО ДЕГРАДАЦІЇ

Т.В. Дмитрієва, В.В. Бойко, Л.В. Кобріна, С.К. Кримовська, Г.Ф. Невмержицька, С.В. Рябов

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
м. Київ, Харківське шосе, 48

Пріоритетним напрямом в сучасному полімерному матеріалознавстві є створення таких матеріалів, вироби з яких зберігають необхідні технічні характеристики на протязі терміну їх експлуатації, а потім розкладаються у навколишньому середовищі на безпечні продукти після закінчення їх використання. Такі матеріали називають біодеградабельними. Важливе місце займає проблема надання біодеструктивних властивостей багатотонажним полімерам, таким як поліолефіни (поліетилен (ПЕ), поліпропілен (ПП), полівінілхлорид, полістирол, поліетилентерефталат), у зв'язку з тим, що вищезгадані полімери та вироби з них при захороненні можуть зберігатися десятки і, навіть, сотні років. З цією метою в наш час активно розробляються три напрями: введення в структуру полімерів молекул з функціональними групами, що здатні до прискореного фоторозкладання полімеру; направлений синтез біодеградабельних пластичних мас на основі промислових синтетичних продуктів; отримання композицій на основі багатотонажних полімерів з біодеструктуючими природними добавками, здатними певною мірою ініціювати розкладання основного полімеру.

Нами досліджувались полімерні композити на основі поліолефінів (ПЕ, ПП) з різними добавками, які вводили у полімер на стадії переробки. При виборі добавок, перш за все, приймали до уваги наявність функціональних груп, які здатні розкладатись під дією УФ-опромінювання або анаеробних бактерій, а також враховували їх доступність, ціну, токсичність. Як деструктуючі прискорювачі досліджувались аміновмісні сполуки (азот поживний для анаеробних бактерій) та металокисневмісні сполуки (фотоактивуюча дія). Плівки композитів одержували з порошкоподібних ПЕ та ПП методом компресіонного формування. Після проведення фізико-механічних випробувань (ФМВ) для подальших досліджень були відібрані композити, міцністні показники яких були наближені до рівня вихідних поліолефінів. Для дослідження біодеградабельних властивостей плівки композитів піддавали дії чинників, близьких до природних умов, а саме: витримували в кліматермокамері (КТК) під дією УФ-опромінювання, температури та вологи, а також у контейнерах з універсальним ґрунтом на протязі 120 діб.

Процеси, які відбулися в зразках композитів після витримки у КТК та у ґрунті, досліджувались методами ФМВ, піролітичної мас-спектрометрії, ІЧ-спектроскопії та рентгеноструктурного аналізу.

Дослідження ФМВ показало, що найбільш ефективно впливає на зниження міцності зразків композицій на основі поліолефінів після УФ-опромінення та ґрунту pH середовища (лужність) з аміновмісною сполукою. Втрата міцностних характеристик плівкових зразків таких композицій після УФ-опромінення складала від 29 % до 44 %, при зменшенні подовження на 90 %, а після ґрунту втрата міцності становила 25 %, а подовження – 55 %.

При використанні в якості деструктуючих прискорювачів вуглеводів ефективним для деструкції є наявність кислого середовища.

Визначення впливу бактерій, відповідальних за аеробну мінералізацію органічного матеріалу показало, що максимальна втрата маси після інкубації культурами на протязі одного місяця досягається для композицій з деструктуючим прискорювачем – аміновмісною сполукою у лужному середовищі.

Аналіз залежностей загального іонного струму виділення летких компонентів та мас-спектрів від температури всіх досліджуваних зразків показав, що в залежності від складу деструктуючого прискорювача під дією аеробних бактерій спостерігається зниження температури розкладу, зміна кількості іонних фрагментів та інтенсивності їх виділення, що, мабуть, є наслідком послаблення міцності зв'язків в поліетиленовій матриці та створенням придатного для даного виду мікроорганізмів поживного середовища.

Встановлено, що найбільш ефективним є одночасне введення в композит аміновмісної та металокисневмісної сполук. Проведені дослідження в напрямку мінімізації кількості обраних добавок для одержання деградабельних поліолефінових композитів.

КОМПЛЕКСНІ ШЛЯХИ ВИКОРИСТАННЯ ВІДХОДІВ ПОЛІМЕРІВ З ВІДХОДАМИ БІОПАЛИВА ТА МІНЕРАЛЬНИХ МАСЕЛ

Т.В. Дмитрієва, В.К. Грищенко, В.П. Бойко, В.Д. Мишак

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

Забруднення навколишнього середовища різними відходами, в тому числі, полімерних матеріалів, мінеральних масел, становить глобальну економічну проблему сьогодення, вирішення якої є пріоритетним напрямком наукової діяльності людства.

З метою зменшення кількості відходів полімерів розробляються технології ініціювання деградабельності полімерів шляхом введення комплексних прискорювачів деструкції під впливом УФ-опромінення та ґрунту на стадії виготовлення продукції.

Крім такого підходу слід розглядати можливість переробки відходів полімерів з різними іншими відходами, наприклад, мінеральних масел, відходів при одержанні біопалива, еластомерів в композиції, які здатні мати високі експлуатаційні характеристики при використанні виробів з них.

Суміщення відходів полімерів з відходами мінеральних масел дозволяє одержувати композиції з широким спектром реологічних характеристик і мастильними властивостями, які можуть бути використані як роздільні шари покриття при виробництві будівельних матеріалів.

Відходи виробництва біопалива, так званий ”чорний гліцерат”, за властивостями мають низький коефіцієнт тертя при динамічному контакті металевих поверхонь і можуть використовуватися як складова мастильних композицій.

Крім того, відходи біопалива в основі гліцерину можуть бути складовою пластифікуючого компоненту при переробці полімерів з комплексним прискорювачем деградабельності.

З метою дослідження структурних характеристик ”чорного гліцерату”, одержаного при виробництві біодизеля з ріпакової олії, були проведені дослідження зразків методом ІЧ-Фур’є спектроскопії, що наведено на рисунку.

Зразки для спектральних досліджень готувалися у вигляді роздавленої краплі між скельцями KRS – 5. Спектри реєстрували на ІЧ-Фур’є спектрометрі марки Tensor 37 фірми Bruker. Діапазон запису спектрів 400–4000 см$^{-1}$, роздільна здатність 1 см$^{-1}$.

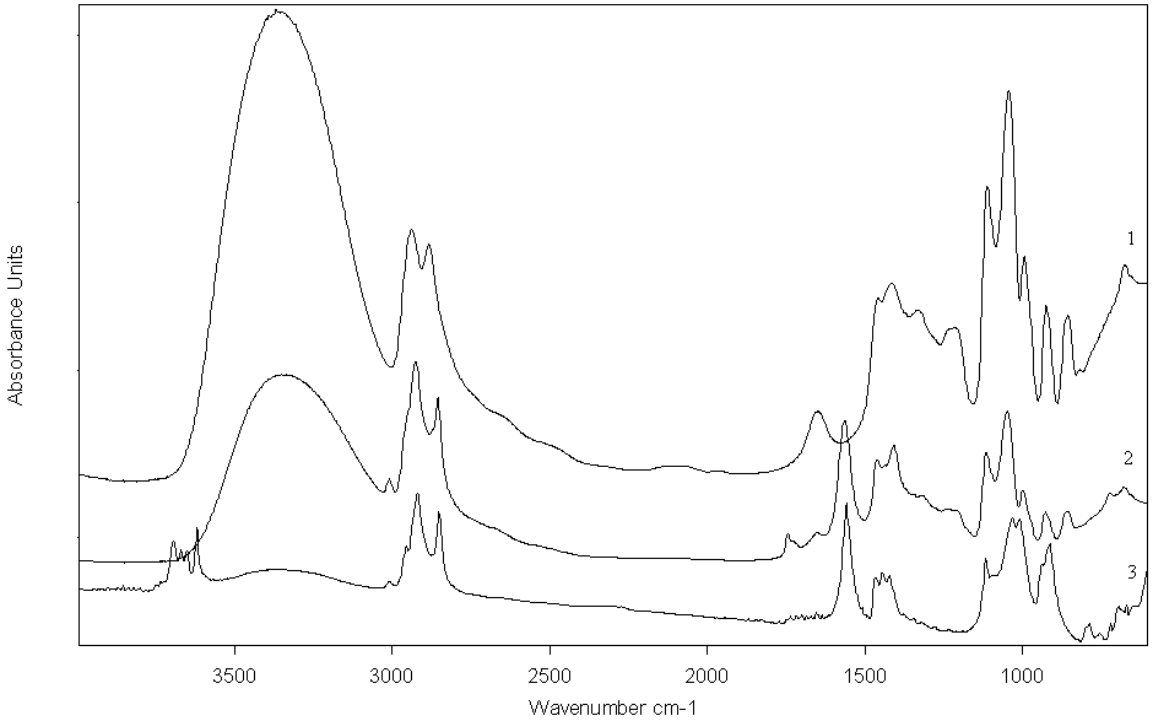


Рисунок. ІЧ-спектри гліцерину (1), відходу біопалива (2), мила (3).

На рисунку представлені ІЧ-спектри відходу біопалива, а також контрольних зразків гліцерину і мила. В спектрі зразка гліцеринового осаду спостерігається інтенсивна смуга v = 993 – 1110 $см^{-1}$, яка характеризує валентні коливання груп С-О, С-ОН. Деформаційні коливання δСН груп прописується смугами при 817 – 854 $см^{-1}$ і 1407 – 1458 $см^{-1}$, в області валентних коливань υСН груп прописуються інтенсивні смуги при 2883 – 2937 $см^{-1}$. Найбільш інтенсивна смуга при 3349 $см^{-1}$ характеризує наявність валентних коливань гідроксильних груп v ОН.

Такий ІЧ-спектр повністю відповідає гліцерину. Крім того, в дослідженому спектрі присутні смуги в області 1560 $см^{-1}$, які характерні для деформаційних коливань $СО^{-}$ груп, що свідчать про наявність мила. Контрольні спектри гліцерину і мила повністю підтвердили їх присутність у гліцериновому осаді при отриманні біопалива.

Відходи виробництва біопалива ще не являють собою проблеми екології на Україні в зв'язку з тим, що виробництво біодизелю у нас не відбувається в широкомасштабному впровадженні.

Концепцією Державної Енергетичної політики України до 2020 – 2030 р.р. передбачено широке впровадження нетрадиційних і відновлюваних енергоресурсів – замінників нафтопродуктів, тому логічно досліджувати можливості використання таких відходів, розраховуючи на велику кількість виробництва біодизелю, не чекаючи, щоб ці відходи опинилися у стічних водах, чи на сільгоспугіддях.

Таким чином, наведені приклади дозволяють констатувати, що відходи можуть бути цінною сировиною для подальшої переробки.

ТЕПЛОФІЗИЧНІ, ТЕРМОДИНАМІЧНІ ТА РЕЛАКСАЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОКОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ ПОЛІСТИРОЛУ ТА АЕРОСИЛУ

О.М. Жигір[1,2], В.В. Корсканов[1], І.Л. Карпова[1], В.Б. Долгошей[3], А.А. Усенко[1]

[1]Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
[2]НТУУ "Київський політехнічний інститут"
[3]Київський національній університет архітектури і будівництва

Досліджено нанокомпозити (НК) на основі полістиролу (ПС) та аеросилу (АЕ) методом ДСК. Встановлено особливості їх теплофізичних, термодинамічних та релаксаційних властивостей. Виявлено, що в присутності АЕ підвищується температура склування ПС, зменшується стрибок теплоємності при склуванні, підвищується ентропія, зменшується вільна енергія та характеристичні часи релаксації. Встановлено, що загальмованість процесів молекулярної рухливості у НК обумовлена взаємодією бічних груп ПС з силановими та силоксановими групами, що наявні на поверхні частинок АЕ.

При створенні теплоізоляційних матеріалів широко застосовується полістирол. Сучасна наука дозволяє конструювати на його основі матеріали із заданими властивостями шляхом створення композиційних матеріалів з використанням наповнювачів.

Одним *з* таких наповнювачів є аеросил. Аеросил (АЕ) являє собою надзвичайно чистий аморфний діоксид кремнію (SiO_2) з яскраво вираженими адсорбційними властивостями. З хімічної точки зору високі адсорбційні властивості аеросилу забезпечуються наявністю на поверхні його частинок силанових Si–OH та силоксанових Si–O–Si груп. Аеросил відрізняється малим розміром частинок (7-40 нм в залежності від марки), дуже низькою теплопровідністю і є цінним теплоізолюючим матеріалом.

Важливим і актуальним є проведення комплексних досліджень теплофізичних термодинамічних та релаксаційних властивостей нанокомпозитів на основі полістиролу (ПС) та АЕ. оскільки розуміння цих особливостей надасть змогу впливати на них у потрібному напрямку.

Полімерні нанокомпозити на основі атактичного полістиролу (ПС) з молекулярною масою M_w = 35 000 та аеросилу марки А-175 [1] з масовим вмістом АЕ від 0,1% до 5,0% формували згідно [2].

Густину зразків при кімнатній температурі визначали методом гідростатичного зважування в еталонному ізооктані. Термограми ДСК було отримано за допомогою диференційного скануючого калориметра на діатермічній оболонці в температурному інтервалі 270-425 К при швидкості нагрівання 2К/хв.

Дослідження залежності густини НК від вмісту АЕ показали відхилення експериментальних значень густини від прямої у бік менших значень, що свідчить про наявність у НК деякої частки речовини із зниженою густиною відносно чистого ПС. На нашу думку це є свідченням виникнення поблизу поверхні наповнювача перехідного міжфазного шару (МФШ) зі зниженою відносно ПС густиною [3,4]. На рисунку 1 наведені термограми ДСК досліджених зразків.

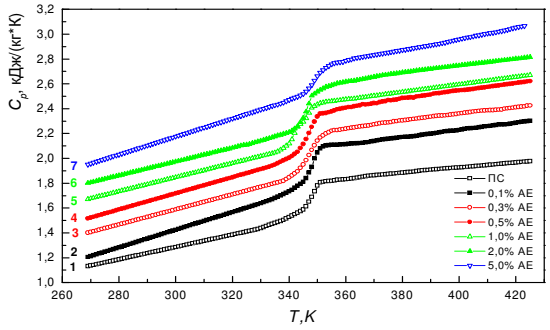


Рисунок 1. Термограми ДСК досліджених НК. Зі зростанням порядкового номера зразка термограми зсунуті по осі ординат одна відносно іншої по осі ординат на 0,1 кДж/(кг·К).

Розрахунок розмірів областей кооперативних перегрупувань (ОКП) (cooperatively rearranging regions) при склуванні проводили за допомогою рівняння [8,9]:

$$v_{\text{кооп}} = k \cdot T_g^2 \cdot \Delta C_p^{-1} / (\rho \cdot (\Delta T_g / 2)^2), \quad (1)$$

де: k = 1,38·10^{-23} Дж/К – постійна Больцмана, T_g – температура склування, ΔC_p – стрибок теплоємності при склуванні, ρ – густина, ΔT_g – ширина температурного інтервалу склування.

Характеристичну довжину ζ кожної структурної складової (СС) областей кооперативних перегрупувань розраховували по формулі [5]:

$$\zeta = (3\, v_{\text{кооп}} / 4\pi)^{1/3}. \quad (2)$$

В таблиці наведені властивості досліджених НК. Зростання T_g зі збільшенням співвідношення АЕ пов'язане з підвищенням вмісту МФШ у НК. Зменшення температурного інтервалу склування ΔT_g свідчить, що склад МФШ відносно однорідний. При цьому сталі значення ΔT_g та ζ при $w \geq 0{,}3$ свідчать про те, що властивості МФШ залишаються сталими до w=5,0%. Зростання від'ємного відхилення стрибка

Таблиця

Властивості досліджених зразків

w,%	ρ, м³/кг	$T_{g\,поч}$, К	T_g, К	ΔT_g, К	ΔC_p,кДж/(кг·К)	$\upsilon_{кооп}$,нм³	ζ, нм
0	1050	328	343,4	30	0,40462	17,02	1,60
0,1%	1045	334	345.0	22	0,32812	39,59	2,11
0,3%	1050	338	346,5	17	0,33205	65,77	2,50
0,5%	1052	335	344,0	18	0,33000	58,07	2,40
1,0%	1055	336	344,0	16	0,32902	73,51	2,60
2,0%	1075	340	348,0	16	0,31190	69,17	2,55
5,0%	1151	344	350,0	16	0,30415	75,45	2,62

теплоємності ΔC_p з підвищенням співвідношення ПС/АЕ свідчить про збільшення вмісту МФШ у НК.

Для оцінки сумісності ПС та АЕ в температурному інтервалі T_1 = 270К до T_2 = 425К розраховували термодинамічні функції НК.

Ентальпію H визначали як:

$$H = \int_{T_1}^{T_2} C_p(T)dT,$$

ентропію S знаходили як: $S = H/T$, вільну енергію (або енергію Гіббса) розраховували наступним чином [11: $G = H - T \cdot S$.

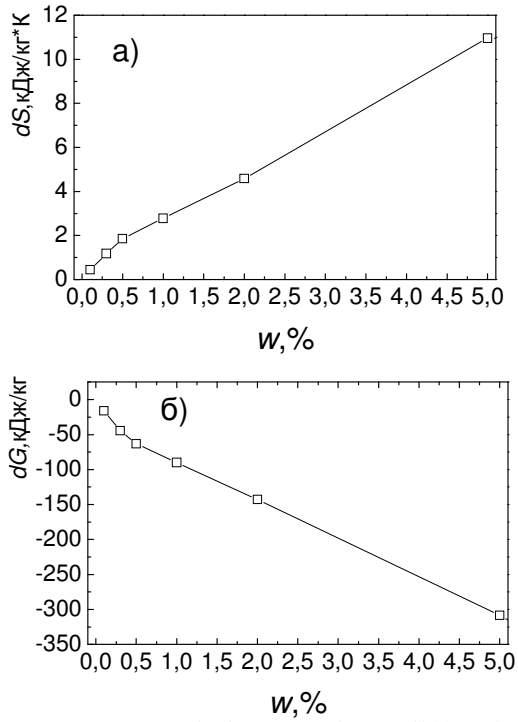


Рисунок 2. Концентраційні залежності ентропії (а) та вільної енергії Гіббса досліджених НК.

Як видно з рисунку 2а, абсолютні значення dS додатні. Це значить, що введення АЕ в ПС приводить до його розупорядкування, ймовірно, за рахунок виникнення міжфазового шару товщиною ζ поблизу поверхні частинок АЕ зі зниженою густиною. Зі збільшенням співвідношення ПС/АЕ в НК зростає питомий вміст МФШ, що виражається в лінійному підвищенні dS зі збільшенням w. Ці висновки повністю узгоджуються зі зробленими раніше.

З іншого боку, від'ємні величини dG свідчать про сумісність АЕ щодо ПС (рис. 2б). Лінійне підвищення dG з ростом w свідчить про зростання вмісту у НК сумісного щодо чистого ПС компонента (МФС), тобто, підвищення температури склування композитів.

Згідно моделі Адама-Гіббса, кожна структурна складова речовини розміром ζ може приймати деяку кількість конфігурацій. Конфігураційна ентропія макроскопічного зразка при переході до високоеластичного стану може бути розрахована як [6] :

$$S_c(T) = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta C_p(T)}{T} dT, \qquad (3)$$

де: $\Delta C_p\ (T_i\ ) = (C_{pe} - C_{pg})_{Ti}$ – різниця теплоємностей у високоеластичному (C_{pe}) та твердому склоподібному станах (C_{pg}) при кожній температурі T_i, [7].

Характеристичні часи релаксації перегрупувань при переході від твердого до рівноважного високоеластичного стану отримували з рівняння [8]:

$$\tau^{eq}(T) = \tau_0 \exp\left(\frac{B}{S_c(T)\cdot T}\right), \quad (4)$$

У рівнянні (4) τ_0 =1·10⁻¹⁴ сек – час, що відповідає швидкості розповсюдження фононів у полімерах [6,8], B=1000 кДж/кг – найбільш вірогідна величина для матеріалів подібної хімічної будови [9].

Залежність τ від $1/T$ описується нелінійною залежністю (рис. 3):

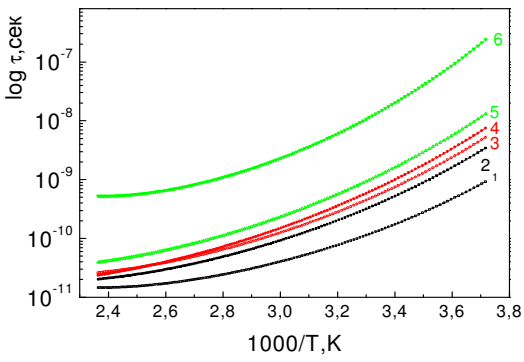


Рисунок 3. Температурна залежність характеристичних часів релаксації досліджених НК. 1 – ПС, 2 – ПС+0,3%АЕ, 3 – ПС+0,5% АЕ, 4 – ПС +1% АЕ, 5 – ПС+ 2% АЕ, 6 – ПС+5%АЕ.

Закономірної залежності τ від складу НК не виявлено, але зниження сегментальної рухливості у НК добре наочно відображено вищими значеннями часів релаксації НК відносно чистого ПС. На нашу думку, така загальмованість рухливості у МФС обумовлена взаємодією бічних груп ПС з силановими (Si–OH) та силоксановими (Si–O–Si) групами, що наявні на поверхні частинок АЕ

Таким чином, в результаті досліджень виявлено, що в присутності наночастинок АЕ підвищується температура склування ПС, зменшується стрибок теплоємності при склуванні НК, підвищується ентропія та характеристичні часи релаксації, зменшується вільна енергія Гіббса. Встановлено, що загальмованість процесів молекулярної рухливості обумовлена взаємодією бічних груп ПС з силановими та силоксановими групами, що наявні на поверхні частинок АЕ.

1. Пахаренко В. А. и др. Наполненные термопласты: Справочник / В. А. Пахаренко, В. Г. Зверлин, Е. М. Кириенко; Под общ. ред. акад. Ю. С. Липатова. – К.: Техніка, 1986. – 182 с.
2. В.В Корсканов, О.М. Жигір, І.Л.Карпова, В.Б. Долгошей, А.А. Усенко. Теплофізика нанокомпозитів на основі полістиролу ти аеросилу // Керамика: наука и жизнь. – 2013. (в друці).
3. Липатов Ю.С., Привалко В.П. Стеклование в наполненных полимерных системах // Высокомол. соединения. – 1972. Т. 14, №7. – С. 1843-1848.
4. Привалко В.П., Бесклубенко Ю.Д., Липатов Ю.С и др. Термодинамика наполненного полистирола // Высокомол. соединения. – 1977. Т. 19, №8. – С. 1994-2008.
5. Korus J., Beiner M., Busse K., Kahle S., Unger R., Donth E. Heat capacity spectroscopy at the glass transition in polymers Thermochimica Acta. – 1997. – Vol. 304-305, №3. – P. 99 -110.
6. Кайзер Дж. Статистическая термодинамика неравновесных процессов. М: Мир. – 1990. – 608 с.
7. Базаров И. П. Термодинамика. М.: Высшая школа, 1991. – 376 с.
8. Adam G. and Gibbs J.H. On the Temperature Dependence of Cooperative Relaxation Properties in Glass Forming Liquids // J. Phem. Phys.– 1965. – Vol. 43, №1. –139-146.

POLYURETHANE/POLY(2-HYDROXYETHYL METHACRYLATE) SEMI-INTERPENETRATING POLYMER NETWORKS MATRIX AND NANOFILLER DENSIL COMPOSITES FOR BIOMEDICAL APPLICATION

L.V. Karabanova[1], Yu.P. Gomza[1], S.D. Nesin[1], O.M. Bondaruk[1], E.F. Voronin[2], L.V. Nosach[2]

[1]Institute of Macromolecular Chemistry of NAS of Ukraine
Kharkov Road 48, Kiev 02660, Ukraine
lyudmyla_karaban@ukr.net
[2]Chuiko Institute of Surface Chemistry, NAS of Ukraine
17 General Naumov Str., Kyiv 03164, Ukraine

The nanocomposites based on PU/PHEMA polymer matrix and nanofiller densil with particle size of 20-27 nm and with amount of 1-15 wt.% were created.The thermodynamic miscibility, structure peculiarities and physico-mechanical properties have been investigated. Good dispertion (distribution) of densil in the matrix as well as essential increasing of Young modulus of nanocomposites in the range of 1%-5% of filling were detected.The thermodynamic affinity of polymer matrix's components to the nanofiller have shown for nanocomposites with 17/83 PHEMA/PU polymer matrix.

For the nanocomposites preparation the individual polymers as a polymer matrix are usually use. The significant interest for this purpose could be the multicomponent polymer matrix, obtained on the basis of interpenetrating polymer network (IPN) [1, 2]. The existence of multiple levels of heterogeneity in the polymer matrix gives the additional opportunities for regulation of nanocomposite's properties. The introduction of filler leads to the change in the concentration of the polymer components in the volume and near the surface of nanoparticle, as well as to the changes in the mobility of macromolecules on the border with the surface that alters the speed of microphase separation during the process of interpenetrating polymer networks formation and leads to the formation of materials with significantly altered complex of properties. Investigation of interfacial interactions in such systems is one of the most important tasks because the for-mation of polymer-filler contacts is critical, and it determines the properties of created nanocomposites [1,2].

The nanocomposites were created using the multicomponent polymer matrix which was the semi-interpenetrating polymer networks (semi-IPNs) based on polyurethane (PU) and poly(2-hydroxyethyl methacrylate) (PHEMA). The semi-IPNs were synthesized by sequential method, the nanofiller densil with particle size of 20-27 nm was used for the nanocomposites preparation. The nanofiller with amount of 1-15 wt.% was introduced into the systems during the process of PU synthesis. The thermodynamic miscibility, structure peculiarities and physico-mechanical properties have been investigated.

Based on the experimental dates of vapour solvent sorption by the nanocomposites samples (Fig.1) the thermodynamic affinity of matrix's polymer components to the nanofiller was evaluated. As could be seen (Fig.1) the unfilled semi-IPN with 17% of PHEMA has a maximum sorption capacity (curve1). With the introduction of densyl the sorption capacity of nanocomposites decreases (Fig.1, curves2,3,4). On a qualita-tive level this indicates that the formation of densely-packed boundary layers of polymers on the surface of nanofiller in the nanocomposites occurs. With increasing the amount of nanofiller the nonmonotonic decrease in sorption capacity took place: vapor sorption isotherm of methylene chloride for nanocomposite with 10% densyl is lower compared with isotherm for the nanocomposite containing 15% densyl. This could indicate that the aggregation of particles in the nanocomposites with densyl content 15% occured and the relative reduction of the effective surface of the filler, which formed the boundary layers of polymer matrix happend.

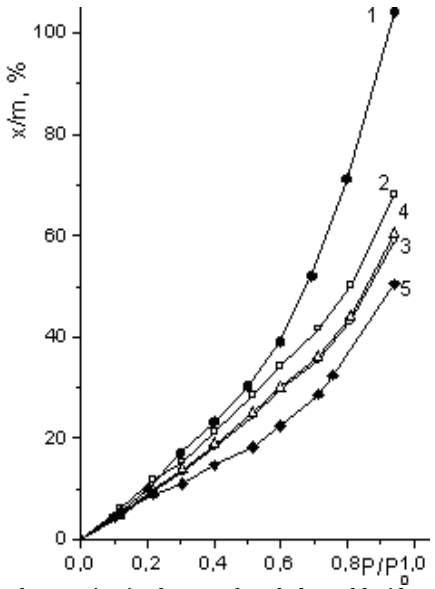


Figure 1. The sorption isotherms of methylene chloride vapour at 20 °C by semi-IPN with PHEMA/PU =17/83 (1), by nanocomposites with matrix PHEMA/PU=17/83, contained 3 % (2), 10 % (3), 15% (4) of nanofiller densil, by native densil (5).

Based on the experimental data shown in Fig.1 the quantitative accounts of the thermodynamic affinity of matrix's polymer components to the nanofiller was done and was shown that the free energy of interaction of polymer components and the nanofiller particles depends on the composition of the polymer matrix. For the nanocomposites, where the matrix was semi-IPN with 17% of PHEMA and 83 % of PU, it was negative in the all range of nanofiller content, indicating the thermodynamic compatibility between matrix and densyl. When the amount of PHEMA in the matrix encreases to 37% the thermodynamic compatibility varies with the content of nanofiller.

The structural characteristics of the nanocomposites were obtained by small-angle X-ray scattering [3]. It was shown that the native polymer matrix has two hierarchical levels of heterogeneity. The first one is the concentration fluctuations with size of 7,5 - 12,5 Å, and the second level of heterogeneity characterized by the release of microinclusions almost pure polyurethane and PHEMA domains. The introduction even a minimal amount (1 wt%) of nanofiller fundamentally changes the nature of the scattered intensity (Fig.2). The diffraction maximum (polyurethane) almost completely disappears and also a maximum of IPN, located at wave vector value $q^* = 0.25$ disappears. Further increase of the filler content leads to a kind of scattering curve characteristic of the native nanofiller. It was shown that in the case of polyurethane matrix, nanofiller at its minimum content (1%) is uniformly distributed in the bulk material, while increasing content of densil leads to aggregation of nanofiller in the form of mass-fractal structures. Entering the second polymer component (PHEMA) into the matrix leads to an increase in the threshold of a uniform distribution of filler in the case of semi-IPNs with PHEMA content 17% from 1% to 3%, and in the case of semi-IPNs with PHEMA content 37% - from 1% to 5%.

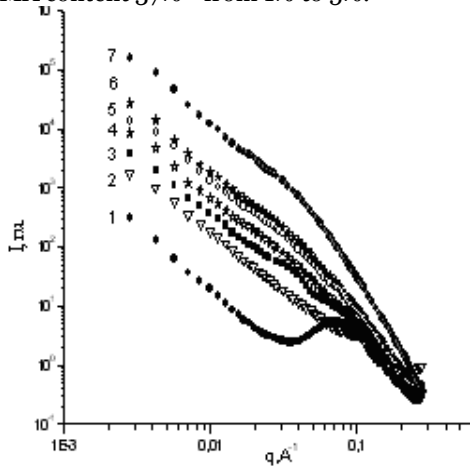


Figure 2. Scattering intensity I(q). q^2 versus scattering vector q curves for PU (1), for nanocomposites based on PU with densil content 1% (2), 3% (3), 5% (4), 10% (5), 15% (6), for native densil (7).

Raising the threshold of homogenization is the result of reorganization of filled polyurethane during the process of the nanocomposites formation based on multicomponent polymer matrix. When the swelling of filled polyurethane in the monomer HEMA during the formation of nanocomposites occurs, the destruction of loose aggregates of nanofiller is possible. The result is the improving of uniform distribution of nanoparticles, which is fixing by photopolymerization of the second component.

The physico-mechanical properties of the nanocomposites were investigated using Series IX Automated Instron Materials Testing System. The samples were cut into dumb-bell shapes and alongated at a continuous strain rate of 25 mm/min. It was shown that Stress at break and Young's modulus of nanocomposites significantly exceed the parameters of the matrix, nonmonotonously change with the content of nanofiller. In Fig.3 the results of testing for semi-IPN based on PU and PHEMA, and for the nanocomposites, contained nanofiller densyl are presented.

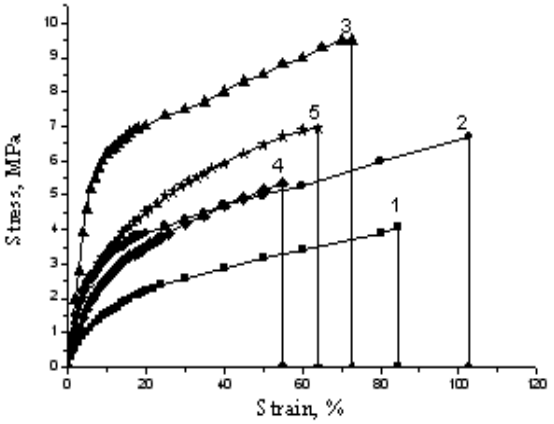
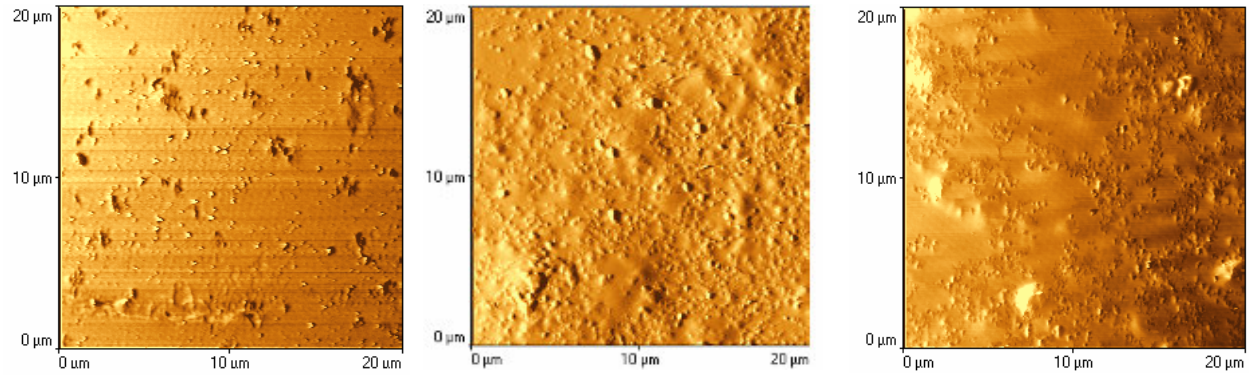


Figure 3. the Stress-Strain curves for semi-IPN with PHEMA/PU =17/83 (1), for nanocomposites with matrix PHEMA/PU =17/83, contained 3% (2), 5% (3), 10% (4), 15% (5) of densil.

It could be seen that the introduction of densyl into the polymer matrix leads to significant increase of physical and mechanical parameters of the nanocomposites in compare with the matrix. But the growth of physical and mechanical properties is nonmonotonous with amount of nanofiller. For 3% densyl in the polymer matrix (curve 2) the growth of stress at break and elongation at break of nanocomposite compared with the matrix (curve 1) is observed. With increase of the filler content up to 5% (curve 3) the nanocomposite shows a sharp increase in stress at break, but the elongation at break is reduced relative to the matrix. This sample shows the maximum value of Young's modulus. With increase of filler content up to 10 and 15% relative reduction of stress at break and elongation at break of nanocomposite is observed (curves 4,5). The latter could indicate a uniform distribution of nanofiller particles densyl in the nanocomposites containing 3-5%, but the formation of aggregates of



a b c

Figure 4. The Atomic Force Microscopy images of nanocomposites with matrix PHEMA/PU =17/83, contained 1% (a), 5% (b), 15% (c), of nanofiller densil.

nanofiller particles with increasing its content up to 10-15%.

The investigation of nanocomposites by Atomic Force Microscopy has confirmed the results obtained by SAXS and by Instron testing. As could be seen from Figure 4, for composite contained 1 % (a) and 5% (b) of densil the uniform distribution of nanofiller particles is observe. With increasing content of nanofiller up to 15% (c) the agglomeration of particles indicated.

The nanocomposites based on polyurethane and poly(2-hydroxyethyl methacrylate) semi-IPN and nanofiller densil were created as depo for antiseptics, aminoacids, bioboosters. The method of such nanocomposites creation will allow to get materiales with deposites antiseptics, aminoacids, bioboosters for future biomedical applications.

Acknowledgement 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, pp 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, pp 1696-1712, 2008.
3. Ю.С.Липатов, В.В.Шилов, Ю.П. Гомза, Н.Е.Кругляк, Рентгенографические методы изучения полимерных систем.- Киев: Наукова думка, 1982.- 296 с.

СИНТЕЗ НОВИХ ПОЛІУРЕТАНСЕЧОВИН З ДЕКАМЕТОКСИНОМ, ЩО МІСТЯТЬ ФРАГМЕНТИ КОПОЛІМЕРУ N-ВІНІЛПІРОЛІДОНУ З ВІНІЛОВИМ СПИРТОМ

О.С. Карпенко, Р.А. Рожнова, Н.А. Галатенко, Т.О. Кісельова

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

Створено нові поліуретансечовини з лікарською речовиною – декаметоксином, що містять фрагменти кополімеру N-вінілпіролідону з вініловим спиртом, які в перспективі можуть бути використанні як полімерні матеріали для лікування ран та опіків. Дослідження методом ІЧ-спектроскопії показали, що декаметоксин іммобілізований на полімерній матриці за допомогою фізичних зв'язків.

Сучасний етап розвитку медицини характеризується інтенсивними пошуками нових полімерних матеріалів для відновлення і забезпечення нормальної життєдіяльності організму, зокрема для лікування ран та опіків. Медична практика потребує нових полімерних лікарських форм у вигляді плівкових матеріалів. Полімерні лікарські плівки є альтернативою до таких лікарських засобів як мазі, пасти, гелі. В основі технології отримання полімерних лікувальних плівок лежить синтез полімерної основи та введення до її складу різних активнодіючих речовин, враховуючи фізико-хімічні, механічні, фармакологічні, терапевтичні та інші властивості компонентів. Відомо, що поліуретансечовини (ПУС), синтезовані з використанням як подовжувачів макроланцюгів діамінів (ДА), мають покращені експлуатаційні характеристики та високу біосумісність, що уможливлює подальше використання цих матеріалів для медицини [1]. Оскільки полімерні плівкові матеріали медичного призначення функціонують в контакті з водним середовищем організму, тому для виходу лікарської речовини (ЛР) важливою характеристикою полімерної матриці є гідрофільність. Тому доцільним є введення до структури ПУС гідрофільних ланцюгів кополімеру N-вінілпіролідону з вініловим спиртом (ВП-ВС), який широко використовується в медицині [2-3]. Для створення нового полімерного матеріалу з лікарською дією нашу увагу привернув вітчизняний препарат декаметоксин (ДК), що належить до групи бісчетвертинних амонієвих сполук та виявляє антисептичну дію.

Метою роботи було створення нових поліуретансечовин з лікарською речовиною – декаметоксином, що містять фрагменти кополімеру N-вінілпіролідону з вініловим спиртом, які в перспективі можуть бути використанні як полімерні матеріали для лікування ран та опіків.

Поліоксипропіленгліколь (ПОПГ) („Rokopol" Польща) ММ 1052 сушили при залишковому тиску 1-3 мм рт. ст. за температури (80±5)°С в потоці сухого аргону протягом 8 год. безпосередньо перед синтезом. Вміст вологи за Фішером не перевищував 0,01-0,02 %. 2,4;2,6-толуїлендіізоціанат (ТДІ, 80/20) (BAYER) очищали перегонкою в вакуумі (Т = 78-80°С/ 3 мм рт.ст., n_D^{20} = 1,5678). Використовували свіжоперегнаним. 1,6-гексаметилендіамін (ГМДА) (Fluka, 99,9 %) застосовували без додаткового очищення. N,N'-диметилацетамід (ДМАА) (Merck, 99,7 %) застосовували без додаткового очищення. Кополімер N-вінілпіролідону з вініацетатом (ВС-ВА) (Aldrich) ММ 50000 застосовували без додаткового очищення. Лікарська речовина: декаметоксин (ДК) (фарм., вітчизняного виробництва) – 1,10-Декаметилен-бис(N,N-диметил-ментокси-карбонилметил) аммония дихлорид застосовували без додаткового очищення.

Мономерного вінілового спирту немає у вільному стані, оскільки він легко перетворюється в ацетальдегід. Тому для синтезу ПУС був обраний кополімер ВП-ВА, який був підданий лужному алкоголізу (схема 1). Омилення ацетатних груп кополімеру ВП-ВА проводили з використанням мінімальної кількісті КОН. В даному випадку КОН виступає як лужний каталізатор [4].

Кількість гідроксильних груп визначали за методикою [5], що заснована на взаємодії гідроксилвмісної сполуки з оцтовим ангідридом в присутності піридину.

В подальшій роботі ми використовували кополімер ВП-ВА-ВС (% ОН=6,3). Відомо [6], що при неповному омиленні кополімер ВП-ВА-ВС також називають полівініловим спиртом. Тому, синтезований потрійний кополімер ВП-ВА-ВС у подальшому буде мати абревіатуру кополімер ВП-ВС.

Отримували нові поліуретансечовини у чотири стадії, на першій з яких синтезували макродіізоціанат (МДІ) на основі поліоксипропіленгліколю з ММ 1052 та 2,4;2,6-толуїлендіізоціанату (ТДІ 80/20) за мольного співвідношення компонентів 1:2. На другій стадії проводили реакцію поліприєднання між синтезованим МДІ та 1,6-гексаметилендіаміном як подовжувачем полімерного ланцюга. Хід реакції

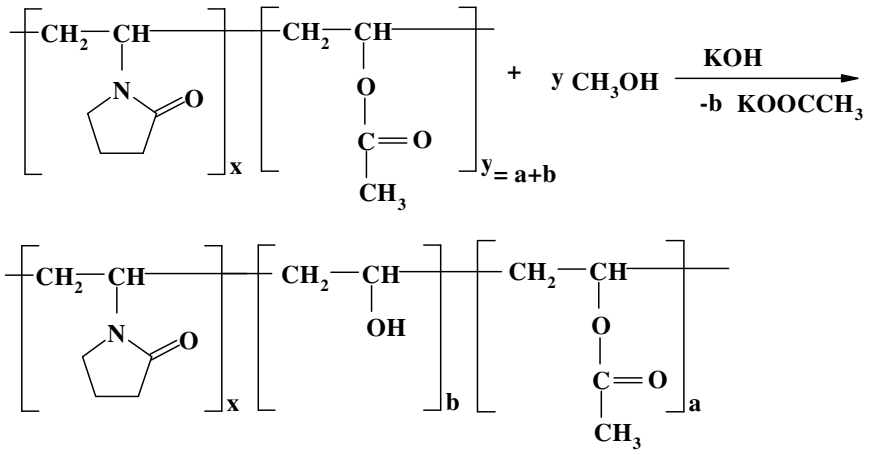


Схема 1.

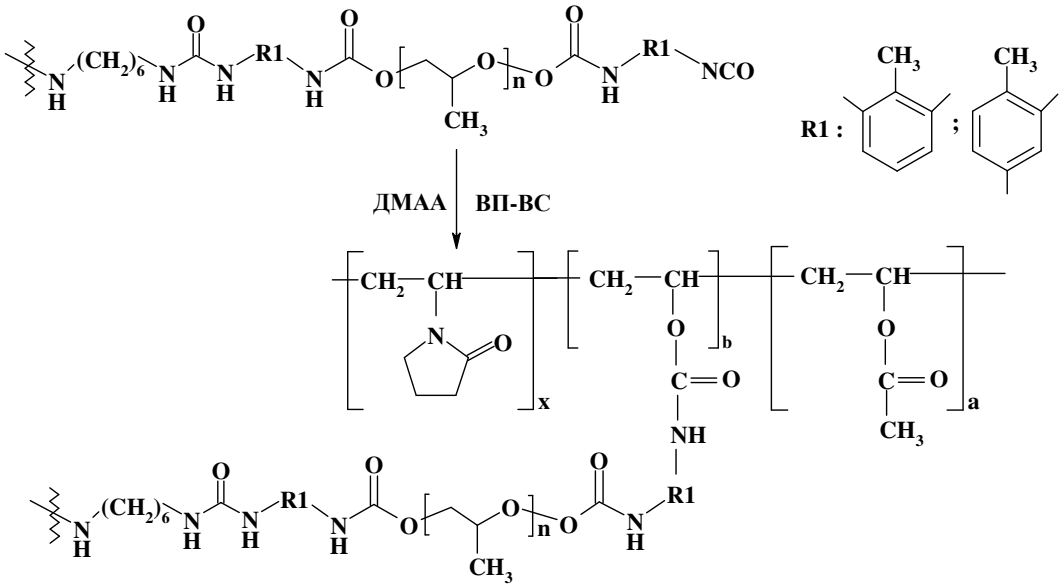


Схема 2.

контролювали методом ІЧ-спектроскопії за визначенням вмісту вільних NCO-груп – до досягнення 50 % конверсії. Реакція відбувалась у середовищі ДМАА. На третій стадії проводили реакцію поліприєднання між синтезованим полімером та кополімером ВП-ВС (схема 2). Хід реакції контролювали методом ІЧ-спектроскопії за визначенням вмісту вільних NCO-груп – до досягнення їхньої повної конверсії. На четвертій стадії вводили як наповнювач декаметоксин в кількості 1, 3 та 5 % (мас.). Отримані полімерні матеріали виливали на тефлонові підкладинки і сушили 5±2 діб у сушильній шафі за температури (70±5)°С.

Дослідження методом ІЧ-спектроскопії показали, що декаметоксин іммобілізований на полімерній матриці за допомогою фізичних зв'язків. Були проведені фізико-хімічні дослідження нових плівкових матеріалів. Встановлено, що введення до поліуретансечовин декаметоксину незначно погіршує міцністні характеристики полімерів.

1. Su T. Fluorinated siloxane-containing waterborne polyurethaneureas with excellent hemocompatibility, waterproof and mechanical properties / T. Su, G. Wang, S. Wang [et al.] // Polymer Journal. – 2010. – Vol. 46, № 3. – P. 472–483.
2. Кирш Ю.Э. Поли-N-винилпирролидон и другие поли-N-виниламиды: Синтез и физико-химические свойства. – М.:Наука, 1998. – 252 с.
3. Суберляк О.В., Кошкуль Ю.М., Мельник Ю.Я. Модифікація поліаміду полівінілпіролідоном і біологічно сумісні матеріали для імплантації // Вопр. химии и хим. Технологи.-2002.-№6.-С.100-104.
4. Мазур Л.М. Синтез і дослідження нових поліуретанів, створення композицій на їх основі як носіїв лікарських речовин: Дис... канд. хім. наук. – К., 2007. – 154 с.
5. Кастерина Т.Н., Калинина Л.С. Химические методы исследования синтетических смол и пластических масс. – М.: Госхимиздат, 1963.-284 с.
6. Николаев А.Ф., Ржехина Е.К. Вода в поливиниловом спирте // Пластические массы.-2001.-№10.-С. 10-17.

ВОДОПОГЛИНАННЯ НАНОКОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ ЕПОКСИДНОГО ПОЛІМЕРУ І КАРБОНАНОТРУБОК

І.Л. Карпова, В.В. Корсканов

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
Харківське шосе 48, 02160, Київ, Україна
karpova_il@mail.ru

Досліджено водопоглинання нанокомпозитів на основі епоксидного полімеру та багатошарових карбонанотрубок (БКНТ). Визначено, що найнижча швидкість поглинання вологи, коефіцієнта дифузії молекул води та поруватості НК при вмісті БКНТ w=0,1%.

Для вивчення мікропоруватості нанокомпозитів (НК) на основі епоксидного полімеру (ЕП) і багатошарових карбонанотрубок (БКНТ) вимірювали їх густину методом гідростатичного зважування в еталонному ізооктані та застосували метод ізотермічного водопоглинання дистильованої води.

Відхилення експериментальних значень густини НК від адитивних (рис. 1) та зменшення теплопровідності при масовому вмісті $w \geq 0{,}4\%$ дало змогу зробити висновок про їх мікропоруватість [1].

Для дослідження водопоглинання використовували зразки у вигляді дисків однакового діаметру 15мм (площа поперечного перетину $1{,}767 \cdot 10^{-4}$ м²) і товщиною 1,5 ÷ 1,6 мм. Середня маса зразків (залежно від густини) становила 0,284 ± 0,004 г при похибці зважування $0{,}5 \cdot 10^{-4}$ г. Вимірювання маси проводили при однаковій температурі 298К.

Вимірювання проводили до повного припинення зміни маси всіх зразків серії від часу витримки у воді, що відповідало 174240 хвинам (або 287,3 годин, або 121 добу).

Експериментальні значення водопоглинання всіх зразків подібні (рис. 2а). Після початкового збільшення маси відбувається поступове насичення водою досліджених зразків. Причому загальна кількість поглинутої вологи зі зміною співвідношення компонентів у НК не є закономірною і максимальна у зразку ЕП+1,0%БКНТ. Водопоглинання на початковій стадії процесі в усіх зразках відповідає дифузійному механізму сорбції ($w_{диф}$) і лінійно збільшується від $t^{1/2}$ до часу 144000 хвилин (або 2400 годин, або 100 діб) (рис.2 б), що в середньому складає 99,1% від всієї поглинутої вологи. Це значить, що майже весь процес водопоглинання проходить по дифузійному механізму. Кути нахилу залежності водопоглинання від $t^{1/2}$ $\delta = (d(m-m_o)/m_o)/dt^{1/2}$, які формально відображають швидкість поглинання води, наведені у таблиці 2.

Надалі відбувається зменшення інтенсивності поглинання вологи. Формально експериментальні дані цілком підпорядковуються двостадійній моделі сорбції, яка припускає швидке насичення вологою наявних у зразку пор на початковій стації процесу сорбції та проникнення молекул води у дефекти неперервної матриці на кінцевій стадії [2].

Загальна кількість поглинутої вологи різко зменшується при досягненні масового вмісту БКНТ 0,1%. При подальшому збільшенні вмісту нанонаповнювача водопоглинання поступово збільшується і є максимальним для зразка ЕП+1,0%БКНТ (рисунок 2 в). Це значить що зразок ЕП+0,1%БКНТ є найменш дефектним з усієї серії досліджених НК імовірно за рахунок найбільш щільної упаковки НК при цьому співвідношенні компонентів.

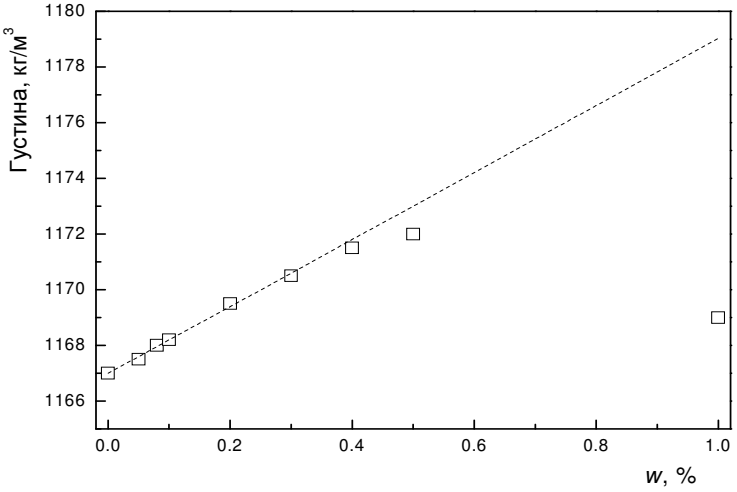


Рисунок 1. Концентраційна залежність густини НК.

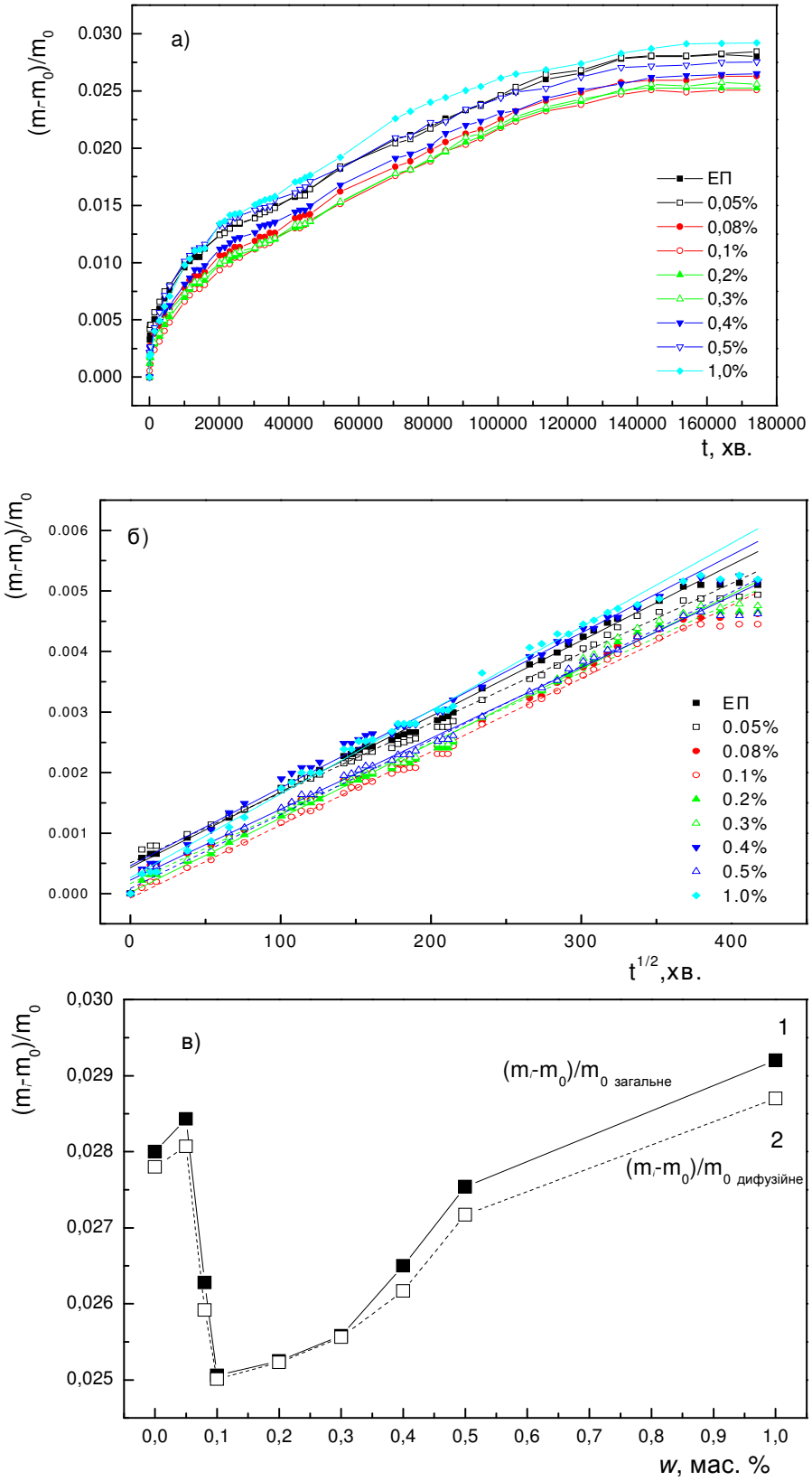


Рисунок 2. Експериментальні значення залежності відносного водопоглинання від часу (а), залежність відносного водопоглинання від $t^{1/2}$ (б), залежність водопоглинання від складу (в).

Коефіцієнт дифузії D (таблиця) визначали із стандартного співвідношення [2,3]:

$$w_t / w_{диф} = 4(Dt / \pi d^2)^{1/2},$$

де: w_t – кількість поглинутої вологи в момент часу t.

Згідно літературним даним, поруватість μ визначали за наступною формулою (приймалося, що густина дистильованої води дорівнює 1000 кг/м^3) [4]:

$$\mu = \frac{m - m_0}{m_0 \cdot S \cdot h} \cdot 100\%,$$

де μ – відносна поруватість, m, m_o – маса зразка, що набух та маса вихідного сухого зразка, відповідно, S, h – площа зразків (для всієї серії S = 1,767 10^3 м^2) та його товщина, відповідно. Залежність поруватості μ від складу НК теж наведено в таблиці.

Таблиця

Параметри водопоглинання досліджених зразків

№ з.п.	Зразок	$10^5\,\delta$, 1/сек	$10^{13}\,D$, м^2/сек	μ, %
1	ЕП	1.251	1.368	10.41
2	ЕП+0,05%БКНТ	1.154	1.945	10.16
3	ЕП+0,08%БКНТ	1.161	1.006	9.40
4	ЕП+0,1%БКНТ	1.121	0.534	9.20
5	ЕП+0,2%БКНТ	1.230	0.723	8.92
6	ЕП+0,3%БКНТ	1.241	0.898	8.92
7	ЕП+0,4%БКНТ	1.282	1.034	9.30
8	ЕП+0,5%БКНТ	1.291	1.166	9.98
9	ЕП+1,0%БКНТ	1.380	2.757	10.48

Із таблиці видно, що відносна швидкість поглинання води δ та коефіцієнт дифузії D при збільшенні вмісту БКНТ спочатку незакономірно збільшуються і, походячи через мінімум при w = 0.1% проявляють тенденцію до поступового підвищення. Причому їх абсолютні значення найвищі при максимальному вмісті БКНТ. Разом із цим поруватість μ найнижча при w = 0,1 ÷ 0,3% і також є максимальною для зразка ЕП+1,0%БКНТ.

Таким чином дослідження водопоглинання НК підтвердили зроблені раніше висновки про їх поруватість при максимальних вмістах БКНТ. Найнижчі значення швидкості поглинання вологи, коефіцієнта дифузії молекул води та поруватості НК при вмісті БКНТ w=0,1% добре корелюють з проведеними раніше дослідженнями [1].

1. *Корсанов В.В., Мамуня Є.П., Карпова І.Л. та ін.* Тепло- та електропровідність нанонаповненого епоксидного полімеру // Полімерний журнал.– 2011–Т. 33, №2. – С. 107-110.
2. *Masaro L, Zhu X.* Physical models of diffusion for polymer solutions, gels and solids // Progress in Polymer Science. – 1999. – Vol. 24, № 5. – P. 731-775.
3. *Friedrich K., Fakirov S., Zhang Z.* Polymer composites: from nano-to-macro-scale// Springer Science.– 2005. – 375 p.
4. *C. Tang, Q. Zhang, K. Wang, Q. Fu, C. Zhang* Water transport behavior of chitosan porous membranes containing multi-walled carbon nanotubes (MWNTs)// Journal of Membrane Science. – 2009. Vol. 337. – P. 240-247.

СИНТЕЗ ПОЛИАЗОМЕТИНОВОГО ЭФИРА С АРОМАТИЧЕСКИМИ ПЕРФТОРИРОВАННЫМИ И АЛИФАТИЧЕСКИМИ ФРАГМЕНТАМИ В ОСНОВНОЙ ЦЕПИ

Я.Л. Кобзарь, И.М. Ткаченко, О.В. Шекера, В.В. Шевченко

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
Харківське шосе, 48, 02160, Київ, Україна
yaroslav_kobzar@mail.ru

Взаимодействием ароматического диамина, содержащего фрагмент тетрафторбензола, с 3-гидроксибензальдегидом синтезирован азометинсодержащий бисфенол. Поликонденсацией синтезированного мономера с 1,5-дибромпентаном получен фторированный в ядро полиазометиновый эфир с алифатическими фрагментами в основной цепи. Синтезированный полимер хорошо растворим в большинстве органических растворителей, и характеризуется пленкообразующей способностью. Строение полученных бисфенола и полимера на его основе доказано с помощью методов ИК-Фурье и ^{1}H ЯМР спектроскопии.

Введение в состав полимеров азометиновых фрагментов позволяет придать им электрооптические, люминесцентные свойства, а также способность к комплексообразованию с ионами различных металлов [1].

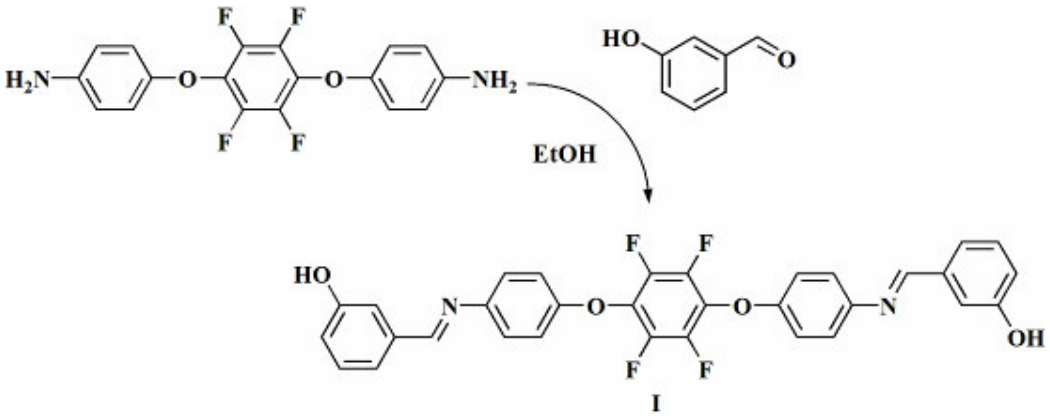
Известно, что полиазометины (ПАМ), полученные традиционным способом, а именно поликонденсацией диаминов с диальдегидами, обладают низкими молекулярными массами и недостаточной растворимостью, что затрудняет их практическое применение. Для преодоления таких недостатков в литературе существует подход, который заключается в получении ПАМ за счет мономеров, содержащих в своем составе азометиновые группы [2].

Введение в ПАМ алифатических фрагментов открывает возможность придавать им жидкокристаллические свойства. Помимо этого, алифатические фрагменты позволяют дополнительно регулировать растворимость ПАМ и их жидкокристаллические свойства. Так как известно, что рост числа метиленовых групп алифатических фрагментов приводит к повышению растворимости и понижению температур фазовых переходов [3].

Наличие фторированных в ядро фрагментов приводит к росту термостабильности полимеров, понижению значений их диэлектрической проницаемости, коэффициента преломления, а также оптических потерь [4]. Однако попытки получить ПАМ, которые содержат перфторароматические фрагменты, на основе фторированных в ядро диальдегидов [5] или диаминов [6] (традиционный способ), как и ожидалось, привели к практически нерастворимым полимерам. Данные о фторированных в ядро ПАМ, полученных с применением азометинсодержащих мономеров в литературе отсутствуют.

Целью данной работы является разработка способов синтеза фторированного в ядро азометинсодержащего бисфенола и получение на его основе полиазометинового эфира (ПАМЭ) с алифатическими фрагментами в основной цепи.

Для достижения поставленной цели разработан способ синтеза азометинсодержащего бисфенола I с фрагментом тетрафторбензола (ТФБ) согласно схеме 1. Такой мономер помимо азометиновых групп и фрагмента ТФБ, содержит и две эфирные связи.



I

Схема 1. Синтез азометинсодержащего бисфенола I.

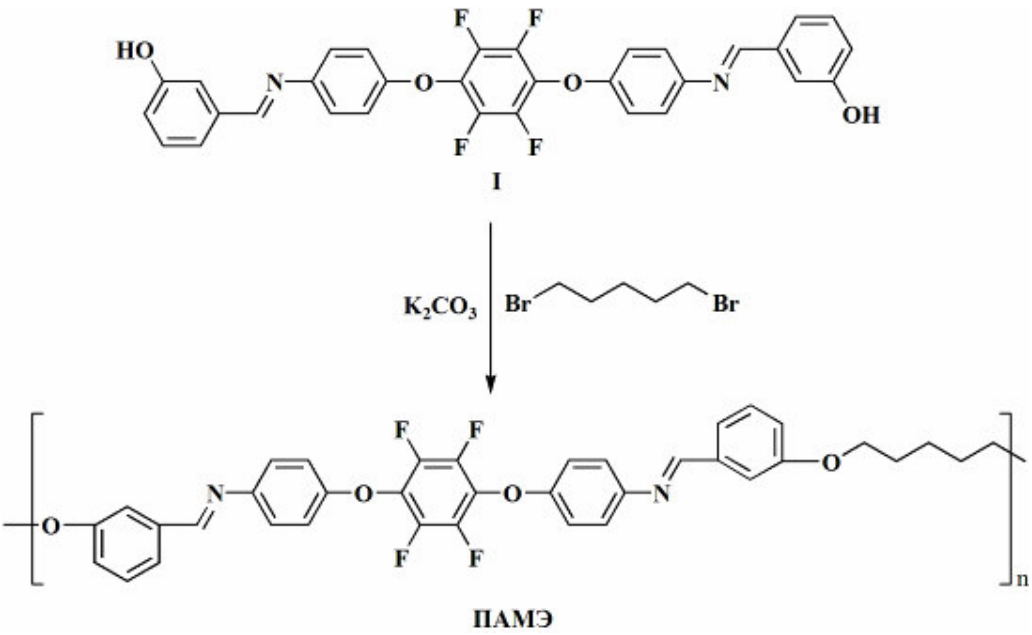


Схема 2. Синтез ПАМЭ.

Бисфенол I получен в виде белого порошка, который растворим в большинстве органических растворителей. Его структура доказана с помощью методов ИК-Фурье и ^{1}H ЯМР спектроскопии.

Взаимодействием азометинсодержащего бисфенола I с 1,5-дибромпентаном (схема 2) получен ПАМЭ с чередующимися вдоль цепи азометиновыми группами, фрагментами ТФБ и алифатическими блоками 1,5-пентана. Синтез ПАМЭ проводили в среде диметилсульфоксида (ДМСО) при 100 °С в течение 18 ч с концентрацией мономеров в реакционной среде 10%. Для синтезированного ПАМЭ характеристическая вязкость составляет 0,14 дл/г при 30 °С в диметилацетамиде (ДМАА). Дальнейшее изменение температуры и продолжительности реакции, концентрации мономеров, а так же замена растворителя на ДМАА не приводит к повышению вязкости ПАМЭ.

В ИК спектре ПАМЭ (рис. 1) присутствует полоса поглощения при 1618 см$^{-1}$, отвечающая азометиновой -CH=N- группе. Полосы поглощения в области 2863 – 2960 см$^{-1}$ свидетельствуют о присутствии CH_2 групп в составе полимера. Валентные колебания групп C–F полученных полимеров проявляются в области 991 см$^{-1}$. Отсутствие интенсивной широкой полосы в ИК-спектре полученного полимера в области 3600 – 3100 см$^{-1}$, характерной для гидроксильных групп бисфенола I, указывает на вступление этих групп в реакцию поликонденсации.

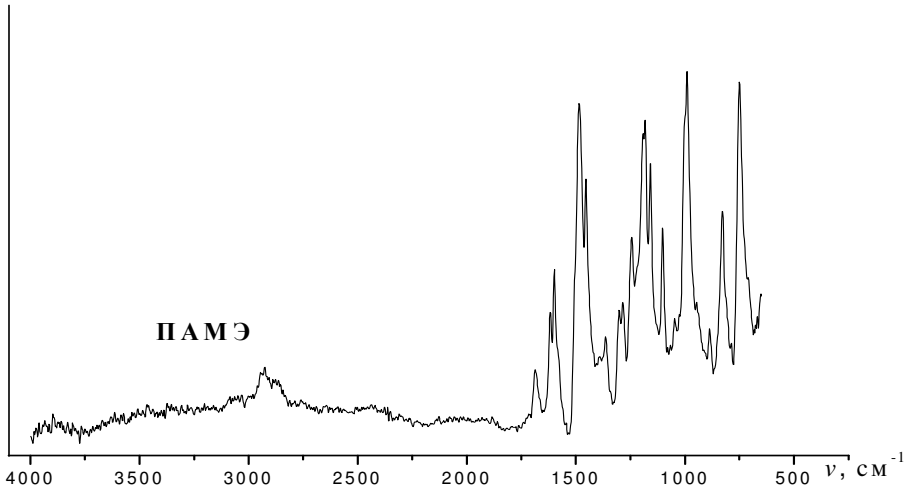


Рисунок 1. ИК-спектр ПАМЭ.

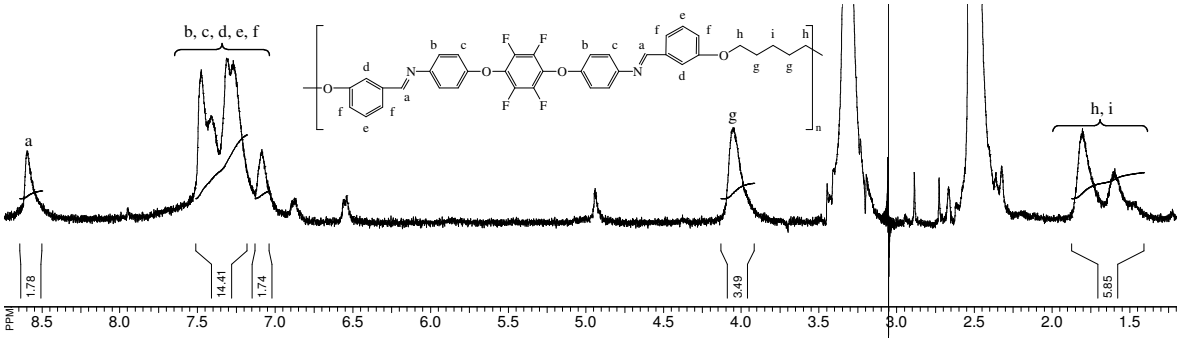


Рисунок 2. ^{1}H ЯМР-спектр ПАМЭ.

В спектре ^{1}H ЯМР ПАМЭ содержится синглет при 8.59 м.д. характерный для протонов (a) -CH=N- группы (рис. 2). Отсутствие в ^{1}H ЯМР-спектрах синтезированного полимера синглета в слабом поле (рис. 2), характерного для гидроксильных групп исходного бисфенола, подтверждают данные ИК-спектроскопии о вступлении в реакцию этих групп. Ароматические протоны (b, c, d, e, f) находятся практически в одной области и лишь немного смещены относительно друг друга, образуя при этом мультиплет в области 7.47 – 7.08 м.д. В сильной области спектра наблюдаются химические сдвиги протонов при 4.04 (g), 1.81 (h) и 1.60 (i) м.д. характерные для CH_2-групп остатка 1,5-дибромпентана.

Синтезированный ПАМЭ растворим в диметилформамиде (ДМФА), ДМАА, ДМСО, хлороформе, дихлорметане. Известно, что ПАМ в основном представляют собой порошки, которые характеризуются слабыми пленкообразующими способностями. Введение ПАМЭ гибких эфирных связей и алифатического фрагмента позволило придать ему способность к пленкообразованию. Так, прочность на разрыв пленки синтезированного ПАМЭ составила 2,7 МПа, а относительное удлинение равно 3 %. Сравнить механические параметры ПАМЭ с описанными в литературе ПАМ, содержащих алифатические фрагменты, не удалось, так как они не приводятся [3].

Таким образом, разработан способ синтеза фторированного в ядро ПАМЭ, который содержит в своем составе азометиновые группы, фрагменты ТФБ и алифатические блоки. Показано, что ПАМЭ хорошо растворим в большинстве органических растворителей и обладает пленкообразующей способностью, что открывает возможность получения на его основе термостабильных полимерных материалов с оптическими, электрооптическими и жидкокристаллическими свойствами.

1. Grigoras M., Catanescu C.O. Imine oligomers and polymers // Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews. – 2004. – 44, No 2. – P. 131–173.
2. Gul A., Akhter Z., Bhatti A., Siddiq M., Khan A., Siddiqe H. M., Janjua N. K., Shaheen A., Sarfraz S., Mirza B. Synthesis, physicochemical studies and potential applications of high-molecular-weight ferrocene-based poly (azomethine) ester and its soluble terpolymers //Journal of Organometallic Chemistry. – 2012. – 719. – P. 41–53.
3. Hussein M.A., Abdel-Rahman M.A., Asiri A.M., Alamry K.A., Aly K.I. Review on: liquid crystalline polyazomethines polymers. Basics, syntheses and characterization // Designed Monomers and Polymers. – 2012. – 15, No 5. – P. 431–463.
4. Maier G. Low dielectric constant polymers for microelectronics // Progress in Polymer Science. – 2001. – 26, No 1. – P. 3–65.
5. Krebs F.C., Jorgensen M. The effect of fluorination in semiconducting polymers of the polyphenyleneimine type // Synthetic Metals. – 2004. – 142, No 1. – P. 181–185.
6. Grimm B., Krüger R.P., Schrader S., Prescher D. Molecular structure investigations on fluorine containing polyazomethines by means of the MALDI–TOF–MS technique // Journal of Fluorine Chemistry. – 2002. – 113, No 1. – P. 85–91.

АДСОРБЦІЯ МЕТИЛОРАНЖУ НА ПОХІДНИХ ХІТОЗАНУ ТА ПЕКТИНУ

С.М. Кобилінський, С.В. Рябов

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

Досліджено адсорбцію метилоранжу (МО) з водних розчинів на хітозані, N-малеоїлхітозані з різним ступенем заміщення, пектині модифікованому поліетиленіміном різної молекулярної маси (М = 25000 та 600-1000·10³), металовмісних полімерних системах (Пектин-ПЕІ-М, М = Cu^{2+}, Zn^{2+}, Co^{2+}, Fe^{3+}). Сорбцію вивчали в залежності від концентрації метилоранжу (25 до 1265 мг/г), маси сорбенту та часу. Найкращі результати одержано для залізовмісних сорбентів, зокрема для сорбенту з вмістом високомолекулярного ПЕІ 59%, максимальна сорбційна ємність становила 2229 мг/г, процент видалення - 98,7%, при наважці 14 мг. Варто зазначити, що для металовмісних продуктів характерним є досить швидке встановлення адсорбційної рівноваги (5-30 хв.).

Метилоранж (МО) представник класу азобарвників, які широко використовуються в текстильній, поліграфічній, паперовій, фармацевтичній, харчовій промисловості. Забруднення стічних вод, які містять забарвлені сполуки несе в собі серйозну загрозу навколишньому середовищу. Для видалення барвників зі стічних вод використовують фотохімічну та біологічну деградацію, коагуляцію, хімічне окислення, обернений осмос, адсорбцію [1-4]. Для фотохімічної деструкції використовуються різноманітні напівпровідники, зокрема TiO_2, ZnO, Cu_2O, крім цього, часто використовують змішані оксиди або їх композити з полімерами, зокрема хітозаном. Створення полімерних композицій на основі оксидів дозволяє підвищувати ефективність фотокаталізу за рахунок збільшення адсорбції, що є важливим фактором, оскільки це впливає на швидкість деструкції, усунення рекомбінації електронів та дірок, покращення деградації при видимому та сонячному світлі [5,6]. Досліджено адсорбцію МО на активованому вугіллі, торфі, глині, цеоліті, хітозані. Досить ефективними сорбентами виявились нано- та мезопористі матеріали на оксидах металів Cu_2O [7] та Fe_2O_3 [8]. Окрім оксидів металів, ефективними у видаленні аніонних барвників, проявили себе сорбенти з введеними в полімерну матрицю йонами Cu^{2+}, Fe^{3+} [9-11], в яких зв'язування барвників відбувалось за рахунок вбудовування в координаційну сферу. Важливою характеристикою цих сорбентів є швидке встановлення рівноваги (5-10 хв.).

Метою даної роботи був синтез сорбентів на основі хітозану та пектину та дослідження їх сорбційних властивостей по відношенню до метилоранжу. В даній роботі було досліджено такі сорбенти: хітозан, N-малеоїлхітозан з різним ступенем заміщення, пектин (цитрусовий та яблучний, ступінь етерифікації 66-69%) модифікований поліетиленіміном (Пектин-ПЕІ) з різною молекулярною масою ПЕІ (М = 25000 (LMW), 600-1000·10³ (HMW)), комплекси Cu^{2+}, Zn^{2+}, Co^{2+}, Fe^{3+} на Пектин-ПЕІ.

Синтез N-малеоїлхітозану, в якому ступінь заміщення становив 0,5 та 1, описано в [12]. Синтез сорбентів на основі пектину та ПЕІ описано в [13]. Одержано 4-и сорбенти, які відрізнялись умовами синтезу та вмістом ПЕІ (Табл.). Синтез комплексів Cu^{2+}, Zn^{2+}, Co^{2+} та Fe^{3+} здійснювали додаванням до Пектин-ПЕІ відповідних розчинів солей металів. Вміст металів, який визначали за різницею між початковою та кінцевою концентрацією металу в розчині, представлено в Таблиці. Методика дослідження адсорбційних властивостей була такою: до розчину МО певної концентрації, від 12 до 1265 мг/л, додавали наважку сорбенту (15-50 мг), перемішували протягом 24 годин, після чого суспензію центрифугували 5 хв. при швидкості 4400 об/хв. У випадку дослідження кінетики, проби відбирали через певний проміжок часу та також центрифугували. Концентрацію МО визначали при 464 нм за калібрувальним графіком, використовуючи УФ спектрофотометр Shimadzu UV-2400PC. Сорбційну ємність визначали за формулою: $A = (C_п - C_р)\cdot V/m$ де $C_п$, $C_р$ початкова та рівноважна концентрація метилоранжу, V – об'єм розчину (20 мл), m – наважка сорбенту, г. Для опису та розрахунку параметрів сорбції використовували рівняння Ленгмюра: $C_р/A = C_р/A_m + 1/(A_m\cdot K)$, де А – сорбційна ємність в певній точці, A_m – максимальна сорбційна ємність, К – константа сорбції.

Ізотерми сорбції МО на хітозані та його карбоксилвмісних похідних представлені на Рис.1. Максимальне значення сорбційної ємності для хітозану становило 35 мг/г, для його похідних - 183 мг/г та 394 мг/г (значення розраховане з рівняння Ленгмюра) (крива 2 та 3, відповідно). Сорбція МО в більшості випадків відбувається за рахунок електростатичної взаємодії аніону МО з позитивно зарядженою поверхнею сорбенту [6,8,9]. Оскільки аміногрупи хітозану в нейтральному середовищі слабо іонізовані (pKa = 6.5), сорбційна ємність для нього є невеликою. Суттєва різниця в сорбційних властивостях малеоїлхітозану з

Таблиця

Склад сорбентів та умови сорбції МО на Пектин-ПЕІ

Сорбент	Пек-ПЕІ, Т-ра р-ції	% ПЕІ та Мол. маса	Наважка, г	С (МО), мг/л	А, мг/г	% сорбції	Параметри сорбції рівняння Ленгмюра	
							К, л/мг	A_m
Пектин-ПЕІ №1	1:1, 25°С	35%, LMW	0,01	1058	814	38,4	0,033	853
Пектин-ПЕІ №2	1:1, 25°С	37%, HMW	0,01	1058	1141	53,9	0,021	1254
Пектин-ПЕІ №3	1:2, 105°С	55%, LMW	0,012	1058	786	44,5		
			0,058		338	92,8	0,0082	916
Пектин-ПЕІ №4	1:2, 25°С	59%, HMW	0,01	1058	1318	62,3		
			0,054		368	94	0,0045	1701
Пектин-ПЕІ (№1) – Fe^{3+} (1,04 ммоль/г)			0,015	1080	1312	91,1		
Пектин-ПЕІ (№1) – Fe^{3+} (1,5 ммоль/г)			0,015	1080	1436	99,7		
			0,015	1265, 25 мл	1872	88,8		
Пектин-ПЕІ (№2)– Fe^{3+} (1,5 ммоль/г)			0,016	905	1129	99,8		
			0,015	1265, 25 мл	1783	84,6		
Пектин-ПЕІ (№4)– Fe^{3+} (1,5 ммоль/г)			0,015	905	1204	99,8		
			0,014	1265, 25 мл	2229	98,7		
Пектин-ПЕІ (№1)– Cu^{2+} (2,57 ммоль/г)			0,053	1058	367,5	92		
			0,014	1080	1281	83	0,038	1469
Пектин-ПЕІ (№1) – Zn^{2+} (1,75 ммоль/г)			0,013	1080	1182		0,105	1206
Пектин-ПЕІ (№1) – Co^{2+} (2,11 ммоль/г)			0,016	905	871	77	0,117	877

різним ступенем заміщення, обумовлена тим, що при СЗ рівним 0,5, всі карбоксильні групи є іонізованими (підтверджено даними ІЧ спектроскопії), що збільшує кількість адсорбційних центрів та відповідно покращує адсорбцію. Подібні результати отримані в роботах [14,15] при досліджені сорбції МО на зшитому протонованому хітозану та на вихідному хітозані при pH 4, при якому аміногрупи є частково протонованими. В першому випадку максимальна сорбційна ємність становила 89,3 мг/г і майже не залежала від кислотності середовища, тоді як для вихідного хітозану (9,9 мг/г) вона зменшувалась майже в 3 рази при підвищенні pH до 9 [14]. У випадку повністю заміщеного хітозану заряд поверхні є негативним, що спричиняє електростатичне відштовхування молекул МО від поверхні та погіршує його адсорбцію. Тому, в даному випадку адсорбція відбувається переважно за рахунок утворення водневих зв'язків між ОН групами хітозану або неіонізованих карбоксильних груп з МО.

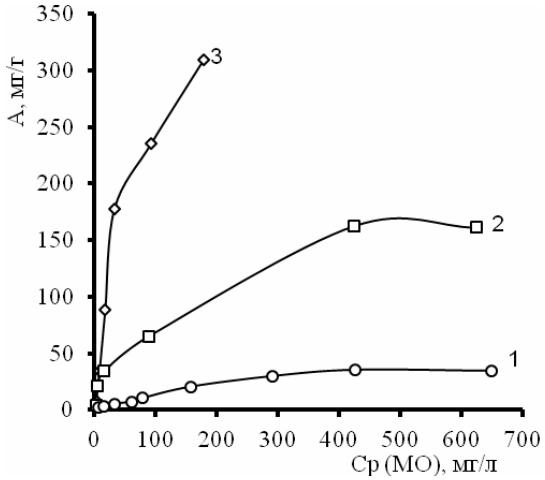


Рисунок 1. Ізотерми сорбції МО на хітозані (1) та малеоїлхітозані (2,3).

Ізотерми сорбції МО на похідних пектину приведено на Рис. 2. Продукти взаємодії пектину та ПЕІ, як нами було показано [13], представляють собою зшиті системи за рахунок утворення амідних зв'язків, причому продукти одержані при кімнатній температурі містили лише невелику кількість йонних груп. Дані по сорбції МО на пектинвмісних сорбентах приведено в таблиці.

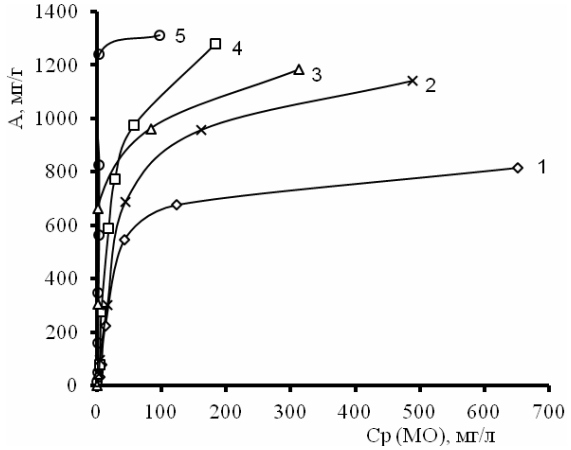


Рисунок 2. Ізотерми сорбції МО на Пектин-ПЕІ №1 (1), Пектин-ПЕІ №2 (2), Пектин-ПЕІ-Zn^{2+} (3), Пектин-ПЕІ-Cu^{2+} (4), Пектин-ПЕІ-Fe^{3+} (5).

Для високомолекулярного ПЕІ в обох випадках сорбційні властивості були дещо кращими, що може бути пов'язано з більшою розгалуженістю макромолекули та відповідно більшою доступністю адсорбційних центрів. Загалом, внаслідок високої основності аміногруп ПЕІ, що створює більший заряд поверхні, одержані сорбенти проявляють досить високу спорідненість до молекул МО. Характер ізотерм сорбції, що одержано при більшій наважці сорбенту (криві не приводяться), вказує на те, що для них важливу роль грає дифузія молекул

МО в середину сорбенту, яка, як відомо, збільшується при збільшенні концентрації. Так, для них є характерним збільшення проценту видалення з 73 до 95% в діапазоні концентрацій МО 12-800 мг/л. Тому, для дослідження сорбції використовували менші наважки (10-15 мг), що дозволяло збільшувати співвідношення МО:сорбент. Суттєвою перевагою металовмісних полімерних систем є швидке та ефективне видалення МО з розчину. Для такого типу сорбентів зв'язування аніонного барвника відбувається за рахунок входження в координаційну сферу комплексу [9-11], при цьому, утворення комплексів можливе через атоми кисню сульфогрупи або атоми азоту азогрупи [16]. Очевидно, що в такому випадку визначальним фактором, який впливає на швидкість та ефективність сорбції є більша доступність адсорбційних центрів а також стійкість координаційного зв'язку. Найбільш ефективними серед одержаних металовмісних систем виявились залізовмісні сорбенти. Так, для Пектин-ПЕІ-Fe^{3+} з високомолекулярним ПЕІ, експериментально знайдена сорбційна ємність становила 2229 мг/г з процентом видалення 98,7%, що є набагато вище, ніж для описаних сорбентів, наприклад, для мезопоруватого Fe_2O_3/SiO_2 - 476 мг/г [8], нанопоруватого Cu/Cu_2O – 344,84 мг/г [7], комплексу хітозан-Fe^{3+} - 86 мг/г [9], хітозану модифікованого етилендиамінними групами – 250 мг/г [17].

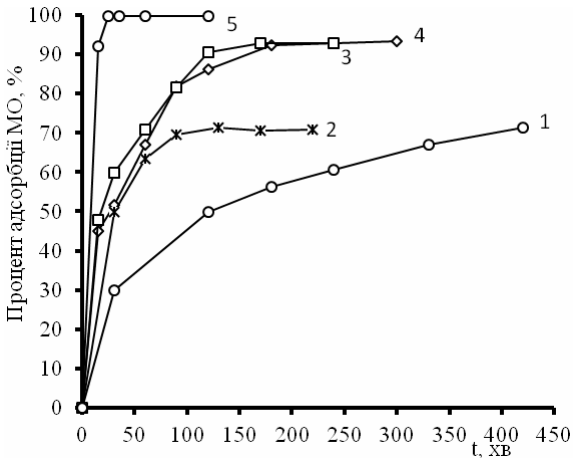


Рисунок 3. Кінетика сорбції МО на малеоїлхітозані (1,2), Пектин-ПЕІ (3,4), Пектин-ПЕІ-Fe; $C_п$(МО) 140 мг/л (1,2), 540 мг/л (3-5).

Кінетика сорбції МО представлена на Рис. 3 - як видно з рисунку, серед досліджених сорбентів найбільш швидко адсорбційна рівновага встановлюється для Пектин-ПЕІ-Fe^{3+}. Для малеоїлхітозану та Пектин-ПЕІ кінетика сорбції описується рівнянням псевдо-другого порядку. Для Пектин-ПЕІ, в залежності від концентрації МО, за перші 15 хвилин сорбується від 48 до 65%, при цьому насичення сорбенту досягається за 90-120 хвилин.

1. Ge M., Guo C., Zhu X. Photocatalytic degradation of methyl orange using ZnO/TiO2 // Composites Front. Environ. Sci. Engin. China.- 2009.- 3(3).- P.271–280.
2. Zhang X., Song et al. Preparation and photocatalytic activity of cuprous oxides // Solid State Sciences.- 2010.- Vol.12.- P.1215-1219.
3. Kiran S., Ali S., Asgher M. Degradation and mineralization of azo dye reactive blue 222 by sequential photo-fenton's oxidation followed by aerobic biological treatment using white rot fungi // Bull. Environ. Contam. Toxicol.-2013.- Vol.90.- P.208–215.
4. Nataraj, S.K., Hosamani, K.M., Aminabhavi, T.M. Nanofiltration and reverse osmosis thin film composite membrane module for the removal of dye and salts from the simulated mixtures // Desalination.-2009.- Vol.249.- P.12–17.
5. Liu Z., Bai H., Sun D.D. Facile fabrication of porous chitosan/TiO_2/Fe_3O_4 microspheres with multifunction for water purifications // New J. Chem.- 2011.- Vol.35.- P.137-140.
6. Wang D., Zhang J. et al., Characterization and photocatalytic activity of poly(3-hexylthiophene)-modified TiO_2 for degradation of methyl orange under visible light // J. Hazard.Mat.- 2009.- Vol.169.- P.546-550.
7. Kou, T., Wang, Y., at al., Adsorption behavior of methyl orange onto nanoporous core-shell Cu@Cu2O nanocomposite. Chem. Eng. J.-2013.- Vol.223.- P.76–83.
8. Deligeer W., Gao Y.W., Asuha S. Adsorption of methyl orange on mesoporous γ-Fe2O3/SiO2 nanocomposites // Applied Surface Science.- 2011.- Vol.257.- P.3524–3528.
9. Shen C., Shen Yu., Wen Y. Fast and highly efficient removal of dyes under alkaline conditions using magnetic chitosan-Fe(III) hydrogel // Water Research.-2011.- V.45.- №16.- P.5200–5210.
10. Wang, X.L., Yang, K., et al., Sorption of aromatic organic contaminants by biopolymers effects of pH, copper (II) complexation, and cellulose coating // Environ. Sci.Technol.- 2007.- Vol.41.- P.185-191.
11. Cheng, R., Ou, S. et al., Equilibrium and molecular mechanism of anionic dyes adsorption onto copper(II) complex of dithiocarbamate-modified starch // Langmuir.- 2010.- Vol.26.- P.752-758.
12. Кобилінський С.М., Рябов С.В., Керча Ю.Ю. Модифікація хітозану поліетиленіміном // Вопросы химии и химической технологии, 2008.- №5.- С.57-63.
13. Кобилінський С.М., Штомпель В.І., Рябов С.В., Керча Ю.Ю. Структура і сорбційні властивості полімерних систем на основі пектину та поліетиленіміну // Укр. хім. журнал. - 2010.- №11.- т.76.- С.64-70.
14. Saha T.K., Bhoumik N.C. et al., Adsorption of methyl orange onto chitosan from aqueous solution // J. Water Resource and Protection. 2010.- 2.- 898-906.
15. Huang, R. et al. Adsorption of methyl orange onto protonated cross-linked chitosan // Arabian Journal of Chemistry.- 2013 http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2013.05.017.
16. Park H., Choi W. Visible light and Fe(III)-mediated degradation of Acid Orange 7 in the absence of H_2O_2 // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 159 (2003) 241–247.
17. Chen Y.H. , Hu S.Q. Adsorption kinetics and thermodynamics of methyl orange on ethylenediamine-modified chitosan magnetic nano-adsorbent // Advanced Materials Research.-2012.- V. 581-582.- P.273-276.

ХИМИЧЕСКОЕ ФОРМОВАНИЕ И СВОЙСТВА ПОЛИУРЕТАНОВЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНОВОЗОБНОВЛЯЕМОГО СЫРЬЯ

Л.В. Кобрина, В.А. Виленский, С.В. Рябов, А.Ф. Лебедев, Ю.Ю. Керча

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины
г. Киев, Харьковское шоссе, 48

В последние годы в связи с истощением углеводородного сырья растительные масла все чаще используют в полимерной химии в качестве исходных компонентов для получения реакционноспособных мономеров [1]. Использование растительного сырья обеспечивает получение экологически безопасных полимерных материалов, способных к биодеструкции, что способствует решению одной из глобальных проблем – уменьшению загрязнения окружающей среды.

На сегодняшний день природные масла применяются при производстве лаков, красок, эмалей, олиф, а также пластифицирующих и поверхностно-активных материалов. Использование природновозобновляемых соединений для получения полимерных материалов, способных заменить и даже улучшить уже существующие традиционные полимеры - одно из актуальных направлений современной химической технологии полимеров.

С целью создания полимерных материалов с использованием природновозобновляемого сырья были синтезированы полиуретаны на основе олигооксипропиленгликоля (ОПГ, ММ 1052), 2,4-толуилендиизоцианата (2,4-ТДИ), в которых удлинителем макромолекулярной цепи выступал компонент природного происхождения - рапсовый полиол (РП). РП - гидроксилированный продукт рапсового масла – твердая, воскоподобная масса бело-желтого цвета, его получали путем модификации рапсового масла эпоксигруппами с их дальнейшей конверсией в гидроксильные группы [2]. Синтез полиуретановых материалов проводили в две стадии. На первой стадии получали форполимер с концевыми NCO-группами, а на второй полученный форполимер удлиняли РП. Содержание РП в ПУ составляло от 33 до 68% масс.

Исследования структуры образцов полимерных материалов проводили методами ИК-спектроскопии, ДСК, термогравиметрии. Мониторинг процесса биодеградации образцов полиуретанов после выдержки в климаттермокамере и в грунте проводили по результатам их термодеструкции методом пиролитической масс-спектрометрии (ПМС).

Калориметрические исследования композитов показали, что при введении природного компонента на кривых температурной зависимости теплоемкости эндотермический пик плавления кристаллической фазы рапсового полиола отсутствует. Это можно объяснить уменьшением способности к кристаллизации рапсового полиола благодаря возникновению стерических затруднений, которые накладываются на подвижность цепей узлами химической сетки, образованной вследствие взаимодействия концевых групп ИФП и гидроксилов рапсового полиола.

Для исследования биодеградабельных свойств пленок полиуретанов, полученные образцы композитов были помещены в климаттермокамеру с приближенными климатическими факторами к открытому грунту (УФ-излучение, температура и влажность), а также в контейнеры с универсальным грунтом на протяжении 120 суток. При выдерживании композитов в течение 120 дней потеря их массы составила от 3-5 % от первоначальной массы образца. Исследования термодеструкции образцов композитов методом ПМС показали некоторые изменения в выделении летучих продуктов, к смещению максимумов выделения продуктов деструкции в сторону более высоких температур. При этом происходит повышение общего ионного тока и количества ионных фрагментов, что может свидетельствовать о стабильности данных образцов композитов и возможностью их использования в качестве герметиков, покрытий и т.п.

1. J.-M. Raqueza, M. Delglise, M.-F. Lacrampe, P. Krawczaka Thermosetting (bio)materials derived from renewable resources: A critical review // Progress in Polymer Science, 2010. - Vol.35, P.487–509.
2. В.О. Віленський, Ю.Ю. Керча, Т.В. Дмитрієва, Л.А. Гончаренко, В.І. Бортницький, Г.Є. Глієва Дослідження реакційно здатних напівпродуктів поліепоксидів і поліуретанів на основі ріпакової олії // Полімерний журнал, 2011. Т. 33, №2. С. 165-170.

МОНОМОЛЕКУЛЯРНІ МІЦЕЛИ Й ІЄРАРХІЧНІ МІЦЕЛЯРНІ СТРУКТУРИ НА ОСНОВІ АМФІФІЛЬНИХ ІНВЕРТАБЕЛЬНИХ ПОЛІМЕРІВ

А.М. Когут[1], А.С. Воронов[2], С.А. Воронов[1]

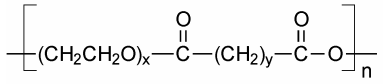
[1]Національний університет "Львівська політехніка"
вул. С. Бандери, 12, 79013, Львів, Україна
ananiy.kohut@gmail.com
[2]North Dakota State University, 1735 NDSU Research Park Dr., Fargo, ND, 58102, USA

Методами вимірювання поверхневого натягу, солюбілізації барвника диметилового жовтого, сольватохромного барвника E_t30 і флуоресцентної спектроскопії показано, що амфіфільні поліестери, які містять гідрофільні фрагменти ПЕГ і ліпофільні залишки дикарбонових кислот або ПТГФ, альтернатно розташовані в полімерному макроланцюзі, утворюють мономолекулярні міцели у водному розчині при концентраціях 10^{-7}-10^{-4}%. З підвищенням концентрації вони агрегують з утворенням полімолекулярних міцел. Показано, що амфіфільні поліестери мають інвертабельні властивості і реагують на зміну полярності середовища.

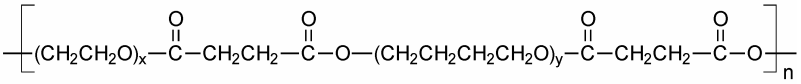
Використання амфіфільних полімерів у багатьох галузях науки і технологій має довгу історію і, тим не менше, зараз переживає бурхливий розвиток. Це пов'язано насамперед з тим, що властивості амфіфільних полімерів можна легко регулювати, змінюючи в широкому діапазоні розмір гідрофільної і ліпофільної частин макромолекули амфіфільного полімеру; молекулярна маса полімеру може варіюватися в широких межах при збереженні постійних значень гідрофільно-ліпофільного балансу; властивості і функції амфіфільних полімерів на межі розділу фаз (наприклад, олеофаза-вода) можна контролювати через зміни в структурі полімеру, і що важливіше, як гідрофільні, так і гідрофобні частини макромолекули можуть бути хімічно сконструйовані для конкретного випадку застосування. Унікальною особливістю амфіфільних полімерів є здатність до агрегації ліпофільних сегментів макроланцюгів у водних розчинах з утворенням мономолекулярних міцел. Показано [1], що такі внутрішньомолекулярні міцели існують у сильно розведених розчинах, концентрації яких істотно нижчі за критичну концентрацію агрегатоутворення (ККА). Мономолекулярні міцели й ієрархічні міцелярні структури, утворені амфіфільними полімерами, знаходять усе ширше практичне застосування в хімії, біології, медицині, фармації і косметиці.

Метою цієї роботи було встановити можливість утворення мономолекулярних міцел макромолекулами амфіфільних поліестерів у водних розчинах через дослідження їх поверхнево-активних властивостей (пониження поверхневого натягу та солюбілізація ліпофільних барвників), а також показати наявність інвертабельних властивостей у макромолекул поліестерів, структура яких містить альтернатно розташовані гідрофільні і ліпофільні фрагменти.

У роботі досліджувалися поверхнево-активні властивості амфіфільних поліестерів, синтезованих [2, 3] на основі поліолів (гідрофільний поліетиленгліколь, ліпофільний політетрагідрофуран) і дикарбонових кислот (бурштинової, себацинової, додекандіової):



Поліестери **1-4**



Поліестери **5-10**

Характеристики і склад поліестерів наведені в Табл.

Таблиця

Склад, будова і характеристики досліджуваних амфіфільних поліестерів

№ з/п	Поліестер	Молекулярна маса M_w/ показник полідисперсності	Гідрофільно-ліпофільний баланс (ГЛБ)	Склад полімеру
1	$PEG_{300}S$	6700 / 1,43	10,1	x = 6,4; y = 8; n = 14,4
2	$PEG_{600}S$	6400 / 1,45	12,4	x = 13,2; y = 8; n = 8,4
3	$PEG_{300}D$	5500 / 1,44	9,2	x = 6,4; y = 10; n = 11,1
4	$PEG_{600}D$	17 700 / 1,81	11,4	x = 13,2; y = 10; n = 22,3
5	$PEG_{1000}PTHF_{250}$	7100 / 1,51	20,1	x = 22,3; y = 3,2; n = 5,0
6	$PEG_{600}PTHF_{250}$	8900 / 1,39	17,1	x = 13,2; y = 3,2; n = 8,8
7	$PEG_{300}PTHF_{250}$	12 000 / 1,45	14,9	x = 6,4; y = 3,2; n = 16,8
8	$PEG_{1000}PTHF_{1000}$	6300 / 1,50	13,9	x = 22,3; y = 13,6; n = 2,9
9	$PEG_{600}PTHF_{650}$	9700 / 1,52	13,8	x = 13,2; y = 8,8; n = 6,9
10	$PEG_{300}PTHF_{650}$	11 100 / 1,57	11,6	x = 6,4; y = 13,6; n = 10,0

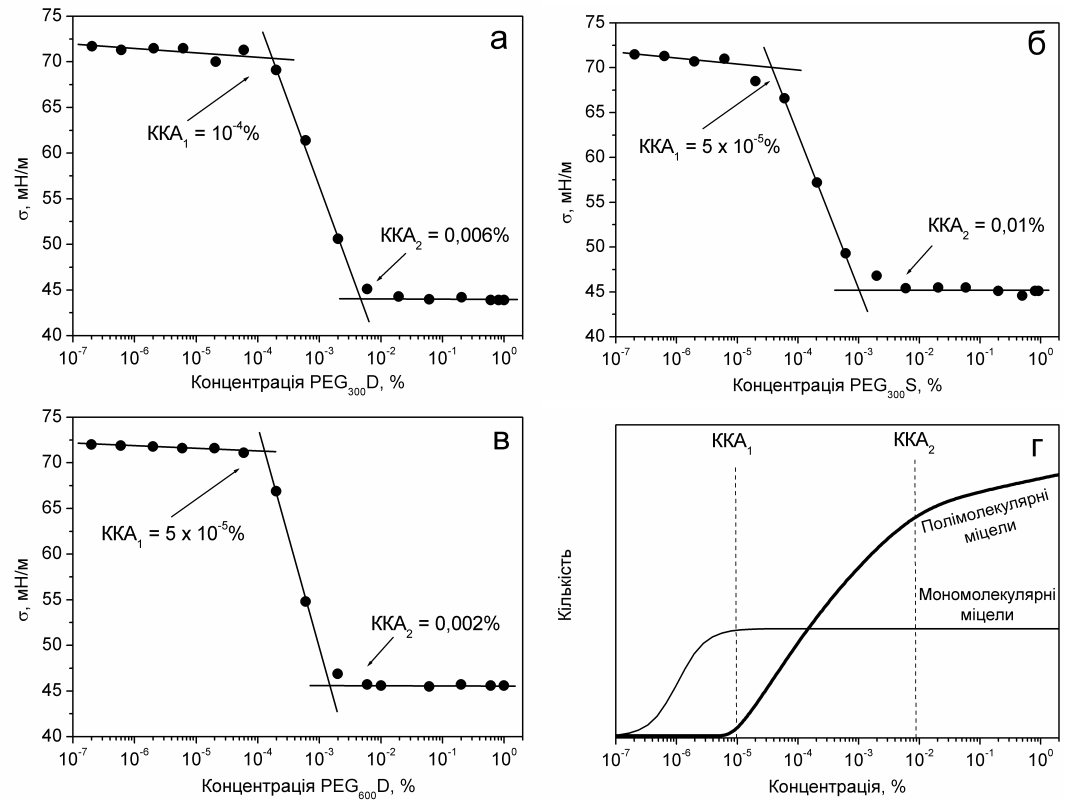


Рисунок 1. Ізотерми поверхневого натягу водних розчинів амфіфільних поліестерів $PEG_{300}D$ (а), $PEG_{300}S$ (б), $PEG_{600}D$ (в) при 25°С та схематичне зображення кількості мономолекулярних і полімолекулярних міцел залежно від концентрації амфіфільного поліестеру у водному розчині (г).

Для вивчення поверхнево-активних властивостей поліестерів **1-4**, синтезованих на основі ПЕГів і себацинової/додекандіової кислоти, формування мономолекулярних міцел і їх агрегацію в полімолекулярні міцели було використано два методи: вимірювання поверхневого натягу (Рис. 1) і солюбілізацію гідрофобних барвників.

Усі досліджувані поліестери проявляють високу поверхневу активність, знижуючи поверхневий натяг води до 43-45 мН/м. При дуже низьких концентраціях поліестерів $PEG_{300}S$, $PEG_{300}D$ і $PEG_{600}D$ поверхневий натяг їхніх розчинів спочатку слабко зменшується до досягнення першої критичної концентрації агрегатоутворення ($ККА_1$), після чого різко падає (Рис. 1а-в). У діапазоні дуже малих концентрацій амфіфільних поліестерів (10^{-7}%–10^{-4}%) їхні макромолекули у водному середовищі, очевидно, утворюють внутрішньомолекулярні міцели (Рис. 1г) з ліпофільною внутрішньою частиною, яка складається з залишків аліфатичних дикарбонових кислот, і гідрофільною оболонкою, побудованою з фрагментів поліетиленгліколю. Утворення таких структур у водному середовищі відбувається завдяки гідрофобній взаємодії між залишками дикарбонових кислот, а також гнучкості макромолекул поліестерів, яка забезпечується наявністю атомів кисню в макроланцюзі. Подальше різке зниження поверхневого натягу свідчить про утворення мономолекулярного адсорбційного шару на межі розділу фаз вода–повітря й агрегацію мономолекулярних міцел у полімолекулярні ($ККА_1$), як схематично показано на Рис. 1г. Падіння закінчується точкою $ККА_2$ (друга критична концентрація агрегатоутворення), яка вказує на адсорбцію полімолекулярних міцел на міжфазі з одночасною перебудовою адсорбційного шару. Після цього поверхневий натяг практично більше не змінюється.

Утворення мономолекулярних міцел при низьких концентраціях амфіфільних поліестерів і значення критичної концентрації агрегатоутворення, отримані вимірюванням поверхневих натягів їх водних розчинів, були додатково підтверджені дослідженнями солюбілізації барвника диметилового жовтого. З точок перегину на кривих залежності інтенсивності поглинання світла при 444 нм від концентрації амфіфільного поліестеру було знайдені критичні концентрації агрегатоутворення ($ККА_2$) досліджуваних поліестерів, які співпали зі значеннями $ККА_2$, одержаними за допомогою вимірювання поверхневого натягу.

Для встановлення будови мономолекулярних міцел і агрегатів на їх основі за допомогою солюбілізації сольватохромного барвника E_t30

вивчали природу ядра і її зміну зі зростанням концентрації поліестеру у водних розчинах поліестерів. Показано, що зовнішня частина міцелярних структур поліестерів (оболонка) переважно містить полярні фрагменти, а внутрішня частина міцели (ядро) складається з ліпофільних аліфатичних фрагментів. Встановлено, що з підвищенням концентрації поліестерів у водних розчинах довжина хвилі максимуму сольватохромної смуги поглинання зростає, що свідчить про збільшення внутрішньої ліпофільної частини міцелярних структур (ядра), тобто про формування полімолекулярних міцел.

Для вивчення поверхневої активності поліестерів **5-10**, синтезованих на основі ПЕГ і ПТГФ, і підтвердження їх здатності утворювати міцели, було досліджено колоїдно-хімічні властивості цих поліестерів у водних розчинів за допомогою флуоресцентної спектроскопії з використанням пірену як флуоресцентної мітки. Зі спектрів збудження пірену (Рис. 2а) будували залежність співвідношення інтенсивностей випромінювання при 336,5 нм і 333 нм ($I_{336,5}/I_{333}$) від концентрації амфіфільних поліестерів (Рис. 2б).

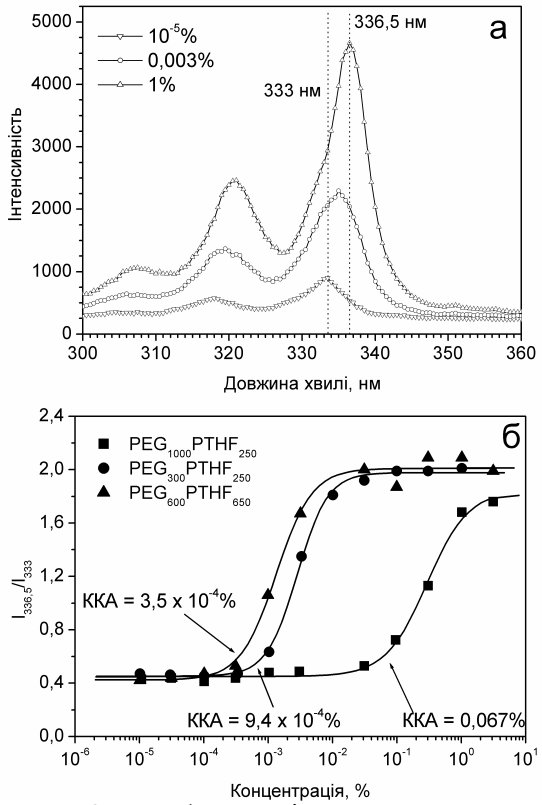


Рисунок 2. Спектри збудження пірену у водних розчинах при різних концентраціях поліестеру $PEG_{600}PTHF_{650}$ (а); залежність співвідношення інтенсивностей $I_{336,5}/I_{333}$ в спектрах збудження пірену в розчинах поліестерів від концентрації поліестерів (б).

Батохромний зсув флуоресцентних спектрів збудження і підвищена інтенсивність випромінювання зі зростанням концентрації поліестерів у водному розчині вказують на міграцію молекул пірену з води в ліпофільні внутрішні частини мономолекулярних міцел (ядро) і солюбілізацію пірену в міцелах. Різке зростання співвідношення інтенсивностей $I_{336,5}/I_{333}$ вказує на більш гідрофобне оточення пірену через утворення агрегатів (тобто полімолекулярних міцел) і відповідає критичній концентрації агрегатоутворення кожного з поліестерів. Значення ККА корелюють з хімічною будовою амфіфільних поліестерів. Зміна довжин гідрофільного (ПЕГ) і ліпофільного (ПТГФ) фрагментів, а також їх співвідношення у макромолекулі спричиняє суттєву різницю у визначених величинах ККА. Значення ККА зростає з підвищенням ГЛБ полімерів і лежить у межах від $3,5 \times 10^{-4}$% для більш ліпофільного $PEG_{600}PTHF_{650}$ до 0,067% для більш гідрофільного $PEG_{1000}PTHF_{250}$. Таким чином, дані флуоресцентної спектроскопії показують, що макромолекули амфіфільних поліестерів на основі ПЕГ і ПТГФ у водному середовищі при концентраціях, нижчих ККА, утворюють мономолекулярні міцели, які з підвищенням концентрації агрегують з утворенням полімолекулярних міцел.

Для підтвердження інвертабельності й адаптивних властивостей макромолекул амфіфільних поліестерів було використано визначення контактних кутів змочування водою і дийодометаном кремнієвих пластинок, модифікованих поліестерами. Результати вимірювань вказують на те, що макромолекули в поліестерній плівці змінюють свою конформацію після контакту з полярним або неполярним середовищем. При визначенні контактних кутів змочування водою на поверхні плівки домінують фрагменти ПЕГ (кут змочування 15–18°). При використанні дийодометану неполярні залишки дикарбонових кислот виходять на поверхню (кут змочування 9–15°), і вона змінює свій енергетичний стан через зміну хімічної природи поверхні. Макромолекули синтезованих амфіфільних поліестерів містять у своїй структурі альтернатно розташовані гідрофільні і ліпофільні фрагменти певної довжини і мають інвертабельні властивості. Це обумовлює оборотну зміну конформації макромолекул поліестерів залежно від полярності середовища за рахунок селективної сольватації одного з блоків амфіфільної макромолекули і, як наслідок, мікрофазного розділення блоків з утворенням певних архітектур.

1. Jackson, E.; Strauss, U. *J. Polym. Sci.* **1951**, *7*, 473.
2. Voronov, A.; Kohut, A.; Tokarev, V. e.a. *Langmuir* **2006**, *22*, 1946.
3. Hevus, I.; Kohut, A.; Voronov, A. *Polym. Chem.* **2011**, *2*, 2767.

ДИФУЗІЯ І ДРЕЙФ МОЛЕКУЛ ПЛАСТИФІКАТОРА В ПОЛІМЕРАХ

Б.Б. Колупаєв, В.В. Клепко, Є.В. Лебедєв

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

З позицій термокінетичного підходу здійснено аналітичний опис процесу пластифікації полімерів. У вигляді сингулярно збуреної задачі конвективної дифузії молекул пластифікатора з об'єму полімерної системи до її поверхні з запізненням з'ясована роль дрейфової складової у формуванні експлуатаційних властивостей матеріалу. Вказано шлях напрямленого регулювання кінетики процесу пластифікації полімеру з врахуванням дії зовнішніх полів та його структурних особливостей.

Для покращення переробки та експлуатаційних властивостей полімерів використовують пластифікатори. Запропоновано декілька механізмів пластифікації. Зокрема, по Журкову в процесі пластифікації утворюються диполь-дипольні вузли за рахунок екранування полярним пластифікатором полярних груп полімеру. У випадку неполярних полімерів користуються правилом Каргіна-Малінського. В цих та інших випадках вважають, що молекули пластифікатора викликають між- і внутрішньоструктурну пластифікацію. Аналізуючи запропоновані підходи до пояснення процесу пластифікації і антипластифікації, їх недоліки та обмеження, С.Я. Френкель висунув твердження про доцільність розгляду явища з позицій сучасної молекулярної фізики [1].

Підтримуючи і розвиваючи дану ідею, здійснимо аналітичний опис пластифікації полімерів з позицій термокінетичного підходу. Для цього припустимо, що молекули пластифікатора з густиною n_i розміщуються на площинах Z_i (i=0,1...), паралельних зовнішній межі тіла xOy, для якої i=0. Тоді крім сил міжатомної взаємодії $\overline{F}_к$ типу полімер-пластифікатор, пластифікатор-пластифікатор на молекули пластифікатора в напрямі вісі z діятимуть поверхневі $\overline{F}_п$ і масові сили $\overline{F}_м$. В загальному випадку рівняння руху довільної молекули в проекції на вісь z запишемо як:

$$\sum \overline{F}_к + \overline{F}_п + \overline{F}_м = m\frac{d\,\overline{\upsilon}}{dt} = \overline{F}\,, \qquad (1)$$

Підсумування проводимо по всіх можливих значеннях *к*. Таким чином, за одиницю часу через одиницю площі, перпендикулярну до вісі z, відбувається рух молекул пластифікатора, у вигляді дифузійного та конвекційного потоку, обумовленого дією сили (1).

Характерно, що зміна величини коефіцієнта дифузії D дифузійного потоку залежить від дії термодинамічних та гідродинамічних факторів. Термодинамічні чинники викликають нерівноважний стан пластифікованої системи, а гідродинамічні – пов'язані зі зміною величини коефіцієнта внутрішнього тертя f. Оскільки f, в першому наближенні, змінюється за лінійним законом з концентрацією C молекул пластифікатора, маємо:

$$f = f_0(1+\xi C)\,, \qquad (2)$$

де ξ – параметр гідродинамічної взаємодії.

Величину f_o, згідно моделі Дебая-Бікі, визначимо як [2]:

$$f_0 = 6\pi\eta R\mu\psi(\sigma)\,, \qquad (3)$$

де η – динамічна в'язкість; R – ефективні розміри молекули; μ – коефіцієнт гідродинамічної активності; ψ(σ) – табульована функція.

Враховуючи, що гідродинамічні фактори (2) діють в напрямі, протилежному термодинамічному, отримаємо:

$$D = D_0(1+\varepsilon h(C(x,y,t-\tau)))\,, \qquad (4)$$

де, дотримуючись закону Ейнштейна [3] і рівняння (1),

$$\frac{\lambda|\overline{F}|}{2f} \le D_0 \le \frac{kT}{f_0}\,.$$

Це дає можливість процес пластифікації полімеру описати законом Фіка у вигляді сингулярно збуреної задачі конвективної дифузії молекул пластифікатора з об'єму полімерної системи до її поверхні з запізненням τ (τ>0) при наявності дрейфової складової:

$$D_0\left(\frac{\partial c}{\partial x}\left(\left(1+\varepsilon\cdot h(c(x,y,t-\tau))\right)\frac{\partial c}{\partial x}\right)+\frac{\partial c}{\partial y}\left(\left(1+\varepsilon\cdot h(c(x,y,t-\tau))\right)\frac{\partial c}{\partial y}\right)\right)-v_y\frac{\partial c}{\partial x}-v_x\frac{\partial c}{\partial y}=\sigma(t)\frac{\partial c}{\partial t},$$

$$c\big|_{AB}=c_*(M,t),\ c\big|_{CD}=c^*(M,t),\ c\big|_{AD}=c_{**}(M,t),\ c\big|_{BC}=c^{**}(M,t),\ c(M,\tilde{t})=c_0^0(M,\tilde{t})\ (-\tau\le\tilde{t}\le 0), \qquad (5)$$

$$(v_x,v_y)=grad\varphi(x,y),\ \Delta\varphi=0\,,\ \varphi\big|_{AB}=\varphi_*\,,\ \varphi\big|_{CD}=\varphi^*\,,\ \frac{d\varphi}{d\eta}\Big|_{BC}=\frac{d\varphi}{d\eta}\Big|_{DA}=0,\ Q=\int_{AB}-v_y dx+v_x dy.$$

де M, η – рухома точка і нормаль до відповідної кривої; $c(x,y,t)$ – концентрація молекул пластифікатора в точці (x,y) в момент часу t; φ, v_x, v_y – відповідно потенціал і компоненти швидкості дрейфу молекул пластифікатора в полімері (G_z); ε – малий параметр; h, $c_*, c^*, c_{**}, c^{**}, c_0^0$ – функції, узгоджені між собою на межі області G; *АВСДА* – контур зразка.

Здійснимо перехід за допомогою конформного відображення $G_z \mapsto G_w$ (або $G_w \mapsto G_z$), де $G_w = \{w = \varphi + i\psi : \varphi_* < \varphi < \varphi^*, 0 < \psi < Q\}$ – відповідна G_z область комплексного потенціалу, та заміни змінних $x=x(\varphi,\psi)$, $y=y(\varphi,\psi)$ в рівнянні (5), знайдемо розв'язок задачі з точністю $O(\varepsilon^2)$ у вигляді асимптотичних рядів:

$$c^{[n]}(\varphi,\psi,t) = \left(c_0^{[n]}(\varphi,\psi,t) + c_1^{[n]}(\varphi,\psi,t)\varepsilon\right) + \sum_{i=0}^{2}\pi_i^{[n]}(\tilde{\varphi},\psi,t)\varepsilon^i + \sum_{i=0}^{2}\tilde{\pi}_i^{[n]}(\varphi,\tilde{\psi},t)\varepsilon^{i/2} + \sum_{i=0}^{2}\tilde{\tilde{\pi}}_i^{[n]}\left(\varphi,\tilde{\tilde{\psi}},t\right)\varepsilon^{i/2} + R^{[n]}(\varphi,\psi,t,\varepsilon), \quad (6)$$

де $R^{[n]}(\varphi,\psi,t,\varepsilon)$ – залишковий член;

$c_i^{[n]}(\varphi,\psi,t)$ $(i=\overline{0,1})$ – регулярна частина асимптотики;

$\pi_i^{[n]}(\tilde{\varphi},\psi,t)$ – поправки в околі ділянки виходу $\varphi=\varphi^*$ дифузійного потоку;

$\tilde{\pi}_i^{[n]}(\varphi,\tilde{\psi},t)$, $\tilde{\tilde{\pi}}_i^{[n]}\left(\varphi,\tilde{\tilde{\psi}},t\right)$ – поправки відповідно при $\psi=0$, $\psi=Q$, які враховують наявність джерел (c^*, c_{**}, c^{**}), $\tilde{\varphi}=\dfrac{\varphi^*-\varphi}{\varepsilon}$, $\tilde{\psi}=\dfrac{\psi}{\sqrt{\varepsilon}}$, $\tilde{\tilde{\psi}}=\dfrac{Q-\psi}{\sqrt{\varepsilon}}$.

В результаті підстановки (6) в (5) знаходимо, що:

$$c_0^{[n]}(\varphi,\psi,t) = \begin{cases} c_*(\psi, t - f(\varphi,\psi)), & t \ge f(\varphi,\psi), \\ \overline{w}_n\left(f^{-1}(f(\varphi,\psi)-t),\psi\right), & t < f(\varphi,\psi), \end{cases} \quad (7)$$

$$c_1^{[n]}(\varphi,\psi,t) = \begin{cases} \displaystyle\int_{\varphi_*}^{\varphi} \frac{g^{[n]}(s,\psi,t-f(\varphi,\psi)+f(s,\psi))}{v^2(s,\psi)}ds, & t \ge f(\varphi,\psi), \\ \displaystyle\int_{(n-1)\tau}^{t} g^{[n]}\left(f(\varphi,\psi)-t+\tilde{t},\psi,\tilde{t}\right)d\tilde{t}, & t < f(\varphi,\psi), \end{cases} \quad (8)$$

де $f(\varphi,\tilde{\psi}) = \displaystyle\int_{\varphi_*}^{\varphi}\frac{ds}{v^2(s,\tilde{\psi})}$ – час проходження виділеної молекули пластифікатора вздовж лінії $\psi(x,y)=\tilde{\psi}$ від точки $(x(\varphi_*,\tilde{\psi}), y(\varphi_*,\tilde{\psi}))$ до точки $(x(\varphi,\tilde{\psi}), y(\varphi,\tilde{\psi}))$; f^{-1} – функція обернена до f відносно змінної φ; $g^{[n]}(\varphi,\psi,t) = v^2(\varphi,\psi)(\partial^2 c_0^{[n]}/\partial\varphi^2 + \partial^2 c_0^{[n]}/\partial\psi^2)$.

Розглянемо, згідно (5÷8), дифузійний і дрейфовий рух молекул пластифікатора в ПВХ марки Л5 і його роль у формуванні експлуатаційних властивостей пластикатів.

На рис. а представлені результати розподілу відносної концентрації $C_x(\varphi,\psi,t)$ молекул ДБФ при Δt = 2.5·10³ с і τ = 1.8·10³ с; та $h(C(\varphi,\psi,t)) = C(\varphi,\psi,t)$ в ПВХ-системі на поверхні зразка відносно вісі симетрії необмеженої пластини пластикату.

На рис. б зображена концентраційна залежність D для ПВХ-пластиків. Тут також показано розподіл відносної C_x концентрації молекул ДБФ вздовж еквіпотенціальної лінії залежно від часу.

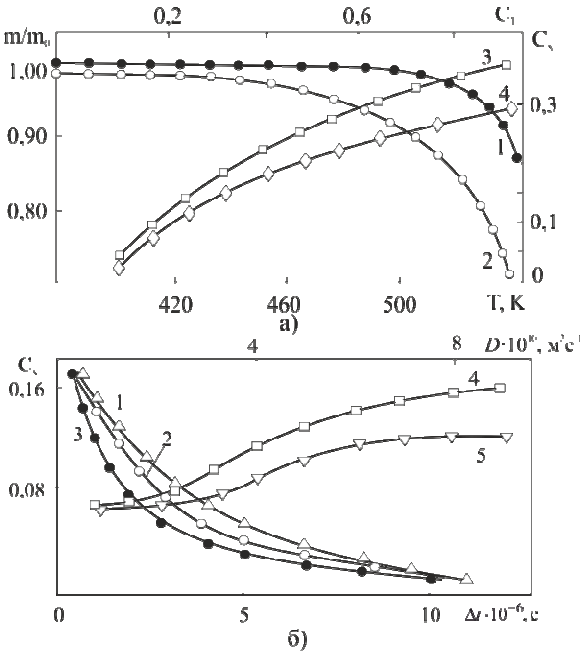


Рисунок. Термограми ПВХ (1), ПВХ + 40% ДБФ (2); залежність $C_x=f(C_1)$ при C_0 = 0.1 (3), C_0 = 0.2 (4) (а); $C_x=f(\Delta t)$ при C_1 = 0.5 (1), C_2 = 0.3 (2), C_3 = 0.1 (3), $D=\varphi(C_x)$ при Δt = 1.5·10³ с (4), Δt = 3.0·10³ с (5) (б) (роз'яснення в тексті).

Одержанні співвідношення дозволяють, враховуючи відносну концентрацію пластифікатора в системі $(0 \le C_0 < 1; 0 < C_1 < 1)$, та функцію його розподілу в залежності від площі поверхні пластикату (S_0), швидкості міграції за рахунок дрейфу і дифузії (K), визначити час їх змін в результаті процесу десорбції:

$$|\Delta t| = \frac{(C_0 - 1)(C_x - 2C_1^2)}{kS_0C_1(C_x - 1)(C_1 - 1)};$$

Це накладає відповідні умови, які необхідно виконувати в процесі бажаного часу експлуатації пластикату.

1. Frenkel S. // J. Polym. Sci. 1977, V. 164. P.301.
2. В.Н. Цветков, В.Е. Эскин, С.Я. Френкель. Структура макромолекул в растворах. М.:Наука, 1964.
3. А. Эйнштейн. Собрание научных трудов. М.:Наука, 1965.

РЕЛАКСАЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ, РУХЛИВІСТЬ ТА КРИХКІСТЬ ПРИ СКЛУВАННІ НАНОКОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ ЕПОКСИДНОГО ПОЛІМЕРУ І КАРБОНАНОТРУБОК

В.В. Корсканов

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
Харківське шосе 48, 02160, Київ, Україна
korskanov_v@mail.ru

Методом диференційної скануючої калориметрії досліджено теплофізичні властивості нанокомпозитів на основі епоксидного полімеру (ЕП) та багатошарових карбонанотрубок (БКНТ). Виявлено, що мінімальні значення часів релаксації мають зразки з масовим вмістом БКНТ w = 0,1%.

Методом диференційної скануючої калориметрії досліджено нанокомпозити на основі епоксидного полімеру (ЕП) (епоксидіановий олігомеру на основі бісфенолу А (ЕДО) і Polypox H354 як затверджувача) та багатошарових карбонанотрубок (БКНТ) у якості нанонаповнювача.

Формування НК проводили суміщенням розрахованої кількості БКНТ з ЕДО, активного перемішування та наступною обробкою ультразвуком при частоті 44 МГц на протязі однієї години. Після додавання необхідної кількості Polypox H354 та перемішування, зразки формували на тефлоновій підложці у вакуумі при температурі 293 К на протязі 24 годин. Подальше термічне доотвердження проводили на протязі 4-х годин при температурі 473 К.

Досліджені властивості зразків ЕП та НК з масовим вмістом БКНТ від 0,05% до 1,0%.

Густину зразків при кімнатній температурі вимірювали методом гідростатичного зважування в еталонному ізооктані.

Термограми ДСК було отримано в температурному інтервалі 253-373 К при швидкості нагрівання 5 К/хв. за допомогою модуля DSC Q2000 науково-дослідної станції виробництва TA Instruments (США).

На рис. 1 наведені термограми ДСК досліджених зразків, а в табл. зібрані їх теплофізичні властивості.

Розрахунок розмірів областей кооперативних перегрупувань (ОКП) (cooperatively rearranging regions) при склуванні проводили за допомогою рівняння [1,2]:

$$v_{\text{кооп}} = k \cdot T_g^2 \cdot \Delta C_p^{-1} / (\rho \cdot (\Delta T_g / 2)^2), \quad (1)$$

де: k = 1,38·10^{-23} Дж/К – постійна Больцмана, ΔC_p – стрибок теплоємності при склуванні, ρ – густина, ΔT_g – ширина температурного іінтервалу склування.

Характеристичну довжину ζ кожної структурної складової (СС) із областей кооперативних перегрупувань розраховували по формулі [3]:

$$\zeta = (3\, v_{\text{кооп}} / 4\,\pi)^{1/3} \quad (2)$$

Процеси ентропійної релаксації обробляли в рамках нелінійної моделі Адама-Гіббса (АГ) [4].

Конфігураційна ентропія кожної термодинамічної системи може бути розрахована як [5] :

$$S_c(T) = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta C_p(T)}{T} dT, \quad (3)$$

де: $\Delta C_p\ (T_i) = (C_{pe} - C_{pg})_{Ti}$ – різниця теплоємностей у високоеластичному (C_{pe}) та твердому станах (C_{pg}) при кожній температурі. Фізичний зміст формули (3): S_c – це зміна кількості конфігурацій термодинамічної системи після переходу від склоподібного до високоеластичного стану.

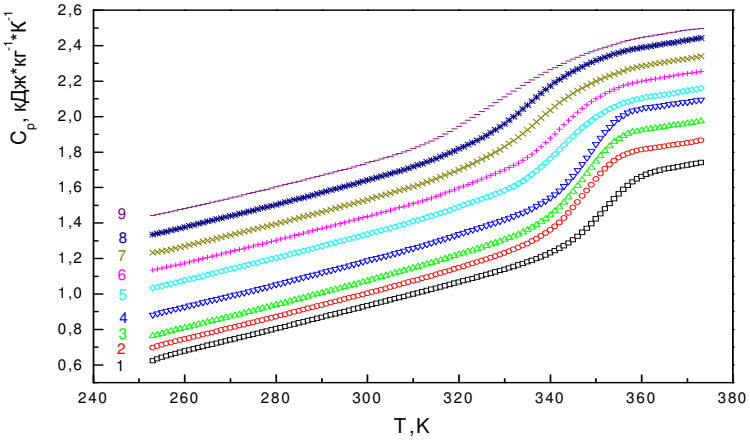


Рисунок 1. Термограми ДСК досліджених НК. Масовий вміст БКНТ: 1– 0%, 2 – 0,05%, 3 – 0,08%, 4 – 0,1%, 5 – 0,2%, 6 – 0,3%, 7 – 0,4%, 8 – 0,5%, 9 – 1,0% (зі зростанням порядкового номера зразка термограми зсунуті по осі ординат одна відносно іншої по осі ординат на 0,1 кДж/(кг·К)).

Характеристичні часи релаксації структурних перегрупувань при переході від твердого до рівноважного високоеластичного стану отримували з рівняння [5]:

$$\tau^{eq}(T) = \tau_0 \exp\left(\frac{B}{S_c(T)\cdot T}\right) \qquad (4)$$

У рівнянні (4) $\tau_0 = 1{\cdot}10^{-14}$ сек – час, що відповідає швидкості розповсюдження фононів у полімерах, $B=1000$ кДж/кг – найбільш вірогідна величина для матеріалів подібної хімічної будови [4].

За фізичним змістом $\tau^{eq}(T)$ – це час, необхідний для переходу термодинамічної системи з твердого до високоеластичного стану при даній температурі.

Підставивши у рівняння (3) замість C_{pe} експериментальні значення C_p,а отримані $S_c(T)$ – у рівняння (4) отримаємо характеристичні часи релаксації для досліджуваної термодинамічної системи $\tau(T)$.

З рисунку 3б видно, що найбільшу рухливість (найменше τ_{Tg}) має зразок з масовим вмістом БКНТ 0,1%.

В роботах [6,7] показано, що залежність τ від $1/T$ може бути оброблена в рамках рівняння, подібного до залежності Фогеля-Таммана-Фальчера (ФТФ) (рис. 2а):

$$\tau(T) = A' \exp\left(\frac{DT_0}{T - T_0}\right), \qquad (5)$$

де: параметри A' та D відповідають мінімуму середньоквадратичного відхилення експериментальних значень залежності τ від $1/T$, D – параметр "крихкості", що був запропонований Анжелом [7]). По аналогії з температурою β – релаксації у дослідженнях термостимульованого струму деполяризації T_o – це температура, при якій під час нагрівання зразка окрім коливальних з'являються обертальні ступені свободи. Тобто з'являється конфігураційний внесок у загальну теплоємність.

З аналізу рівнянь (3), (4) та (5) слідує, що, у ряду досліджених НК найвищу молекулярну рухливість (тобто найменші часи релаксації) буде мати зразок з максимальною величиною $S_c(T) \sim \Delta C_p$ (найменшими значеннями $\tau(T)$), незалежно від абсолютних величин B та τ_o. На нашу думку, рухливість аморфних полімерів визначає час релаксації при температурі склування τ_{Tg}.

Аналізуючи формули (3), (4) та (5) можна зробити висновок, що параметр "крихкості" D - це здатність зразка до перегрупувань при зміні температури. Високе значення D означатиме, що зразок "крихкий" і здатен до саморуйнування внаслідок внутрішніх напруг при різкій зміні температури (що перевищує час характеристичний релаксації), а високе D – що зразок здатен швидких перегрупувань. тобто " не крихкий".

Експериментальні дані та результати їх обробки по рівнянням (1),(2) і (5) наведені на рис. 2, чисельні значення параметрів – у таблиці.

Таблиця

Теплофізичні та релаксаційні властивості НК

Вміст, КНТ, %	ρ, кг/м³	T_g, К	ΔT_g, К	ΔC_p, кДж/(кг·К)	v, нм³	l, нм	A', сек	T_o, К	D
0	1167,0	348,0	26,2	0,382	21,8	1,73	1,335E-13	148,9	8,48
0,05	1167,5	346,5	25,3	0,454	19,5	1,67	9,955E-14	152,3	5,65
0,08	1168,0	346,2	25,4	0,510	17,2	1,60	8,35E-14	151,5	5,63
0,10	1168,0	345,5	25,3	0,530	16,6	1,58	7,25E-14	151,1	5,61
0,20	1169,0	344,5	27,5	0,424	17,5	1,59	7,17E-14	150,6	7,23
0,30	1170,0	342,0	30,2	0,420	14,4	1,51	7,18E-14	151,2	6,69
0,40	1171,0	338,1	36,4	0,414	9,82	1,33	7,24E-14	151,1	7,13
0,50	1172,0	336,0	40,4	0,410	7,95	1,24	7,11E-14	150,8	6,60
1,00	1168,2	333,2	48,3	0,339	6,63	1,16	7,32E-14	151,3	7,20

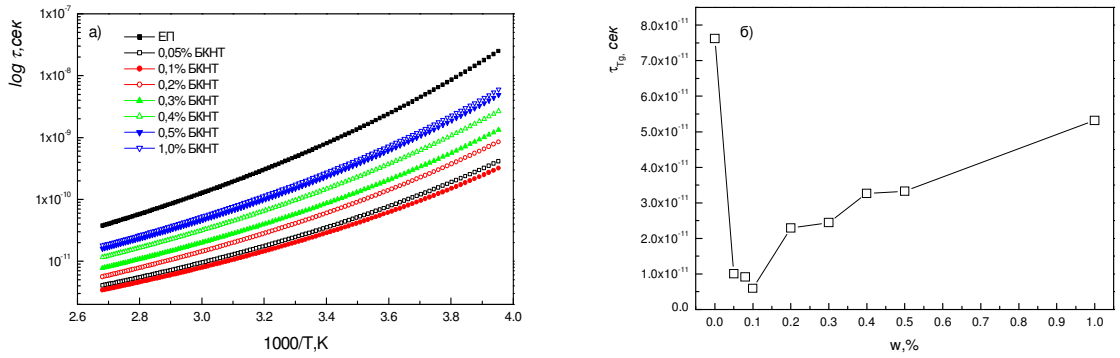


Рисунок 2. Температурна залежність характеристичних часів релаксації для досліджених НК (а). Дискретні позначення – експериментальні результати, суцільні лінії – обробка в рамках рівняння (5). Концентраційна залежність часу релаксації при температурі склування (б).

Висновки

Виявлено зниження характеристичних часів релаксації при склуванні НК відносно чистого ЕС. Визначено, що мінімальні значення часів релаксації мають зразки з масовим вмістом БКНТ w = 0,1%. Цей результат разом із найбільшими величинами стрибка теплоємності при їх склуванні свідчать про максимальну молекулярну рухливість та найменшу «крихкість» у нанокомпозитах при такому співвідношенні компонентів.

1. *Schroter K.* Characteristic lenght of glass transition heterogeneity from calorimetry // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2006. – Vol. 352, № 3. – P. 3249-3254.
2. *Korus J., Beiner M., Busse K., Kahle S., Unger R., Donth E.* Heat capacity spectroscopy at the glass transition in polymers Thermochimica Acta. – 1997. – Vol. 304-305, №3. – P. 99 -110.
3. *Donth E.* Characteristic length of glass transition // Journal of Non-Crystalline Solids. – 1991. – Vol. 131-133. – Part 1, №11. – P. 204-206.
4. *Hutchnson J., Montserrat S., Calvenius Y., Cortes P.* On the application of the Adam-Gibbs equation to the non-equilibrium glassy state //J. of Non-Crystalline Solids. – 2002. – Vol. 307-310. – P. 412-416.
5. *Adam G. and Gibbs J.H.* On the Temperature Dependence of Cooperative Relaxation Properties in Glass Forming Liquids // J. Phem. Phys.– 1965. – Vol. 43, №1. –139-146.
6. *Calventus Y., Monterrat S., Hutchinson J.M.* Enthalpy relaxation of non-stiometric epoxy-amine resins// Polymer. – 2001. – Vol. 42, № 16. – P. 7081-7093.
7. *Angell C.A.* Relaxation in liquids, polymers and plastic crystals – strong/fragil pattern and problems. // J. Non-Crystal. Solids. – 1991. – Vol. 131-133. – P. 13-31.

ВПЛИВ ОЛІГОАЗОІНІЦІАТОРА НА ФОРМУВАННЯ НАПІВ-ВПС НА ОСНОВІ ЗШИТОГО ПОЛІУРЕТАНУ І ЛІНІЙНОГО ПОЛІМЕТИЛМЕТАКРИЛАТУ

Л.Ф. Косянчук, Т.Д. Ігнатова, О.І. Антоненко, Ю.В. Маслак

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
Харківське шосе, 48, 02160, Київ, Україна
todos@ihvs.nas.gov.ua

Досліджено процес формування in situ суміші лінійний поліметилметакрилат – зшитий поліуретан за наявності в вихідній реакційній системі різної кількості олігомерного азоініціатора, що містить фрагменти поліуретанового ланцюга і групи, здатні ініціювати радикальну полімеризацію метилметакрилату. Показано, що при використанні такого азоініціатора утворюються блоккополімери, які діють як компатибілізатори суміші, внаслідок чого уповільнюється процес фазового поділу і формується структура з меншими розмірами доменів, ніж в вихідній суміші без азоініціатора.

Відомо, що взаємопроникні полімерні сітки (ВПС) і напів-ВПС – це, як правило, гетерогенні структури внаслідок несумісності їх компонентів, яка призводить до фазового поділу в процесі формування таких систем із однофазних сумішей. При цьому незначна міжфазна адгезія часто спричинює незадовільні фізико-механічні властивості систем. Для підвищення сумісності компонентів і покращання властивостей ВПС і напів-ВПС необхідно загальмувати процес фазового поділу з метою отримання більш тонкої дисперсної структури сумішей. Для цього в суміші вводять так звані компатибілізатори (макро- або низькомолекулярні сполуки), які здатні взаємодіяти з компонентами суміші на межі поділу фаз на фізичному або хімічному рівні. Зменшуючи міжфазний натяг, такі компатибілізатори затримують фазовий поділ в системі, що призводить до її стабілізації і кращого диспергування одного компонента в іншому.

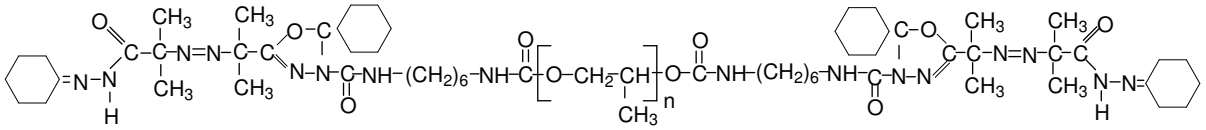
Ефективними компатибілізаторами для ВПС і напів-ВПС є прищеплені або блоккополімери з блоками тієї самої хімічної будови, що і змішувані компоненти. Одним зі способів отримання таких кополімерів *in situ* при формуванні ВПС і напів-ВПС може бути використання макроініціаторів (полімерних або олігомерних), молекули яких складаються із фрагментів одного із компонентів суміші і здатні викликати полімерізацію іншого. Ми припустили, що, використовуючи такий олігомерний ініціатор, також можна регулювати процес формування структури в системах, що реагують.

Оскільки формування ВПС і напів-ВПС відбувається в результаті накладання двох процесів: хімічних реакцій утворення компонентів і викликаного ними фазового поділу, то їхню морфологію, а отже, і властивості можна регулювати, змінюючи співвідношення швидкостей цих двох процесів шляхом зміни умов полімеризації (співвідношення компонентів, температури, кількості ініціатора).

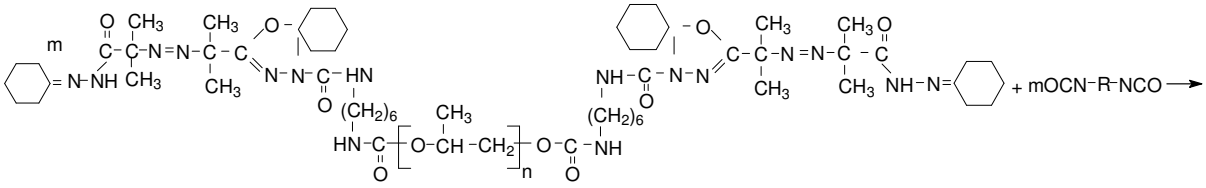
Дана робота присвячена дослідженню впливу олігомерного ініціатора на кінетику хімічних реакцій, індукований ними фазовий поділ, а також структуру напів-ВПС на основіі зшитого ПУ і лінійного ПММА при варіюванні умов синтезу компонентів.

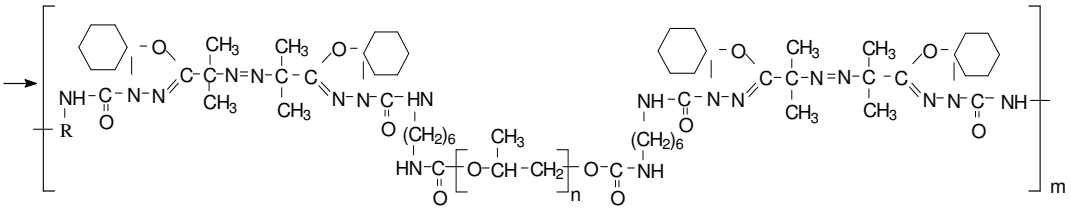
Сітчастий ПУ отримували із макродіізоціанату (МДІ) на основі олігодіетиленгліколькадипінату з ММ = 800 і гексаметилендіізоціанату та триметилолпропану як зшивача ланцюгів.

Використовували олігомерний азоініціатор (ОАІ) з формулою

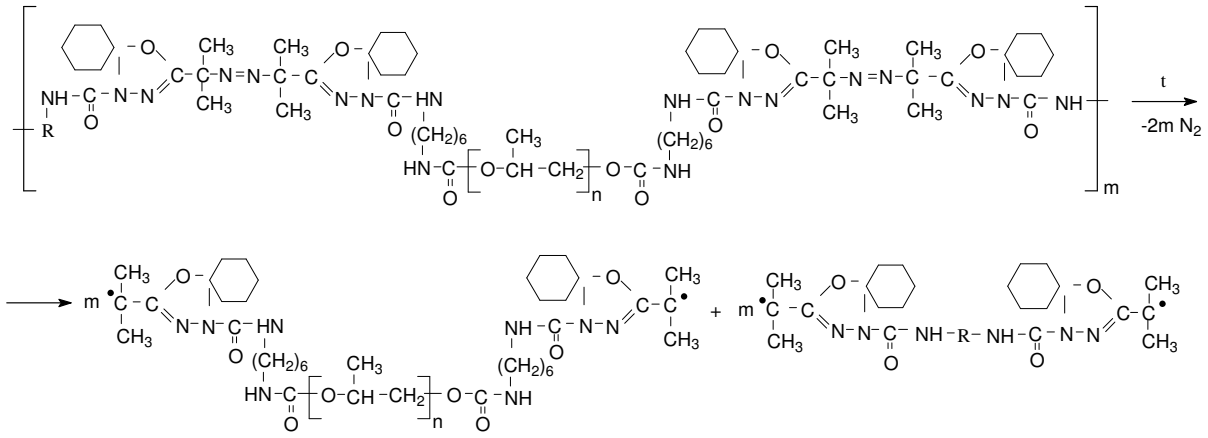


який при формуванні суміші ПУ/ПММА утворює в реакційній системі поліініціатор:





Його розклад призводить до виникнення двох бірадикалів



Наявність в системі двох типів бірадикалів сприяє утворенню блоккополімерів, що має впливати як на перебіг хімічних реакцій, так і на індукований ними фазовий поділ.

Досліджували суміші ПУ/ПММА складу 20/80 і 30/70 мас. % при варіюванні концентрації ОАІ і динітрилу азоізомасляної кислоти (ДАК) та незмінній їхній загальній концентрації 0.01 моль/л.

На рис. 1 показано вплив введення ОАІ на кінетику утворення ПУ і ПММА в суміші ПУ/ПММА складу 30/70 мас. %.

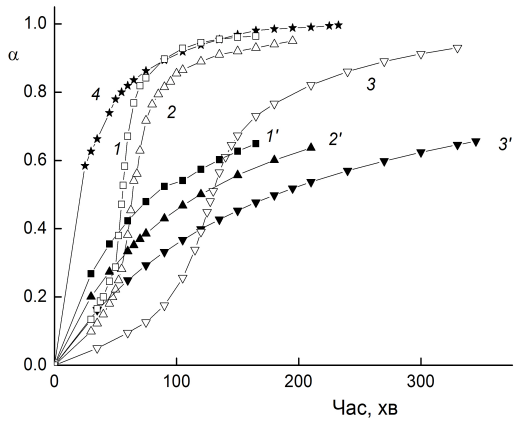


Рисунок 1. Кінетичні криві утворення ПММА (*1–3*) і ПУ (*1′–3′*) в суміші ПУ/ПММА складу 30/70 мас. % при концентрації ОАІ 0 (*1*, *1′*); 0.002 (*2*, *2′*) і 0.008 моль/л (*3*, *3′*), а також чистого ПУ (*4*).

Видно, що при введенні ОАІ та збільшенні його концентрації швидкість полімеризації ММА зменшується Причина такого падіння швидкості зумовлена меншою константою розкладу ОАІ порівняно з ДАК. Швидкість реакції утворення ПУ в суміші нижча, ніж для чистого ПУ, що викликане розведенням системи, а отже, зменшенням концентрації уретанових компонентів в одиниці об'єму. При введенні ОАІ швидкість утворення ПУ знижується, причому тим більше, чим більша концентрація ОАІ. Зниження швидкості утворення ПУ в даній системі, вірогідно, зумовлене тим, що кополімери, які виникають одночасно з компонентами суміші, можуть утворювати водневі зв'язки з макродіізоціанатом МДІ. Це призводить до зниження рухливості останнього і, як наслідок, до падіння швидкості утворення ПУ.

Кінетичні особливості утворення компонентів відбиваються і на фазовій поведінці суміші ПУ/ПММА. В таблиці наведені параметри індукованого хімічними реакціями фазового поділу, який вивчали методом світлорозсіяння згідно з методикою, описаною в [1].

Відомо [2], що фазовий поділ в реакційних системах може відбуватися за різними механізмами: нуклеації і росту або спінодальним, а також за двома механізмами в залежності від умов проведення процесу. При спінодальному механізмі фазового поділу на його початкових стадіях виконується співвідношення [3]

$$I = I_0 \exp[2R(q)]t \,, \quad (1)$$

де I – інтенсивність розсіяного світла, t – час, $R(q)$ – фактор підсилення, що характеризує швидкість наростання флуктуацій концентрації при фазовому поділі, q – хвильове число.

При механізмі нуклеації та росту, а також при спінодальному розпаді на пізніших стадіях, коли відбувається зміна розмірів структур, що розділяються, справедливе співвідношення [4]

$$I \sim (t - t_0)^{\beta}, \quad (2)$$

де t_0 – час індукції (час початку фазового поділу).

Згідно з рівняннями (1) і (2) залежності $\ln I = f(t)$ і $\ln I = f[\ln(t - t_0)]$ мають бути прямолінійними з нахилом $2R(q)$ і β відповідно.

На таких залежностях для вивчених сумішей спостерігаються по дві прямолінійнй ділянки, що свідчить про дві стадії фазового поділу. Оскільки на кожній зі стадій фазового поділу виконуються критерії і нуклеаційного, і спінодального механізмів, то, очевидно, можна припустити, що реальний механізм фазового поділу в даній системі – це накладання двох механізмів.

Таблиця ілюструє залежність параметрів фазового поділу в сумішах ПУ/ПММА від концентрації ОАІ. Видно, що незалежно від складу суміші зі збільшенням вмісту ОАІ збільшується час початку фазового поділу і час початку його другої стадії, а також зменшується швидкість фазового поділу (параметри $2R(q)$ і β). При цьому незалежно від наявності або відсутності ОАІ в системі швидкість фазового поділу більша і на першій, і на другій стадії для суміші з більшим вмістом ПУ (30 мас. %).

Таку фазову поведінку напів-ВПС ПУ/ПММА можна пояснити тим, що в системі утворюються два типи блоккополімерів, які, маючи в своєму складі фрагменти компонентів напів-ВПС ПУ/ПММА, відіграють роль компатибілізаторів і гальмують процес фазового поділу.

Таблиця

Параметри фазового поділу

Склад ПУ/ПММА, мас. %	Концентрація ОАІ, моль/л	Час початку фазового поділу, хв	Час початку 2 стадії фазового поділу, хв	β_1	β_2	$2R(q) \times 10^3$, c^{-1} 1-а ділянка	$2R(q) \times 10^3$, c^{-1} 2-а ділянка
20/80	0	22	31	1.39	4.16	0.50	2.70
	0.002	25	37	1.27	2.65	1.15	1.61
	0.008	38	45	1.37	2.45	0.53	1.48
30/70	0	20	25	1.61	3.10	1.00	3.33
	0.002	22	29	1.26	2.74	1.11	2.62
	0.008	35	43	1.57	2.48	0.93	1.65

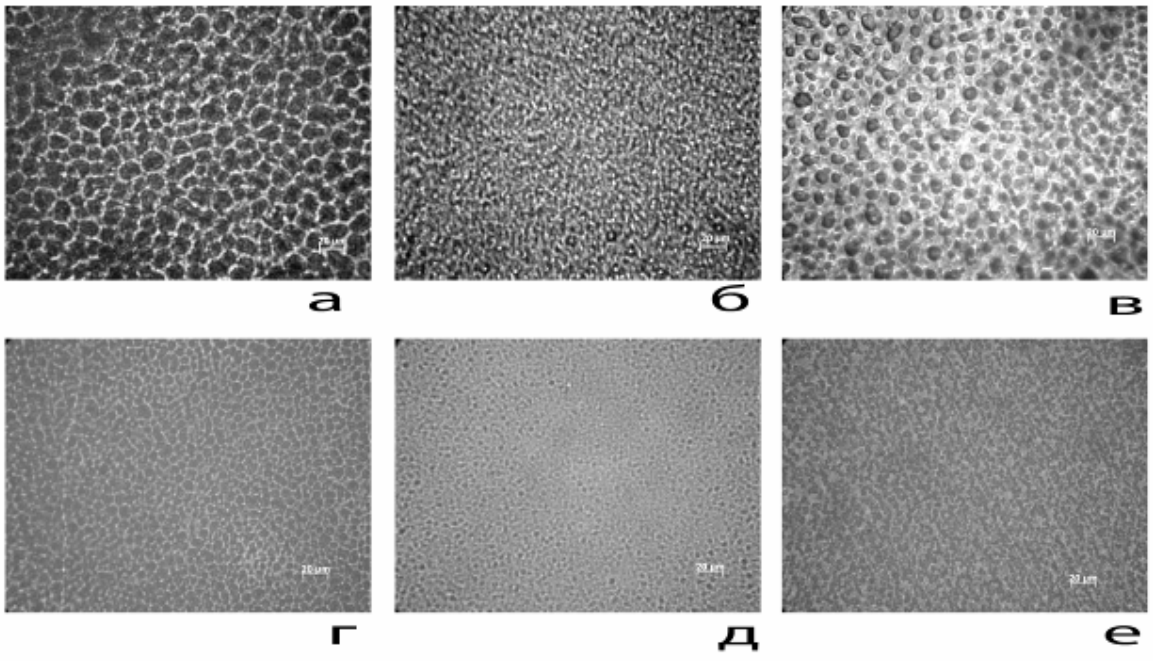


Рисунок 2. Мікрофотографії сформованих *in situ* сумішей ПУ/ПММА складу 30/70 (а–в) і 20/80 мас. % (г–е) при концентрації ОАІ 0 (а, г), 0.002 (б, д) і 0.008 моль/л (в, е).

Таким чином, вводячи олігомерний азоініціатор в реакційну суміш одночасно з її копонентами, можна отримувати блоккополімери-компатибілізатори безпосередньо и процесі синтезу напів-ВПС, що дає змогу регулювати швидкість фазового поділу в системі, а отже, і її структуру. Це підтверджують і дані оптичної мікроскопії. На рис. 2 наведені мікрофотографії кінцевих напів-ВПС, які показують, що введення ОАІ в реакційну суміш дійсно сприяє утворенню більш тонкої структури сумішей з меншими розмірами доменів, ніж в вихідній суміші без азоініціатора.

1. Lipatov Yu.S., Kosyanchuk L.F., Nesterov A.E. // Polym. Intern. – 2002. – Vol. 51, № 9. – P. 772.
2. Ignatova T.D., Kosyanchuk L.F., Todosiychuk T.T., Nesterov A.E. // Composite Interfaces. – 2011. –
3. Vol. 18, № 3. – P. 185.
4. Van Aartsen J.J., Smolders C.A. // Eur. Polym. J. – 1970. – Vol. 6, № 8. – P. 1105.
5. Okada M., Fujimoto K., Nose T. // Macromolecules. – 1995. – Vol. 28, № 6. – P. 1795.

ДОСЛІДЖЕННЯ АКУСТИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ ЛІНІЙНИХ ГНУЧКОЛАНЦЮГОВИХ ПОЛІМЕРІВ В ОБЛАСТІ ЗВУКОВИХ ЧАСТОТ

В.В. Крівцов, Є.В. Малиновський, В.О. Сідлецький

Рівненський державний гуманітарний університет
вул.Остафова, 31, 33000, Рівне, Україна
valek.krivtsov@gmail.com

Досліджено полімерні системи, отримані на основі ПВХ, який наповнювали нанодисперсними частками металів методом електричного вибуху провідників, та пластифіковані дибутилфталатом ПВХ-системи. Методом вимушених резонансних коливань на звукових частотах вивчені основні параметри акустичних і в'язкопружних властивостей цих видів ПВХ-композитів та встановлені їх температурні залежності. Відкриваються перспективи використання таких матеріалів як вібро- та звукоізоляторів.

Акустичні властивості полімерних матеріалів вивчають для визначення їх в'язкопружних характеристик, оцінці напруженого стану та виявлення тріщин, ефективності ударної дії, при виборі звукоізоляційних матеріалів тощо.

Незворотні втрати енергії при поширенні пружних хвиль пов'язані з акустичним поглинанням гнучколанцюгових полімерів і обумовлені в основному внутрішнім тертям із теплопровідністю. У різних частотних діапазонах внесок цих механізмів у загальне поглинання неоднаковий, тому що їх параметри залежать від частоти хвилі. Акустичне поглинання – одна з причин дисперсії швидкостей пружних хвиль і спотворення імпульсних сигналів, що поширюються в полімерах. Ступінь загасання коливань оцінюють за допомогою коефіцієнта втрат або добротності. До основних показників акустичних властивостей відноситься також швидкість поширення пружних (поздовжніх, поперечних і поверхневих) хвиль.

Акустичні властивості полімерів знаходяться у стійкому функціональному зв'язку з їх фізико-механічними властивостями: динамічними модулями пружності та зсуву, комплексним коефіцієнтом Пуассона, тангенсом кута механічних втрат, часом релаксації та його спектром. Крім того, акустичні характеристики пов'язані з термодинамічним станом і структурними особливостями середовища, з показниками якості полімерних матеріалів.

Встановлення взаємозв'язку між особливостями структурної організації полімерних систем та їх властивостями є фундаментальною проблемою фізики полімерів. Динамічні акустичні властивості полімерів чутливі до внутрішньої архітектури полімерної системи, що є важливим з точки зору практичного їх застосування.

Останнім часом проблема взаємозв'язку структури і динаміки стає особливо актуальною у зв'язку з появою все більш складноорганізованих високомолекулярних систем.

У зв'язку з цим необхідні дослідження динамічних властивостей гетерогенних полімерних систем, особливо в частотному (40÷400) Гц діапазоні використання. Такі динамічні дослідження відносяться до неруйнівних методів контролю стану матеріалу та дозволяють визначати структурні особливості полімерних систем і їх пружні властивості.

Метою роботи є вивчення акустичних властивостей полімерних систем, отриманих на основі типового лінійного гнучколанцюгового полімеру – полівінілхлориду (ПВХ), а також встановлення факторів, що визначають ці властивості в області звукових частот.

Об'єкти дослідження – полімерні системи, одержані на основі ПВХ, який пластифікували дибутилфталатом (ДБФ), наповнювали наночастинками міді та ніхрому.

Методи дослідження. Для експериментального дослідження в'язкопружних властивостей полімерних матеріалів застосовували метод вимушених резонансних коливань консольно-закріпленого стержня на звукових частотах.

Метод полягає у вимірюванні амплітуди коливань вільного кінця в'язкопружного стержня при зміні частоти змушуючої сили, прикладеної до іншого, закріпленого кінця. За вимірами амплітуди поперечних коливань зразка при різних частотах будуються резонансні криві, параметри яких (резонансна частота ν_p та півширина $\Delta\nu$) входять в розрахункові формули для динамічного модуля пружності E' та фактора механічних втрат $tg\delta$. Крім того, можна безпосередньо виміряти швидкість і коефіцієнт загасання поздовжніх хвиль у досліджуваному полімерному матеріалі.

У роботі досліджували полімерні системи, отримані на основі ПВХ, який наповнювали нанодисперсними частками металів методом електричного вибуху провідників. Електричний вибух металевих провідників здійснювали в спеціальній кюветі безпосередньо в масі дисперсного ПВХ. ПВХ-металонанокомпозити з різним об'ємним вмістом нанодисперсних частинок металу отримували шляхом

варіювання маси дисперсного ПВХ і кількості скоєних вибухів провідників в ньому з наступним гарячим пресуванням отриманої консистенції в Т-р режимі.

Для визначення якісного складу та середнього розміру нанодисперсних частинок використовували метод рентгенофазового аналізу. Математичну обробку експериментальних результатів здійснювали за допомогою програм X-Ray Scanner 1.1, X-Ray Graphic V 1.28 і ORIGIN 8.

Зразки для досліджень виготовляли у вигляді пластин товщиною $(0,5...1,0)\cdot10^{-4}$ м, шириною $(4...6)\cdot10^{-3}$ м, довжиною $(10...50)\cdot10^{-3}$ м методом пресування в Т-р режимі при $T>T_c$ і $p = 10^7$ Па з наступним охолодженням під тиском до кімнатної температури зі швидкістю 3 град/хв.

В результаті проведеної роботи були вивчені основні параметри акустичних і в'язкопружних властивостей досліджуваних ПВХ-композитів та виявлені їх температурні залежності.

При цьому встановлено, що:

1. Температурні залежності в'язкопружних властивостей ПВХ-систем дають можливість охарактеризувати структуру та релаксаційний стан матеріалу, вказати їх експлуатаційні властивості.

2. Полівінілхлорид є типовим аморфним термопластам, тобто він залишається доволі жорстким до температури склування, а потім його жорсткість стрімко падає. Шляхом додавання пластифікаторів можна змістити температуру склування в область більш низьких температур. При цьому відбувається зменшення модуля пружності E′ в широкому температурному інтервалі. Подальше збільшення концентрації пластифікаторів призводить до того, що графік залежності E′(T) по формі стає схожим на відповідну криву для еластомерів. Введення в ПВХ малої кількості ДБФ (до 5 об. %) призводить до збільшення E′. Отримані результати підтверджують існування міжструктурних утворень, що виникають при "антипластифікації" лінійних полімерів.

3. Наповнення полімерів наночастинками металів є одним з перспективних напрямків зміни їх механічних та експлуатаційних властивостей. Динамічний модуль пружності зразків ПВХ з нанодисперсними частинками металів, отриманих методом електричного вибуху провідників, в області малих добавок зменшує свої значення із збільшенням концентрації наповнювача.

4. Швидкість поширення пружних поздовжніх хвиль у нанонаповнених ПВХ зразках також зменшується, як і здатність полімерного матеріалу переносити енергію звукових коливань. Відкриваються перспективи використання таких матеріалів як вібро- та звукоізоляторів.

5. Отримані металонанокомпозити мають температуростійкі показники в діапазоні $293\ K \le T \le T_c$ при багаторазовому нагріванні до 353 К. У цьому температурному діапазоні для всіх нанокомпозицій спостерігається зменшення модуля пружності приблизно на 20 % при збільшенні Т, що можна пояснити ослабленням міжмолекулярних фізичних зв'язків та зміною гнучкості макромолекул.

6. Результати проведених експериментів і чисельного аналізу показують, що отримані ПВХ- системи в умовах випробування поводяться як в'язкопружні матеріали, які теоретично задовільно описуються моделлю Кельвіна-Фойгта.

ВЫСОКОКОНЦЕНТРИРОВАННЫЕ ВОДНЫЕ ДИСПЕРСИИ ИЗ НАНОПОРОШКОВ ОКСИДА ИТТРИЯ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ЛАЗЕРНОГО СИНТЕЗА

И.В. Крутикова[1], М.Г. Иванов[1], И.С. Пузырев[2]

[1]Институт электрофизики Уральского отделения Российской академии наук
Россия, 620016, Екатеринбург, ул. Амундсена, д.106
[2]Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского
Уральского отделения Российской академии наук
Россия, 620041, Екатеринбург, ул. С. Ковалевской/Академическая д.22/20

Создание новых оптических материалов относится к одной из наиболее актуальных задач материаловедения, так как появление нового материала всегда влечёт за собой изготовление новых устройств или улучшение характеристик уже имеющихся приборов. При оптимальном выборе технологических методов и применении нанопорошков, в качестве исходных материалов, стало возможно получение высокоплотной прозрачной керамики с высокими оптическими свойствами, которые позволяют использовать такую керамику как активную среду для твердотельных лазеров.

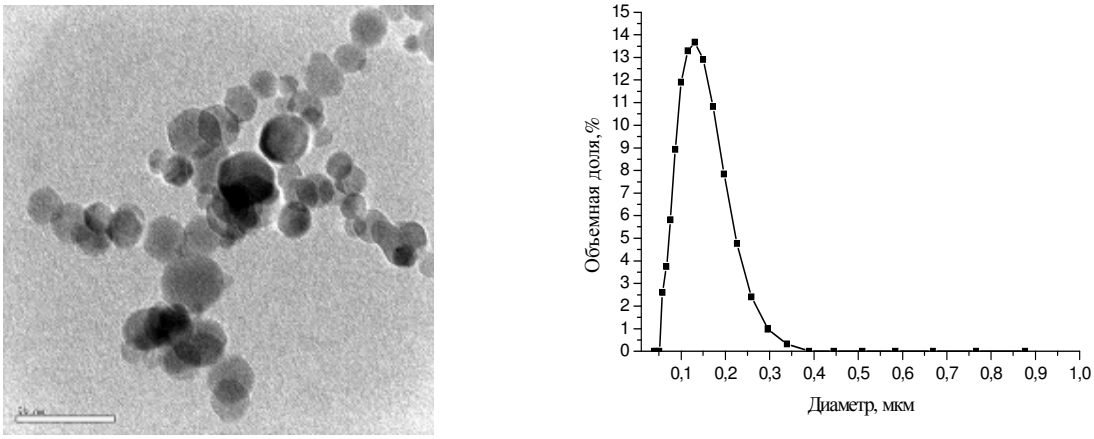
Проблема производства высокоплотной прозрачной керамики $Nd^{3+}:Y_2O_3$ (NDY) связана, в первую очередь, с получением нанопорошковых компактов с однородным распределением плотности [1]. Для компактирования нанопорошков используются различные методы, наиболее перспективным из которых представляется шликерное литье высококонцентрированных суспензий, позволяющее получать плотные однородные крупногабаритные компакты. При этом основная задача заключается в выборе оптимального поверхностно-активного вещества (ПАВ) для получения высококонцентрированных суспензий низкой вязкости.

В настоящей работе, для изготовления шликера был использован нанопорошок оксида иттрия, допированный неодимом, полученный методом лазерного испарения материала [2]. Нанопорошок NDY, состоящий из наночастиц со средним размером 15÷20 нм, имеющих сферическую форму (рис. 1, 2), подвергался отжигу на воздухе. Удельная поверхность порошка после отжига составила порядка 30 м²/г.

Для того чтобы получить низковязкую суспензию из наночастиц, порошки необходимо дезагрегировать. Применение ультразвуковой обработки суспензии NDY позволяет разбить агломераты частиц и получить достаточно однородные по размеру частицы.

Агрегативную устойчивость суспензии можно регулировать введением органических веществ. В качестве дисперсантов были использованы анионные полимеры (поликарбоксилаты: полиакриловая (ПАК) и полиметакриловая (ПМАК) кислоты). Для низкоконцентрированных суспензий, с различным содержанием ПАВ на единицу поверхности нанопорошка, были проведены измерения дзета-потенциала (электрокинетический потенциал) и уровня pH, позволяющие привести оценку стабильности дисперсной фазы данной системы.

При использовании ПАК предпочтительнее является полимер, имеющей ММ = $3 \cdot 10^3$ г/моль. Тем не менее, наибольшие абсолютные значения дзета-потенциала наблюдаются при использовании в качестве дисперсанта ПМАК.



(а) (б)

Рисунок. Микрофотография нанопорошка NDY (JEOL JEM-2100) (а) и распределение частиц NDY по размерам в водной среде (Horiba LA-950) (б).

При изучении влияния pH на вязкость суспензий нанопорошков NDY, было обнаружено, что оптимальный интервал значений pH суспензий для обеспечения наименьшей вязкости 10,5-11,5.

Известно, что дисперсанты с разной молекулярной массой по-разному влияют на свойства суспензий порошков. Исследование зависимости вязкости суспензий от содержания ПАК разного молекулярного веса показало, что использование в качестве дисперсанта ПАК с меньшим молекулярным весом приводит к снижению вязкости. Оптимальным количеством дисперсанта является 1,5 мг/м^2.

На основе данных измерений были выбраны оптимальные условия для получения высококонцентрированных суспензий. Шликерное литье таких суспензий позволило формовать компакты с высокой относительной плотностью, порядка 60%.

1. Krell A, Hutzler T, Klimke J, J. Eur. Ceram. Soc., 2009, 29, 207-221
2. Osipov V.V., Kotov Yu.A., Ivanov M.G., Samatov O.M., Lisenkov V.V., Platonov V.V., Murzakaev A.I., Azarkevich E.I. Laser synthesis of nanopowders. // Laser Physics. 2006. V. 16 №1. P. 116-125.

ПОЛУЧЕНИЕ ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИХ ЭПОКСИПОЛИИМИДНЫХ КОМПОЗИЦИЙ И ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ИХ ОСНОВЕ

Э.Т. Крутько[1], Т.Н. Воробьева[2], М.В. Журавлева[1], Т.А. Жарская[1], Н.Р. Прокопчук[1]

[1]Белорусский государственный технологический университет
ул. Свердлова 13а, 220050 Минск, Беларусь
ela_krutko@mail.ru
[2]Белорусский государственный университет
ул. Ленинградская 14, Минск, Беларусь

Статья посвящена химической модификации ароматического 4,4'–дифенилоксидбензофенонимида (ПИ) с широко применяемыми эпоксидными смолами и тетрамалеинамидокислотой. Установлено, что использование таких композиций, позволяет получить пленки и лаковые покрытия. Изучены деформационно-прочностные свойства, термическая стабильность, энергетические параметры и структурные характеристики модифицированного ПИ. Результаты исследований свидетельствуют о существенном улучшении эксплуатационных свойств и термической стабильности ПИ-пленок, содержащих вышеуказанные модификаторы.

Одним из перспективных направлений регулирования эксплуатационных свойств промышленно-производимых полимеров и олигомеров является их химическое модифицирование полифункциональными реагентами. Такой подход обеспечивает возможность расширения ассортимента востребованных материалов в ряде отраслей новейших технологий. Среди известных перспективных полимеров нового поколения особое место занимают ароматические полиимиды (ПИ). На их основе получают материалы, способные работать в широком температурном интервале: они сохраняют прочность и эластичность от – 196 до 400–500°С. Полиимиды стойки к радиационному облучению, обладают высокой химической стойкостью, имеют низкий коэффициент линейного термического разложения. Однако в ряде случаев практического использования ПИ требуется улучшение их эксплуатационных свойств, что возможно достичь посредством химической модификации полимера [1].

В настоящей работе представлены результаты исследований по синтезу пленкообразующих полимерных систем на основе полиимидов, полученных из диангидрида бензофенонтетракарбоновой кислоты и 4,4'-диаминодифенилоксида. В качестве комплексного модификатора использовали реакционноспособную эпоксидиановую смолу марки ЭД-41р, содержащую карбоксилсодержащее соединение – тетрамалеамидокислоту (ТМАК).

Получение полиимида и модифицированных имидосодержащих пленкообразующих композиций осуществляли двухстадийным способом, включающим низкотемпературную поликонденсацию эквимольных соотношений диамина с диангидридом в среде диметилформамида, диметилацетамида, диметилсульфоксида, N-метилпирролидона или их смесей, с последующим добавлением в раствор образующихся полиамидокислот (ПАК) расчетных количеств комплексного модификатора (эпоксидиановой смолы, содержащей ТМАК). Из полученных растворов отливали пленки на стеклянные, металлические (медные) субстраты. После удаления растворителя пленки снимали с подложки и прогревали в вакууме или инертной среде при повышении температуры от 20 до 350-380°С со скоростью подъема температуры 10° в минуту в зависимости от состава получаемых композиций.

Для исследования свойств полученных пленок, а также защитных покрытий металлических рисунков, формируемых на гибких полипиромеллитимидных субстратах из растворов меднения, использовали метод ИК-спектроскопии, термоаналитическую систему TGA/DSCI "Metter Toledo" (Швейцария). Деформационно-прочностные свойства пленок изучали на испытательной разрывной машине по стандартной методике, эластичность покрытий оценивали по числу перегибов на 180° при радиусе перегиба 0,1 мм. Коррозионную стойкость металлических проводников оценивали косвенно по падению удельной электропроводности, измеряемой перед загрузкой в камеру влажности и в процессе выдержки образцов в ней.

Использование модифицированных комплексным модификатором полиимидных композиций позволило получить на полиимидной пленке с нанесенным на нее функциональным металлическим рисунком (гибкий субстрат) защитное покрытие с более высокой адгезией и эластичностью по сравнению с исходной немодифицированной ПАК.

Как показали результаты испытаний, формирование защитных покрытий из разработанных пленкообразующих композиций

значительно улучшает эксплуатационные характеристики функциональных металлических рисунков – эластичность в 11–13 раз, а электропроводность после климатических испытаний в 10 раз. Следует отметить, что без использования защитного покрытия функциональные медные рисунки на полиимидной пленке выдерживают без отслаивания меди от ПИ подложки не более 2 перегибов на 180° при радиусе перегиба 0,1 мм, а удельная электропроводность медного покрытия толщиной 25-30 мкм снижается после пребывания в камере влажности в течение 10 суток в 20 раз.

Температура начала термоокислительной деструкции пленок ПИ, содержащих комплексный модификатор в количестве 5 % мас., увеличивается на 22°С. С целью объяснения полученного положительного эффекта модификации ПИ были изучены структурные характеристики и энергетические параметры механической и термической деструкции изотропных пленок. Значения энергии активации термоокислительной деструкции модифицированных и немодифицированных образцов определялись по температурной зависимости разрушающего напряжения пленок и рассчитывались по уравнению Журкова [2]. Величина U_o (энергия активации термоокислительной деструкции пленок в области комнатных температур и структурночувствительного коэффициента γ, входящих в уравнение Журкова, определялись по температурной зависимости разрушающего напряжения пленок σ(Т) [3]. Величина U_o с точностью ±1 кДж/моль рассчитывалась по формуле:

$$U_o = T_o \cdot R \cdot T \cdot \ln(\tau_{эф}/\tau_o) \quad (1)$$

где температура нулевой прочности То, получена экстраполяцией линейного участка зависимости σ(Т) к значению σ=0; τо – константа.

Время деформирования образца пленки до его разрушения (t) определялось зажимной длиной образца, скоростью перемещения захватов, относительным удлинением при разрыве материала.

Энергия межмолекулярного взаимодействия рассчитывалась по величине разности энергий активации термоокислительной деструкции пленок (U_o) и их расплавов (ЕД).

Установлено, что энергия активации механического разрушения макромолекул в неупорядоченных областях структуры возрастает со 196 кДж/моль у немодифицированного ПИ до 264 кДж/моль у образцов, содержащих 5 мас.% комплексного модификатора (ЭС+ТМАК). Энергия межцепных взаимодействий за счет сшивания полиимидных цепей в аморфных областях фрагментами молекул эпоксидной смолы и тетрамалеинамидокислоты возрастает примерно на 50 кДж/моль. Причем, степень кристалличности полимеров, определяемая рентгеноструктурным методом, для исследованных образцов падает незначительно (всего на 4 % для композиционных пленок с оптимальным содержанием комплексного модификатора).

Степень кристалличности полимера определялась по формуле:

$$X = (\rho_{обр} - \rho_a)/(\rho_{кр} - \rho_a) \quad (2)$$

где $\rho_{обр}$ – плотность образцов, измеренная флотационным методом; ρ_a – плотность аморфных областей; $\rho_{кр}$ – плотность кристаллической решетки, определенная рентгеноструктурным методом.

Таким образом, улучшение термостойкости и прочностных характеристик модифицированных ПИ пленок, по-видимому, объясняется химической сшивкой макромолекул ПИ олигомерными молекулами модифицирующих компонентов.

1. Полиимиды. Синтез, свойства, применение / Э. Т. Крутько [и др.]; под общ. ред. Н. Р. Прокопчка. – Минск: БГТУ, 2002. – 304 с.
2. Broido, A. Simple sensitive graphical method of treating thermogravimetric analysis data / A. Broido // I. Polym.Sci. – 1969. – Vol.10.10 – P. 1761–1773.
3. Температурная зависимость прочности полимеров / А. В. Савицкий [и др.] // Высокомолекулярные соединения. – 1974. – Т(А) 16, № 9. – С. 2130-2135.

НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ ПОЛИУРЕТАНОВЫЕ СИСТЕМЫ – ПЕРСПЕКТИВНЫЕ АНТИКОРРОЗИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Н.Н. Ласковенко, Е.В. Лебедев

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

В данном сообщении приводятся результаты исследований синтеза, свойств и применения наноструктурированных пленкообразующих полиуретанов. Модификация сетчатого полиуретанового полимера синтезированными органо-неорганическими олигомерами дала возможность получить наноматериалы с улучшенною водо- и химической стойкостью, прочностью при ратяжении. Материали могут быть рекомендованы как антикоррозионные покрытия, герметики, иньекционные материалы, материалы специального назачения-антиобрастающие покрытия.

Лакокрасочные и полимерные покрытия выполняют защитные функции от разрушений ценных природных и синтетических материалов и, в первую очередь, металлов. Установлено, что при прекращении использования лакокрасочных материалов потеря метала от коррозии превысила бы их производство. Проблема защиты металлов от коррозии становится более острой в связи с исчерпанием природных руд и загрязнением окружающей среды, что усиливает химическую коррозию.

Аннотация. В данном сообщении приводятся результаты исследований синтеза, свойств и применения наноструктурированных пленкообразующих полиуретанов [1], которые рекомедуются к использованию как антикоррозийные, защитные покрытия, герметики, инъекционные материалы.

Цель работы. Получение наноструктурированных полиуретанов путем модификации сшитых полиуретанов органо-неорганическими наноструктурированными кремнийорганическими олигомерами, исследование их свойств, применение.

Методы исследования. В качестве методов исследования использованы ИК-спектральный, рентгено-структурный, дериватографический анализы, Гост-овские методы определения твердости, адгезии, прочности на разрыв и растяжение полимерных пленок, устойчивости покрытий в агрессивных средах.

Обсуждение результатов. Для проведения модификации полимеров, в частности, сетчатых полиуретанов (ПУ) на основе простых полиэфиров и ароматического полиизоцианата был использован наноструктурированный олигомер, полученный по золь-гель методу [2] – реакции гидролиз-сополиконденсации тетраэтоксисилана (ТЭОС) и фенилтриэтоксисилана (ФТЭОС) в кислой среде. Рентгено-струкурным, функционалиным, дериватографическим анализами установлено, что олигомеры наноструктурированы, при соотношении ТЭОС:ФТЭОС 1:2 - содержание фенильных групп в олигомере составляет 12%, температура размягчения 130° С, температура начала разложения (5%) - 300°С. За счет хорошей растворимости и технологичной температуре размягчения олигомеры могут практически использоваться в качестве модификаторов полимеров.При введении в полиуретановую матрицу наноструктурированного кремнийсодержащего олигомера (ТЭОС – ФТЭОС) в количестве (0,1- 0,5)% изменяются физико-химические и физико-механические свойства полимерной пленки: увеличиваются адгезия к металлу, относительная твердость и прочность пленки при растяжении (Рис. 1-2)

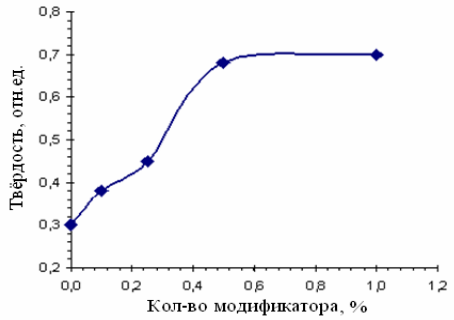


Рисунок 1. Изменение относительной твердости ПУ пленки от содержания модификатора.

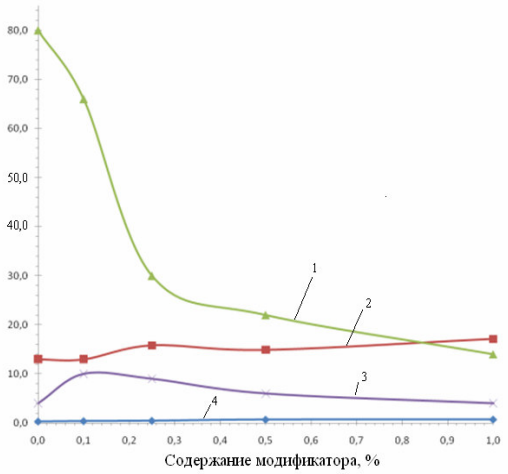


Рисунок 2. Изменение относительного удлинения, % - 1; прочности при растяжении, мПа - 2; адгезии, бал.- 3 ПУ пленки от содержания модификатора.

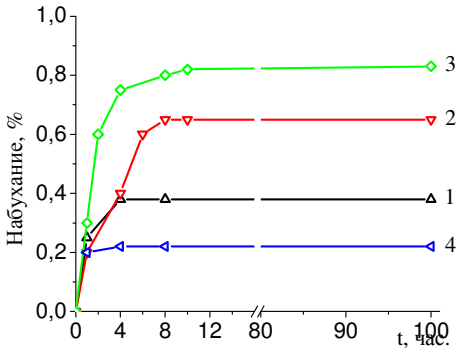


Рисунок 3. Кинетика набухания ПУ пленок, модифицированных 5 % олигомера – в дистиллированной (1) и морской воде (2), в 20 %-ых растворах H_2SO_4 (3) и NaOH (4)

Для проведения исследований защитных свойств, химической стойкости полиуретановых лакокрасочных наносистем использован метод определения стойкости образцов покрытий в различных агрессивных средах, гостовские методы определения коэффициентов диффузии и набухания полимеров: дистиллированная, морская вода; щелочные, кислые среды, соли. Исследования (рис. 3- 4, таблица) показали, что стойкость полиуретанового модифицированного покрытия возрастает в дистиллированной воде в 10 раз, в морской воде – в 2 раза, в щелочных средах и растворах солей - в 1.5-2 раза. Процент набухания в агрессивных средах незначителен (0,2 - 0,8), коэффициенты диффузии низкие.

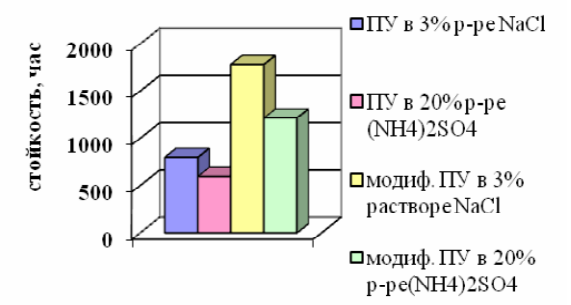


Рисунок 4. Стойкость полиуретана в агрессивных средах солей.

Теплофизические исследования модифицированных ПУ покрытий (рис. 5) показывают, что они достаточно термостойки: процесс разложения начинается с температуры (251-253) °С и протекает в две стадии.

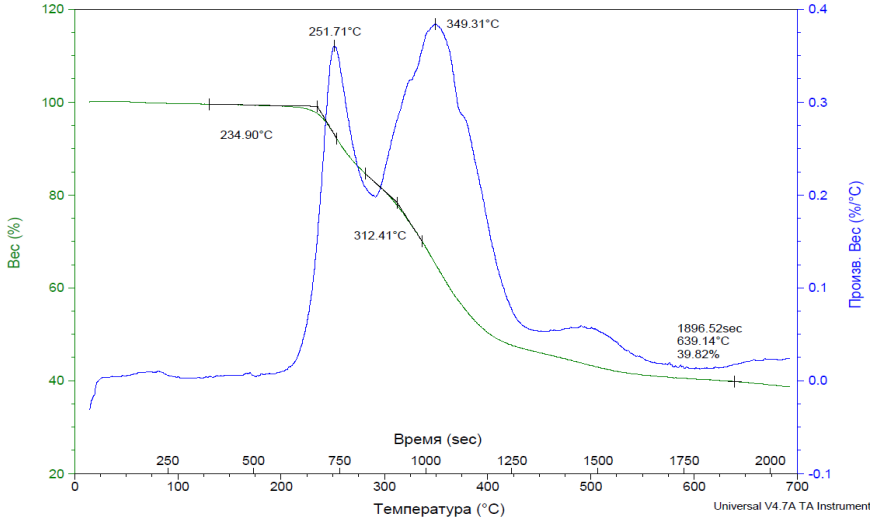


Рисунок 5. Термогравиметрические кривые наноструктурированного ПУ-покрытия.

Таблица

Некоторые свойства образца наноструктурированной полиуретановой эмали

Наименование показателя	Значение показателя	
	ПУ разного цвета	ПУ с модификатором
Массовая доля нелетучих, %	49-50	55-60
Рабочая вязкость по ВЗ-1 при (20±2)°С, сек	30-35	30
Укрывистость, г/м³	120-150	100-110
Время высыхания до степени 3, год	8	4
Прочность пленки при ударе, Дж	4-5	5
Еластичность пленки при изгибе, мм, не >	2	1
Относительное удлинение, %	70 - 100	90 - 150
Прочность пленки при растяжении, σ_p, мПа	20 - 35	45 - 50
Максимальная степень набухания, % в средах:		
– дистиллированная вода	2.6	1.5
– морская вода	1,9	0,6
25 % вий р-н $(NH_4)_2 SO_4$	1,25	0,8



Рисунок 6. Теплоцентрали.

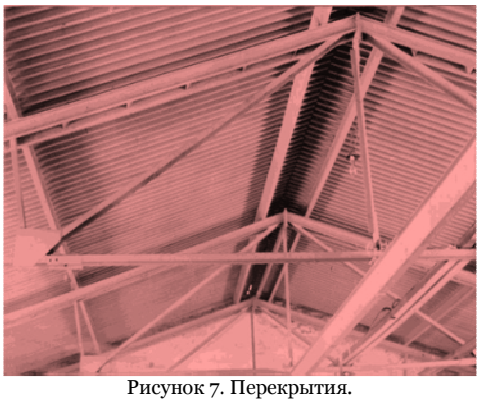


Рисунок 7. Перекрытия.

Проведена покраска оборудования (рис. 6- 7) на предприятиях с агрессивными средами: Киевский механический завод ”Магистраль,” Киевское строительное товарищество ”Лукомцентр,” Животноводческий комплекс «Журавка».

Заключение. Модификация сетчатого полиуретанового полимера синтезированными органо-неорганическими олигомерами дала возможность получить наноматериалы с улучшенной водо-, и химической стойкостью, прочностью при растяжении. Материалы могут бать рекомендованы как антикоррозионные покрытия, герметики, инъекционные материалы, материалы специального назначения - антиобрастающие покрытия.

1. Терещенко Т. А., Ласковенко Н. Н. Полімер-неорганічна композиція з уретан- вмісною фазою. // Украинский химический журнал.-2003.- Т. 69, № 10.- С. 119-123.
2. Кузнецова В.П., Ласковенко Н.Н., Омельченко С.И.Органо-неорганические полимеры, синтез и свойства.// Композиционные, полимерные материалы. - 2000.- №2.- С. 87 - 91.
3. В. Маруха, І Галань, Н. Ласковенко, М. Волошин, Я. Середницкий. Просторово і наноструктуровані кремнійорганічними модифікаторами поліуретанові інъекційні матеріали для протикорозійного захисту залізобетонних споруд. //Фізико-хімічна механіка матеріалів.- 2012.- №9.- С.550-555.

АКУСТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ГНУЧКОЛАНЦЮГОВИХ ПОЛІМЕРНИХ НАНОКОМПОЗИТІВ НА УЛЬТРАЗВУКОВИХ ЧАСТОТАХ

В.В. Левчук, Ю.Р. Максимцев, Б.С. Колупаєв

Рівненський державний гуманітарний університет
Остафова, 31, 33000, Рівне, Україна
levchuk_vv@ukr.net

В роботі розглянуто акустичні властивості гетерогенних полімерних систем в області 0,4 МГц. Встановлено, що акустичні характеристики матеріалу, який містить нанодисперсні частинки металу володіють ефективними параметрами величини яких можна напрямлено регулювати вмістом та типом інгредієнтів. Вказані шляхи використання розроблених композитів в вигляді демпферів, акустичних узгоджуючих систем з "гострим" резонансним проявом.

Однією із прикладних задач ультразвукової техніки є пошуки мікронеоднорідних тіл у яких одна із компонент перебуває у вигляді дисперсної фази, а інша утворює відповідну матрицю. Типовим прикладом таких систем являються гетерогенні полімерні композити (ГПК), де в якості наповнювача виступають нанодисперсні порошки металів. При цьому характерно. що це дає можливість на одній і тій же полімерній матриці отримати ряд матеріалів з новими акустичними властивостями. Однак, завершеної теорії з допомогою якої можна поснити дію адсорбції макромолекул на високорозвинених міжфазних поверхнях, як і вмісту та типу нанодисперсного наповнювача на комплекс властивостей ГПК, ще не існує. Відповідно, мета роботи – шляхом запровадження нового способу введення нанодисперсного металу, в результаті вибуху провідника, отримати ГПК, які володіють специфікою поведінки в ультразвуковому полі. Приведено результати вимірювання швидкості поздовжньої (υ_l), поперечної (υ_t) ультразвукової (УЗ) хвилі та величини коефіцієнтів їх поглинання (α_l, α_t) і акустичні опори на частоті 0,4 МГц в гетерогенних полімерних композитах на основі полівінілхлориду (ПВХ) при різних вмістах φ наповнювача ($0 \le \varphi \le 5{,}0$ об. %) – нанодисперсної міді (різних модифікацій та методів приготування), ніхрому, вольфраму. Середній розмір частинок нанодисперсного металу (d), визначений методом рентгеноструктурного аналізу (РСА) і Дебая-Шеррера-Селякова, становив (45±2) нм.

З умови, що $d \ll \lambda$ (де λ довжина УЗ хвилі) та наночастинки наповнювача рівномірно розподілені в об'ємі полімерної матриці, в'язкопружні властивості ГПК охарактеризовані ефективними значеннями динамічної густини (ρ), модуля пружності (E, μ), коефіцієнта Пуассона (ν), акустичного опору (ρ_a). Досліджена також резонансна дисперсія поздовжніх та поперечних хвиль в композитах при $\varphi > \varphi_{кр}$ ($\varphi_{кр}$ - критичний вміст наповнювача в ГПК). Встановлено, що характер кривих залежності $\upsilon_l(\upsilon_t) = f(\varphi)_T$ суттєво залежить від типу та вмісту наповнювача. У випадку зростання величини радіусів атомів нанодисперсного металу величина швидкостей УЗ хвиль нелінійно зменшується з підвищенням φ за рахунок зміни ефективного модуля пружності та переважаючого впливу зростання густини композиту.

За допомогою методу самоузгодженого поля проведено розрахунок параметрів Ламе (λ_i, μ_i) при умові $\chi s \ll 1$ (мікронеоднорідність середовища при $\varphi \to 0$, і згідно:

$$\rho_{еф} = \rho_1 \left[1 + \varphi \left(\frac{\rho_2}{\rho_1} - 1 \right) \right], \qquad (1)$$

$$E_{еф} = \frac{\lambda_1 + 2\mu_1}{1 + 3\varphi \dfrac{\lambda_1 + \frac{2}{3}\mu_1 - \lambda_2 - \frac{2}{3}\mu_2}{3\lambda_2 + 2\mu_2 + 4\mu_1} + \dfrac{10}{3}\varphi \left(1 - \dfrac{\mu_2}{\mu_1} \right) K}, \qquad (2)$$

$$\mu_{еф} = \frac{\mu_1}{1 + \frac{5}{2}\varphi \left(1 - \dfrac{\mu_2}{\mu_1} \right) \dfrac{\lambda_1 + 2\mu_1}{\mu_1} K}, \qquad (3)$$

$$K = \frac{6}{2\dfrac{\mu_2}{\mu_1}\dfrac{3\lambda_1 + 8\mu_1}{\mu_1} + \dfrac{9\lambda_1 + 14\mu_1}{\mu_1}} \qquad (4)$$

показано, що

$$\frac{\Delta E}{E} = A\varphi \text{ та } \frac{\Delta \mu}{\mu} = B\varphi; \qquad (5)$$

$$\rho_{al} = \rho \upsilon_l = \frac{\lambda_1 + 2\mu_1}{1 - \varphi A}; \; \rho_{at} = \rho \upsilon_t = \frac{\mu_1}{1 - \varphi B} \qquad (6)$$

де індекс "1" відноситься до матриці, а "2" – наповнювача.

З умови, що полімерну матрицю слід розглядати як в певній мірі структурно неоднорідне тіло з розмірами неоднорідностей порядку $(1\div10)\cdot10^{-10}$ м, які носять флуктуаційний нерівноважний характер, розглянуто коливання і хвилі в ГПК при $\varphi\geq\varphi_{кр}$. При цьому взаємодією між частинками нанодисперсного металу нехтуємо в порівнянні з пружною взаємодією наповнювача з полімерною матрицею. Характерно, що при періодичній дії поверхневих сил на ГПК з частотою близькою до власної частоти наповнювача, виникають їх резонансні коливання, при яких значно зростають сили взаємодії між компонентами, викликаючи градієнт тиску. Одержаний ефект дає можливість використати ГПК в якості демпферів (поглиначів) і узгоджувальних шарів у випромінювачах УЗ дефектоскопів. Оскільки $\rho_1 << \rho_2; E_1(\mu_1) << E_2(\mu_2)$, втрати на розсіювання енергії відіграють вирішальну роль у формуванні в'язкопружних властивостей матеріалу.

З умови, що $\beta_1<\beta_2$ (β_i - ізотермічне стиснення; i=1,2) та ($\chi s<<1$) визначено резонансну частоту коливань частонок нанодисперсного металу:

$$\omega_0 = \frac{1}{d}\left(\frac{3}{\rho_{еф}\beta_{еф}}\right)^{1/3}, \qquad (7)$$

де $\beta_{еф} = \beta_1(1-\varphi)+\beta_2\varphi\cdot$

Дослідження умови виникнення "гострого" резонансу в ГПК показало, що він можливий у випадку:

$$\chi a = \left(\frac{9\rho_1}{2\rho_2}+\rho_1\right)^{1/2}, \qquad (8)$$

при падаючій ультразвуковій хвилі з потенціалом $\varphi_0(z)=\varphi_0 e^{-j\chi z}$. Для розглянутих ГПК виконується умова $\rho_2>\rho_1$ і максимальне відношення $\rho_2/\rho_1\cong18$, що забезпечує величину $\chi a=1/2$. Це дає можливість цілеспрямовано підійти до створення активних багатоступеневих резонансних поглиначів енергії ультразвукового поля в широкому діапазоні частот.

ГУАНІДИНВМІСНИЙ ПОЛІАКРИЛАМІДНИЙ ГІДРОГЕЛЕВИЙ НОСІЙ

М.Я. Вортман, П.В. Вакулюк, І.М. Фуртат, В.М. Лемешко, Т.С. Іванова, С.О. Тригуб, А.Ф. Бурбан, В.В. Шевченко

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
Харківське шосе,48, 02160, Київ, Україна
vmar1962@i.ua
Національний університет «Києво-Могилянська академія»

Розроблено метод синтезу гуанідинвмісного поліакриламідного гідрогелевого носія, що забезпечує набрякання залежно від pH середовища, антимікробні властивості та пролонговане вивільнення лікарських засобів з можливістю трансдермального використання.

Широке застосування гідрогелевих носіїв зумовлене їхньою унікальною структурою, що забезпечує набрякання гідрогелів, а також високою біосумісністю. Створення сучасних багатофункціональних систем носій- лікарський препарат, здатних до пролонгованої та керованої доставки до органу-мішені інкорпорованих лікарських засобів, дозволяє контролювати швидкість вивільнення лікарського засобу в організмі та забезпечує його доставку безпосередньо до тієї ділянки тіла, яка його потребує. Найбільш поширеними для застосування в медицині набули поліакриламідні гідрогелі завдяки нетоксичності та високому ступіню набрякання, але вони не являються чутливими до pH середовища. Для надання pH-чутливості гідрогелям цікавими об'єктами можуть бути похідні такої високо основної сполуки як гуанідин.

Метою даної роботи був синтез гуанідинвмісного поліакріламідного гідрогелевого носія що забезпечує набрякання залежно від pH середовища, антимікробні властивості, інертність/нетоксичність та пролонговане вивільнення лікарських засобів з можливістю трансдермального використання.

Гуанідиновмісний олігомер лінійної будови синтезовано шляхом реакції між ароматичним олігоепоксидом та гуанідингідрохлоридом за схемою.

Синтез поліакриламідного (ПАА) гідрогелевого носія проводили радикальною сополімеризацією акриламіду та метиленбісакриламіду у воді за присутності гуанідиновмісного олігомеру та персульфату амонію у такій послідовності: спочатку проводили розчинення акриламіду; метиленбісакриламіду, лінійного гуанідиновмісного олігомеру (масовий вміст 30 %), персульфату амонію у воді, до концентрації 50 %, потім змішували отримані розчини за кімнатної температури та додавали каталізатор тетраметилетилендіамін. Гелеутворення зразків заданої форми відбувалось за кімнатної температури упродовж 10-15 хв. Отримані зразки гідрогелевого носія відмивали від залишків вихідних речовин, що не прореагували, дистильованою водою. Ступінь зшивання контролювали за вмістом гель-фракції, що складав 82-88 %. Зразки гідрогелю висушували за кімнатної температури.

Основною вимогою до гідрогелів як системи цілеспрямованого транспорту лікарських засобів насамперед є їхня здатність до забезпечення пролонгування дії та вивільнення препаратів з постійною швидкістю та запрограмованою концентрацією. При створенні трансдермальних терапевтичних систем доставки лікарських засобів необхідно враховувати здатність різних лікарських засобів проникати через неушкоджену шкіру, зокрема, через волосяні фолікули протоки сальних та потових залоз (що складає менше 1 % шкіри) може надходити від 0,01-0,1 % сполук що проходять через її роговий шар, окрім того необхідно враховувати показники pH шкіри залежно від анатомічної локалізації. Зокрема показники pH шкіри коливаються у діапазоні від 4,2 до 5,6, хоча залежно від віку, статі чи за певної патології ці показники можуть подовжуватися до 6,4 та 6,5.

Набрякання синтезованих зразків гідрогелевих носіїв здійснювали в універсальному буферному розчині у діапазоні pH від 2,0 до 8,0.

Випробування впливу наявності гуанідиновмісного олігомеру у зразках та pH середовища засвідчило, що гідрогелевий носій із використанням гуанідиновмісного олігомеру виявляв pH чутливість у межах pH від 4,0 до 6,0 (рис.1).

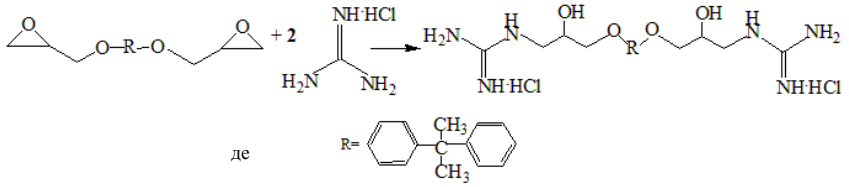


Схема синтезу лінійного гуанідиновмісного олігомеру.

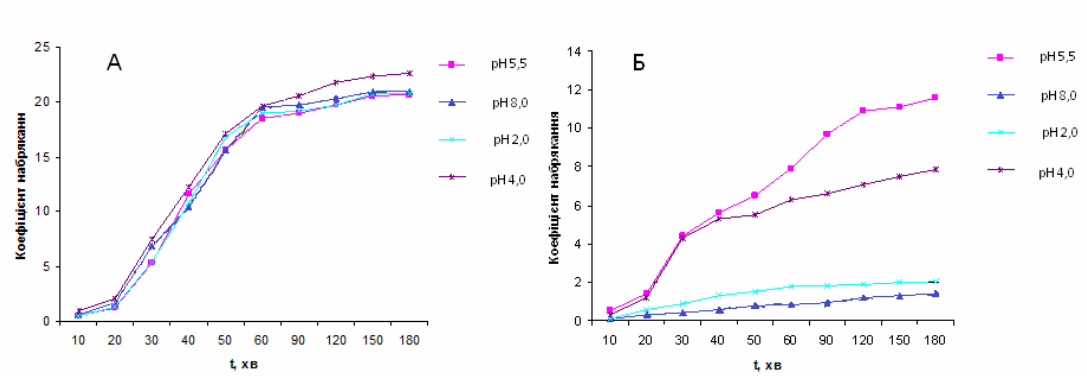


Рисунок 1. Порівняння коефіцієнтів набрякання вихідного поліакриламідного (А) та синтезованого ПАА з гуанідиновмісним олігомером (Б) гідрогелів залежно від pH середовища та тривалості набрякання (t, хв.).

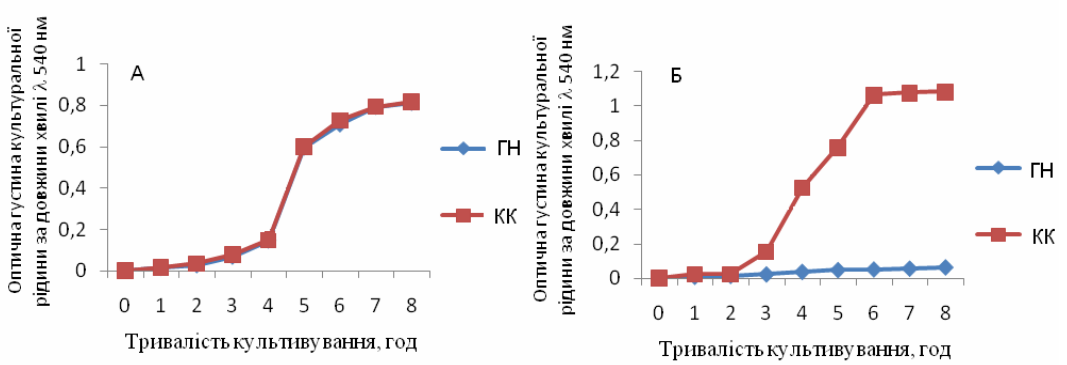


Рисунок 2. Ріст тест-культури *Escherichia coli* АТСС 25922 у присутності вихідного поліакриламідного гідрогелевого носія (А) та синтезованого поліакриламідного гідрогелевого носія, що містив гуанідиновмісний олігомер (Б). Позначення на рисунку: гідрогелевий носій – ГН, контроль тест-культури – КК.

Випробування бактерицидних властивостей вихідного поліакриламідного гідрогелевого носія та ПАА носія із вмістом гуанідиновмісного олігомеру 30 % проводили на тест-культурі *Escherichia coli* АТСС 25922 у рідкому живильному середовищі, шляхом вимірювання оптичної густини культуральної рідини за довжини хвилі λ=540 нм спектрофотометрично. Показано, що ПАА гідрогелевий носій із вмістом гуанідиновмісного олігомеру, повністю пригнічував ріст штаму *Escherichia coli* АТСС 25922, на відміну від вихідного гідрогелевого носія, який не виявляв бактерицидної активності (рис. 2).

Експериментально встановлено, що зразки гідрогелевого носія, які містили 30 % гуанідиновмісного олігомеру, зберігали бактерицидну активність упродовж 72 годин.

На рис. 3 показано випробування вивільнення гентаміцину зі зразка гідрогелевого носія, який містив гуанідиновмісний олігомер та був навантажений цим антибіотиком, за періодичних умов культивування здійснювали із застосуванням тест-культури *Escherichia coli* АТСС 25922. Пролонговану дію випробували шляхом зміни поживного середовища та повторного висіву тест-культури на 8-му та 24-ту години культивування (рис.3). Експериментально доведено, що гідрогелевий носій, який містив гуанідиновмісний олігомер пролонгував дію гентаміцину упродовж 36 годин.

Біосумісність синтезованого гідрогелевого носія, що містив гуанідиновмісний олігомер за умов *in vivo* досліджували шляхом підшкірної імплантації зразків нелінійним щурам у реакції запалення. За спостереження за тваринами (кожні 5 діб) упродовж 30 діб після імплантації гідрогелевого носія, що містив гуанідиновмісний олігомер, не спостерігали реакції запалення та відторгнення імплантованих зразків.

Випробування гематологічних показників крові дослідних тварин, порівняно з контрольними, також підтверджує відсутність токсичного впливу гідрогелевого носія, що містив гуанідиновмісний олігомер, на організм тварин за досліджених умов (табл.).

Таблиця

Гематологічні показники у контрольних щурів та тварин після імплантації гідрогелевого носія, що містив гуанідиновмісний олігомер

	Гематокрит, %	Еритроцити, 10^{12} /л	Гемоглобін, г/дл	Лейкоцити, 10^9/л
Нормальні показники [8]	23 - 55	7,2 - 9,6	12 - 18	14,0
Контрольна тварина	44,0	8,49	15,6	10,2
Тварина після імплантації	44,9	8,86	15,3	10,4

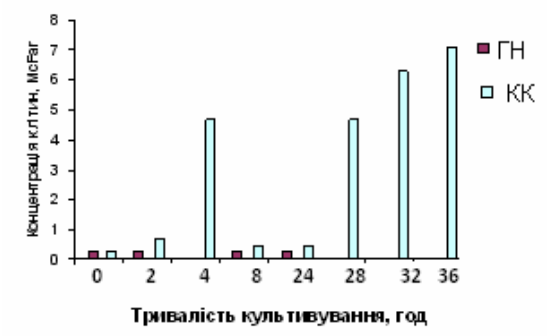


Рисунок 3. Ріст тест-культури *Escherichia coli* ATCC 25922 у присутності синтезованого поліакриламідного гідрогелевого носія, що містив гуанідиновмісний олігомер та був навантажений гентаміцином. Позначення на рисунку: гідрогелевий носій – ГН, контроль тест-культури – КК.

Дані, наведені в таблиці свідчать, що гематологічні показники у контрольних щурів та тварин після імплантації гідрогелевого носія, що містив гуанідиновмісний олігомери знаходяться в межах норми.

Таким чином, гідрогелевий носій із застосування гуанідиновмісного лінійного олігомеру як поліфункціональної добавки забезпечує:

– набрякання залежно від pH середовища;
– антимікробні властивості;
– пролонговане вивільнення лікарських засобів на моделі гентаміцину;
– інертність/нетоксичність;
– можливість трансдермального використання синтезованого гідрогелевого носія.

ТЕПЛОЕМКОСТЬ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ГИБКОЦЕПНЫХ ЛИНЕЙНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Т.Г. Ляшук

Ровенский государственный гуманитарный университет
Остафова, 31, 33028, г. Ровно, Украина
nightquesttg@rambler.ru

Приведены результаты исследований теплоемкости ПВХ – систем, содержащих в качестве наполнителя наночастицы меди, полученные в результате электрического взрыва проводника. Показано, что при 293≤T≤468 K в диапазоне (0≤φ≤0.1 об.%)Cu наблюдаются нелинейные изменения величины температурной и концентрационной зависимости теплоемкости композиций.

Производство и потребление полимерных материалов постоянно увеличивается. Это, в первую очередь, обусловлено широким спектром их свойств, а также с относительной дешевизной. При этом, чаще мы имеем дело не с исходными полимерами, а с композитами, полученными на их основе [1]. Как правило, в роли модификатора используют различные наполнители. Особое место среди них занимают высокодисперсные порошки металлов, влияние которых на свойства композитов начали исследовать сравнительно недавно [2]. Преимущества данной модификации в том, что имеется возможность совместить свойства веществ разной физикохимической природы: металл – диэлектрик.

Характерно, что еще не разработаны эффективные методы получения металлонанокомпозитов, нанодисперсных металлов и способы их совмещения с полимерной матрицей. Требует дальнейшего исследования специфика поведения таких композитов в температурном поле, подвижность структурных элементов на различной степени их организации. Ответ на данных вопрос может дать изучение теплоемкости гетерогенных полимерных систем (ГПС) в широком диапазоне температур и содержания ингредиентов.

Однако следует отметить, что этот вопрос в полной мере не исследован из-за отсутствия завершенной теории теплоемкости и относительно небольшого числа экспериментальных данных. Соответственно, цель работы – изучить влияние нанодисперсных металлических наполнителей на величину теплоемкости (c_p, c_V) ГПС в зависимости от температуры *T*и содержания φ ингредиентов.

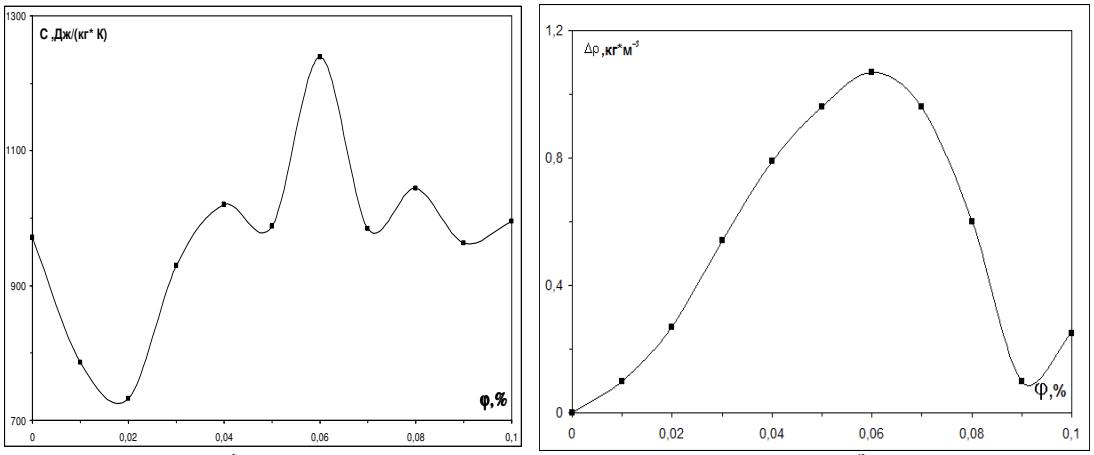
Представлены результаты исследований $c_p=f(T)|_\varphi$; $c_p=\psi(\varphi)|_T$ композитов, полученных на основе гибкоцепных полимеров (ПВХ, ПС, ПММА), содержащих в качестве наполнителей нанодисперсные порошки металлов (медь, нихром, вольфрам). Наночастицы металлов вводили в полимерную матрицу с помощью электрического взрыва проводника, который предварительно закоротили на батарею конденсаторов емкостью 50 мкФ при напряжении 10 kV. Преимущественный размер частиц наполнителя составляет 13 нм, а его содержание в полимере варьировали в диапазоне (0÷0.1 об.%). Установлена зависимость дисперсности наночастиц от линейных размеров проводника, энергии его взрыва, типа среды получения материалов. Образцы металлонанокомпозитов для исследования получали в *T – p* режиме, который обеспечивал монолитность материала.

Измерение величины теплоемкости ГПС проводили методом диатермической оболочки с помощью дериватографа системы Ф. Паулик, І. Паулик и Л. Эрдей марки "3427-1000 0C" фирмы "MOM" (Венгрия) в температурном диапазоне (293÷468)*K*. Скорость нагрева составляла 3 *K/мин* при относительной погрешности измерения c_p 1% (α=0.95).

Исследования зависимости $c_p=\psi(\varphi)|_T$ системы *ПВХ+Cu* при *T*=303*K* и давлении p=1.01·10^5 Па показали, что величина теплоемкости нелинейно изменяется с повышением содержания нанонаполнителя (рис.1.а). При этом, наиболее ярко выражены экстремумы соответствующие минимуму (φ=0.02 *об.% Cu*) и максимуму (φ=0.06 *об.% Cu*) величины c_p. Исходя из условия, что:

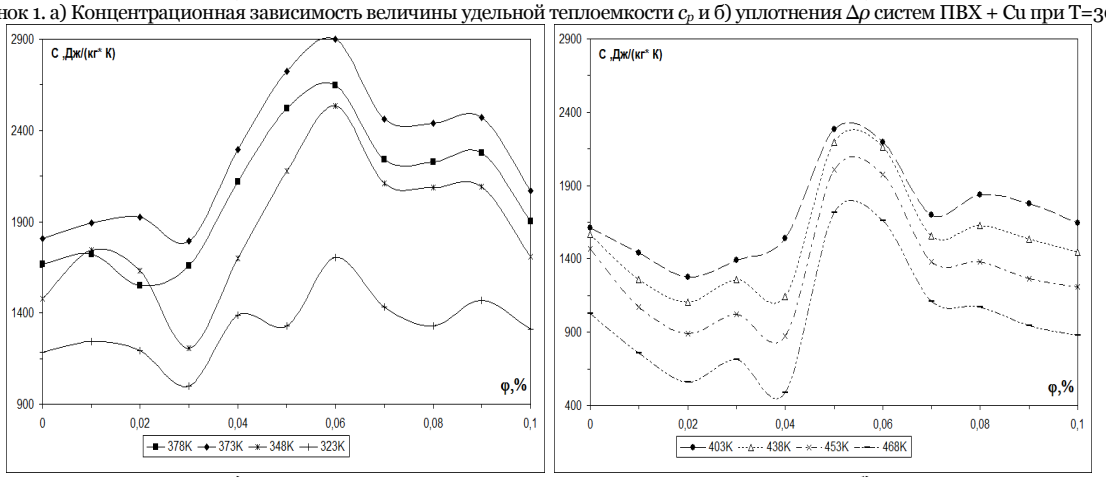
$$\frac{\langle R_o \rangle}{d} = \left(\frac{\varphi_m}{\varphi_{кр}} \right)^{1/3} - 1,$$

где $\langle R_o \rangle$ - радиус инерции макромолекулярного клубка; $\varphi_{кр}$, φ_m - критическое и граничное содержание дисперсной фазы в системе (0.63 при статистической упаковке равновеликих сфер); соответственно раскрыт физический смысл max, как величина $\varphi_{кр}$ ПВХ – систем, которая составляет φ=0.06 *об.% Cu*. Доказано, что при φ>0.06 *об.% Cu* в ГПС существует упорядоченная топология фазы частиц нанодисперсной меди, которая структурирует композит. Исследования концентрационного изменения уплотнения материала в виде $|\Delta\rho|=\rho_э-\rho_a|$ где $\rho_э$, ρ_a - экспериментальное и аддитивное значение плотности ГПС соответственно) показали (рис. 1, б), что $\Delta\rho=f(\varphi)|_T$ немонотонно возрастает при (0≤φ≤0.06) *об.% Cu*. Дальнейшее увеличение



а) б)

Рисунок 1. а) Концентрационная зависимость величины удельной теплоемкости c_p и б) уплотнения $\Delta\rho$ систем ПВХ + Cu при Т=303К.



а) б)

Рисунок 2. Концентрационные зависимости удельной теплоемкости ПКМ (ПВХ + Cu)(303 $K \le T \le 468$ K).

содержания наполнителя приводит к уменьшению величины уплотнения $\Delta\rho$ (рис. 1.б). Аналогично изменяется и c_p (рис. 1, а), указывая на различные условия реализации ГПС. Установлена корреляционная взаимосвязь между c_p и $\Delta\rho$ при $T=const$.

Объяснено существование трех областей изменения величины теплоемкости (рис. 1): первая - ($0 \le \varphi \le 0.05$) *об.%*, где после наличия минимального значения наблюдается возрастание c_p; вторая – характеризуется максимальным значением теплоемкости при φ=0.06 *об.% Cu*; в третей - дальнейшее повышение содержания наполнителя ($0.06 \le \varphi \le 0.1$) *об.%*, сопровождается нелинейным уменьшением $c_p=f(\varphi)|_T$.

На рис. 2 представлены результаты влияния температуры в диапазоне 293 $K \le T \le 468$ K на величину и характер концентрационной зависимости c_p. Оказалось, что изотермический срез величин c_p не изменяет наблюдаемый ранее (рис. 1.а) ход соотношения $c_p=\psi(\varphi)|_T$. При этом температура максимума теплоемкости, при возрастании величины T, смещается в область меньших концентраций наполнителя. Так, при T=403 K (рис. 2, а) максимальное значение величины c_p наблюдается при 0.05 *об.% Cu*, вместо 0.06 *об.% Cu* при T=373 K. Характерно, что по мере повышения температуры происходит уменьшение величины c_p без существенного изменения характера зависимости $c_p=\psi(\varphi)|_T$ (рис. 1, а).

Установлено также наличие корреляционной взаимосвязи между величинами φ и c_p ГПС. Так, зависимость $c_p=\psi(\varphi)|_T$ ГПС удовлетворительно описывается полиномом пятой степени и/или фрактальностью геометрических объектов.

Сделан вывод о возможности направленного регулирования величины удельной теплоемкости ГПС путем изменения типа и содержания нанонаполнителя в композите. Характерно, что активность модификатора уменьшается в ряду *Cu<W<NiCr*.

1. Колупаев Б.С. Релаксационные и термические свойства наполненных полимерных систем / Под ред. С.Л. Френкеля. Л.: ЛГУ, 1980.
2. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. М.: Химия, 2000.

СИНТЕЗ ПОЛІУРЕТАНСЕЧОВИН, ЯКІ МІСТЯТЬ У СВОЇЙ СТРУКТУРІ ФОЛАТ-КОН'ЮГОВАНИЙ ФЕРОЦЕН

Л.В. Макеєва, І.І. Гладир, Р.А. Рожнова, Н.А. Галатенко

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

Для встановлення можливості хімічної іммобілізації фолат-кон'югованого фероцену на полімерних носіях було проведено модельну реакцію між фолат-кон'югованим фероценом і фенілізоціанатом. З метою отримання біологічно активних поліуретансечовин, фолат-кон'югований фероцен був введений до складу ізоціанатного форполімеру синтезованого на основі поліоксипропіленгліколю (ПОПГ, ММ 1002) та 2,4-;2,6-толуїлендіізоціанату (ТДІ 80/20), за мольного співвідношення 1,6-гексаметилендіаміну та 4,4'-диамінодифенілметану до фолат-кон'югованого фероцену як ФКФ:ДА=1:15; ФКФ:ДА=1:31; ФКФ:ДА=1:95. Проведено ІЧ-спектроскопічні та фізико-механічні дослідження отриманих полімерних матеріалів.

Одним із сучасних напрямів при створенні лікарських форм спрямованої дії є кон'югація до магніто- або світлочутливих носіїв біологічно активних речовин, зокрема, фолієвої кислоти. Фероцен – одна з найбільш відомих металорганічних сполук, що володіє протипухлинною активністю за рахунок стимуляції імунної системи.

Оскільки рецептори фолієвої кислоти експресуються у ряді пухлин, актуальним є отримання фолат-кон'югованого фероцену як магніточутливого матеріалу у гіпертермії злоякісних новоутворень. Кон'югація фолієвої кислоти дозволить досягнути ефективного селективного транспорту магніточутливої частинки до ракових клітин в присутності нормальних клітин, що підвищить ефективність керованої локальної гіпертермії пухлинних процесів.

Введення до складу поліуретанового носія фолат-кон'югованого фероцену дозволить отримати нові полімерні імплантаційні матеріали, які можуть слугувати не лише каркасом для заміщення регенерованою тканиною або виконувати органозберігаючу функцію, а й місцево здійснювати адресну доставку протипухлинних агентів у випадку рецедиву в місці видаленої патології.

Тому метою роботи є розробка методів синтезу та дослідження нових біологічно активних плівкових матеріалів на основі поліуретансечовин (ПУС) та фолат-кон'югованого фероцену (ФКФ).

Синтез фолат-кон'югованого фероцену було здійснено за методом [1]. Будову кон'югату підтверджено методом ^{1}H ЯМР-спектроскопії (рис. 1). ^{1}H ЯМР (δ, м. ч.): 4,4 (2H, т, Cp_1), 4,6-4,7 (2H, т, Cp_1); 4,3 (5H, с, Cp_2), 6,5-6,6 (2H, д, CH_{Ar}); 7,5-7,6 (2H, д, CH_{Ar}), 8,1-8,2 (1H, д, -NH-C(O)-), 6,9-7,0 (1H, т, -NH-CH_2-), 4,4-4,5 (2H, д, -NH-CH_2-), 4,3-4,4 (1H, м, -CH-), 1,91-2,03 (2H, дм, -CH_2-), 2,2-2,4 (2H, т, -CH_2-), 8,7 (1H, с, птероїловий залишок), 6,8-7,0 (1H, с, -NH-), 11,4-11,5 (1H, с, -COOH), 12,2-12,3 (1H, с, -COOH). Біологічну активність ФКФ досліджено методом культури тканин [2].

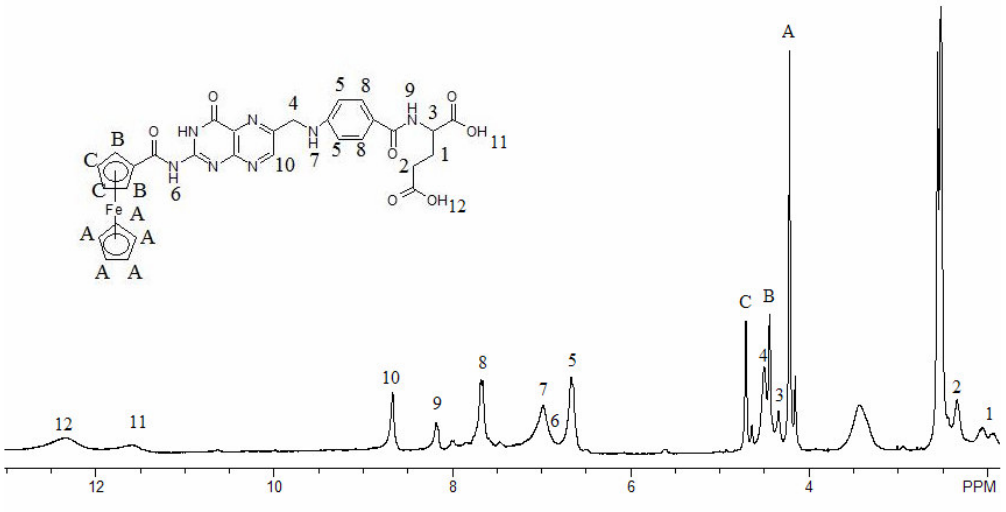


Рисунок 1. ^{1}H ЯМР-спектр фолат-кон'югованого фероцену.

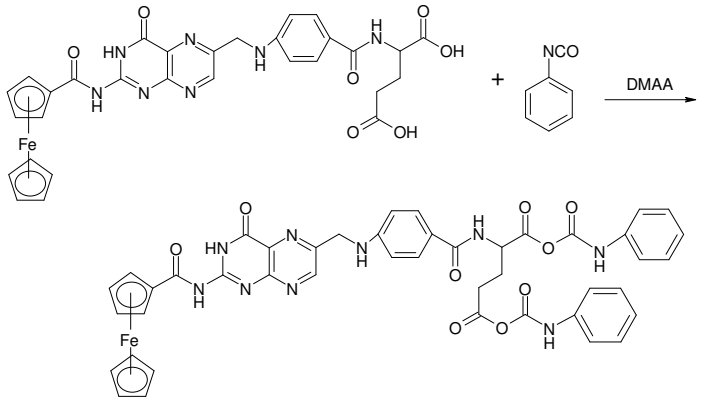


Рисунок 2. Модельна реакція ФКФ з ФІЦ.

З метою дослідження можливості хімічної іммобілізації ФКФ на ПУС шляхом взаємодії карбоксильних груп ФКФ з NCO-групами полімерної матриці було проведено модельну реакцію між ФКФ та фенілізоціанатом (ФІЦ) (рис. 2).

Продуктом реакції є сполука темно-коричневого кольору з температурою розкладання 195° С, що нижче за температуру розкладання кон'югату (210° С). Структуру синтезованої речовини підтверджено методами ІЧ- та ^{1}Н ЯМР-спектроскопії.

З метою отримання біологічно активних поліуретансечовин, фолат-кон'югований фероцен був введений до складу ізоціанатного форполімеру синтезованого на основі поліоксипропіленгліколю (ПОПГ, ММ 1002) та 2,4-;2,6-толуїлендіізоціанату (ТДІ 80/20), за мольного співвідношення 1,6-гексаметилендіаміну та 4,4'-диаміно-дифенілметану до фолат-кон'югованого фероцену як ФКФ:ДА=1:15; ФКФ:ДА=1:31; ФКФ:ДА=1:95 (рис. 3). Хід реакції контролювали методом ІЧ-спектроскопії.

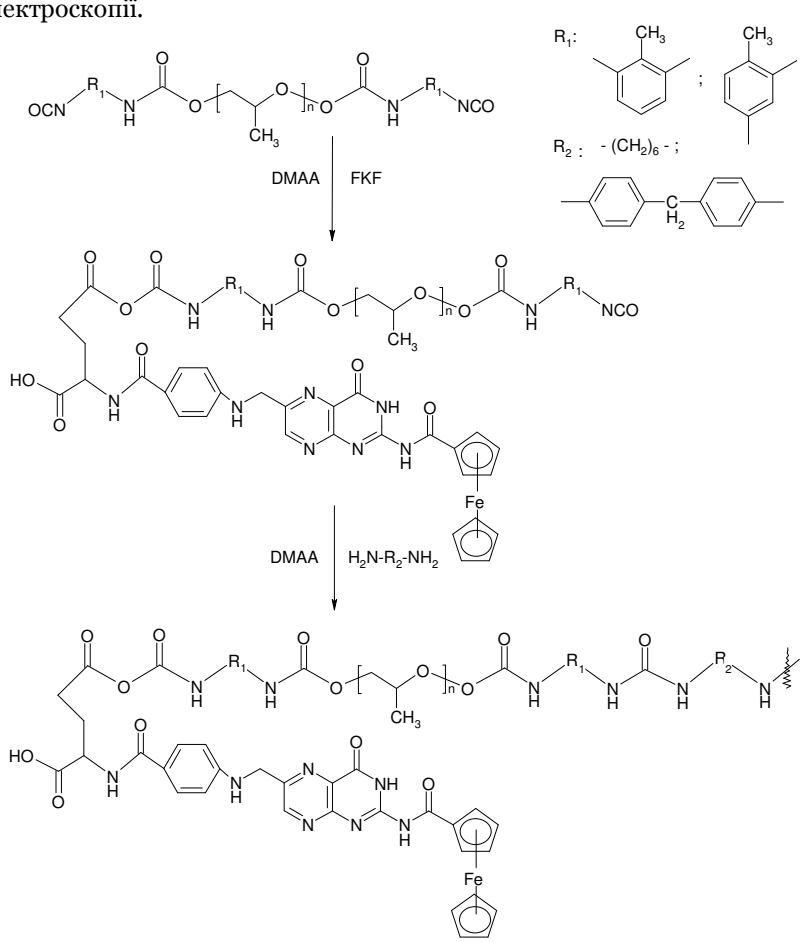


Рисунок 3. Схема синтезу ПУС з хімічно іммобілізованим ФКФ.

Полімерні матеріали отримували у вигляді прозорих плівок жовтого кольору, розчинних у ДМАА і ДМФА. Досліджено фізико-механічні властивості отриманих полімерних матеріалів та підтверджено структуру методом ІЧ-спектроскопії.

Таким чином, було розроблено метод синтезу поліуретансечовин з хімічно іммолізованим фолат-кон'югованим фероценом, проведено ІЧ-спектроскопічні та фізико-механічні дослідження отриманих полімерних матеріалів.

1. Л.В. Макеєва, І.І. Гладир, Р.А. Рожнова, І.Б. Демченко Розробка методу синтезу фолат-кон'югованого фероцену – Доповіді НАН України. – 2013. - №1. – с. 132-137.
2. И.Б. Демченко, Н.А. Галатенко, Л.В. Макеева, Р.А. Рожнова., Л.Ф. Наражайко, И.И. Гладырь Биологическая активность фолат-конъюгированного ферроцена – Доповіді НАН України. – 2013. – №3. – с. 143-148.

ФОРМИРОВАНИЕ НАНОГЕТЕРОГЕННОЙ СТРУКТУРЫ В СМЕСЯХ ПОЛИУРЕТАНМОЧЕВИНА - ПОЛИВИНИЛХЛОРИД

Т.Л. Малышева

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

Исследовано влияние строения и концентрации жесткого сегмента в полиуретанмочевинах на межфазные взаимодействия с поливинилхлоридом, формирование наногетерогенной структуры и механические свойства композитов. Наноструктурированные полимер-полимерные композиты характеризуются повышенными прочностными свойствами.

Одним из приоритетных направлений современной химии высокомолекулярных соединений является создание полимер-полимерных наноструктурированных композитов с новыми функциональными свойствами. Отличительной чертой супрамолекулярных систем является реализация сильных межфазных взаимодействий, которые приводят к увеличению площади поверхности контакта и самодиспергированию компонентов до наноразмерной величины. Наличие полярных групп в макромолекулах хлорсодержащих полимеров и полиуретановых эластомеров, между которыми на границе раздела образуется энергетически сильная сетка водородных связей (ВС) позволяет получать наноструктурированные высокопрочные композиты, в которых нанодисперсная фаза хлорполимера в эластомерной матрице является активным армирующим наполнителем. Химическое строение гибких и жестких сегментов полиуретанмочевин (ПУМ) оказывает существенное влияние на формирование сетки как внутримолекулярных ВС, так и межмолекулярных взаимодействий на границе раздела с хлорполимером. Исследование межфазных взаимодействий в полимер-полимерных системах методом ИК-спектроскопии показало, что на границе раздела преимущественно реализуются ВС между карбонильными группами ПУ и протонодонорным α-водородом макромолекул ПВХ ($C=O^-...\alpha H^+$) и NH-группами уретанмочевинного сегмента эластомера с анионом хлора термопласта ($NH^+...C1^-$) [1,2]. В смесях ПУМ, синтезированных на основе простых олигоэфиров, межфазная адгезия зависит от строения ЖС эластомера. Ослабление внутридоменных водородных связей и повышение концентрации протонодонорных NH-групп в ЖС ПУМ способствует росту межфазных взаимодействий с ПВХ, формированию в бинарных системах с содержанием 30-35 % термопласта наногетерогенной структуры и упрочнению композита.

В данной работе приведены исследования влияния строения и концентрации жесткого сегмента в ПУМ, синтезированных на основе ароматических диаминов, на межмолекулярные взаимодействия с ПВХ, надмолекулярную структуру и прочностные свойства композитов.

Использовали ПВХ молекулярной массы 80000 (определена вискозиметрическим методом), концентрация хлора по данным элементного анализа составляла 56,3%. ПУМ синтезировали на основе олигооксиетилентетраметиленгликоля ММ 1000 (ОТМГ), 2,4-толуилендиизоцианата (ТДИ) и ароматических удлинителей цепи 4,4'-дифенилметандиамина (ДФМДА), 2,4-толуилендиамина (ТДА) и 4,4'-метиленбис-(о-хлоранилин) (МОСА) в диметилформамиде (ДМФА) по методике [1]. Строение ЖС ПУМ приведено на рис.1, а механические свойства эластомеров - в табл.1. Олигомер (ОУМ) синтезирован при мольном соотношении ОТМГ:ТДИ:ДФМДА=1:2:2 по методике [3]. Пленочные материалы толщиною 200-300 мкм и 10-15 мкм получали из растворов смесей полимеров в ДМФА.

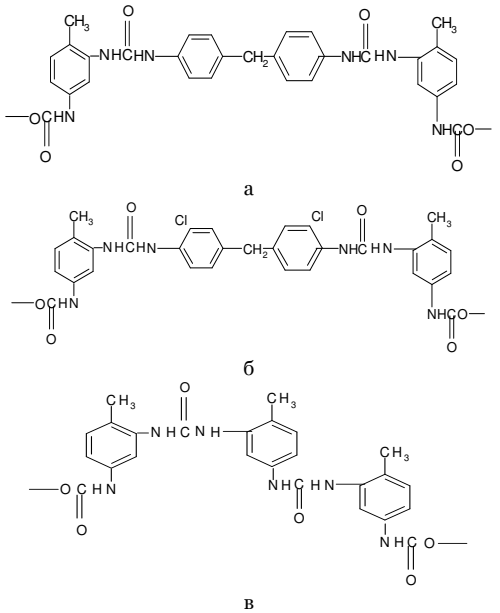


Рисунок 1. Строение ЖС в ПУМ на основе ДФМДА (а), МОСА (б) и ТДА (в).

Таблица 1

Механические свойства ПУМ

Полимер	$С_{жс}$,%	[η], м³/кг	Плотность, 10^{-3} кг/м³	Прочность при растяжении, МПа	Модуль упругости при 100% удлинении, МПа	Относительное удлинение, %
ПУМ-1	34	0,087	1,120	45,0	10,0	450
ОУМ	43	0,020	1,125	7,5	7,4	160
ПУМ-2	38	0,050	1,138	20,0	6,2	400
ПУМ-3	32	0,062	1,119	33,0	10,0	600

Согласно данным рентгеноструктурного анализа в больших углах кристаллическая фаза в полимерах ПУМ-1, ОУМ и соединениях моделирующих жесткий блок отсутствует [3]. Исследование методом ИК-спектроскопии показало [2], что в наноструктурированных смесях при образовании на границе раздела сильных ВС $NH^+...Cl^-$ в ИК-спектрах наблюдаются следующие изменения: при разрушении внутридоменных ВС в ПУМ в области Амид 1 снижается интенсивность полосы валентных колебаний ассоциированных мочевинных (1639-1641 $см^{-1}$) и уретановых (1690-1715 $см^{-1}$) карбонильных групп и соответственно увеличиваются оптические плотности (D_i) полос валентных колебаний неассоциированных мочевинных (1660-1670 $см^{-1}$) и уретановых (1730 $см^{-1}$) карбонильных групп ($C=O_{uf}$), а также изменяется частота и возрастает интенсивность валентных и деформационных колебаний NH-групп, причем тем больше, чем прочнее водородная связь. При содержании в смеси 30-35 % ПВХ реализуется энергетически наиболее сильная сетка ВС, приводящая к максимальному упрочнению композита. ИК-спектры эластомеров и композитов с содержанием 30% ПВХ приведены на рис.2, а волновые числа, оптическая плотность (D_i) полос поглощения в области Амид 1, Амид 11 и интегральная интенсивность (A_{NH}) NH-групп, связанных Н-связью (NH_b) – в табл. 2. Долю (α) ассоциированных Н-связанных мочевинных карбонильных ($C=O_{cb}$) групп, находящихся в жесткосегментных доменах и A_{NH} в ИК-спектрах ПУМ и композитах определяли по методике [1]. В качестве внутреннего стандарта использовали полосу деформационных колебаний метильной группы в области 1370-1375 $см^{-1}$.

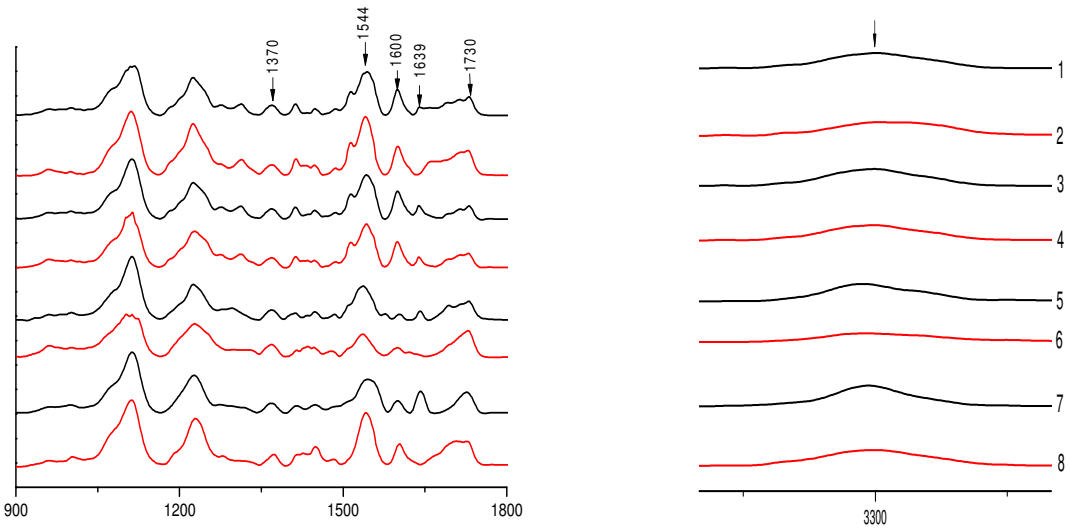
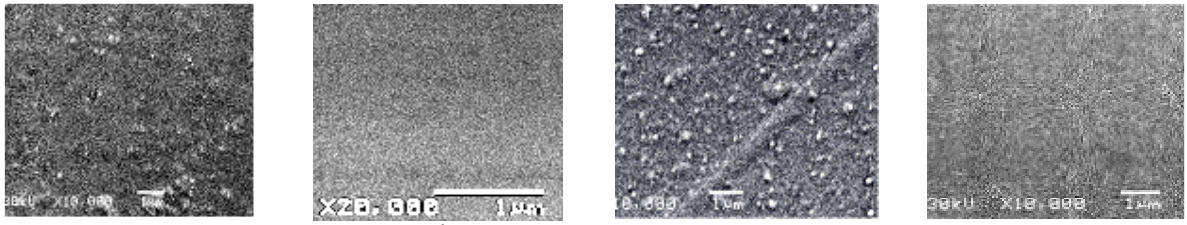


Рисунок 2 ИК-спектры ПУМ-1 (1), ПУМ-1/ПВХ (2), ОУМ (3), ОУМ/ПВХ (4), ПУМ-2 (5), ПУМ-2/ПВХ (6), ПУМ-3 (7) и ПУМ-3/ПВХ (8).

Таблица 2

Волновые числа и интенсивности характеристических полос поглощения в ИК-спектрах ПУМ и композитах

Образец	$C=O_{cb}$			$C=O_{uf}$	NH_b		Амид 11	
	ν, $см^{-1}$	D_i	α, %	D_{1730}	ν, $см^{-1}$	A_{NH}	ν, $см^{-1}$	D_i
ПУМ-1	1639	0,80	11,0	1,63	3300	7,80	1544	4,49
ПУМ-1/ПВХ	-	-	-	2,37	3301	7,80	1541	5,75
ОУМ	1639	1,06	12,5	1,50	3298	8,40	1542	4,50
ОУМ/ПВХ	1639	0,47	8,0	1,93	3297	8,87	1543	5,01
ПУМ-2	1640	0,98	11,4	1,78	3285	9,00	1537	2,86
ПУМ-2/ ПВХ	1640	0,38	3,5	2,28	3290	8,45	1532	2,03
ПУМ-3	1641	1,91	35,0	2,07	3292	8,20	1545	3,32
ПУМ-3/ПВХ	-	-	-	2,18	3291	8,23	1542	4,67



а **б** **в** **г**

Рисунок 3. Микрофотографии композитов на основе ПУМ-1 (а), ОУМ (б), ПУМ-2 (в) и ПУМ-3 (г).

Отличительной особенностью эластомеров на основе ассиметричного диизоцианата 2,4ТДИ является наличие большого количества смешанной фазы, вследствие реализации водородных связей между NH-жесткого и кислорода гибкого сегментов. Невысокая доля $C{=}O_{cb}$ и присутствие в спектре эластомера ПУМ-1 интенсивной полосы 1730 $см^{-1}$ свидетельствует о неполном фазовом разделении гибких и жестких блоков. При введении в эластомер ПВХ реализация межфазных ВС ($NH^{+}...Cl^{-}$) подтверждается ростом D_i полосы Амид 2 на 28 % и несмотря на практически полное разрушение ассоциированных мочевинных групп в эластомере A_{NH} в композите не уменьшается. Исследование поверхности композита на электронном микроскопе марки «JEOL JSM 6060» показало, что максимальный размер дисперсной фазы термопласта в эластомерной матрице достигает 150 нм (рис.3а), а упрочнение композита (превышение аддитивных значений прочности на разрыв) составляет 25 %.

Снижение молекулярной массы и увеличении концентрации ЖС в ОУМ приводит к усилению внутримолекулярных ВС, т.к. полоса валентных колебаний NH_b-групп снижается в низкочастотную область и повышается A_{NH}. В композите доля $C{=}O_{cb}$ уменьшается на 36 %, а A_{NH} повышается на 5,5%, следовательно, по сравнению с ПУМ-1/ПВХ в смеси ОУМ/ПВХ реализуется энергетически более сильная сетка межфазных ВС. Очевидно, что при увеличении концентрации протонодонорных NH-групп и снижении молекулярной массы эластомера совместимость полимеров повышается и в системе формируется наногетерогенная структура (рис.3б). В эластомерной матрице диспергированы неразрушенные наноразмерные ассоциаты ЖС и частицы термопласта размером 20-30 нм. Максимальное упрочнение композита достигает 50 %.

При введении в ЖС ПУМ-2 полярных групп хлора происходит еще более значительное усиление сетки внутримолекулярных ВС ($\nu 3285$ $см^{-1}$, A_{NH}=9,0) и ухудшение межфазных взаимодействий с ПВХ. Размер частиц термопласта в эластомерной матрице повышается до 300 нм (рис.3в), а прочностные показатели композита находятся на уровне аддитивных значений. В эластомере ПУМ-3 по сравнению с ПУМ-1 фазовое расслоение гибких и жестких блоков улучшается и доля $C{=}O_{cb}$ повышается до 35%. При полном разрушении ассоциированных мочевинных групп в эластомере A_{NH} композита незначительно повышается. Ранее было установлено [1], что в ЖС на основе 2,4ТДИ протонодонорная способность мочевинных групп в положении 4 выше, чем в положении 2, следовательно, повышение концентрации протонодонорных NH-групп в ассиметричном ЖС на основе 2,4ТДА и снижение энергии когезии приводит к образованию на межфазной границе энергетически более сильной сетки ВС и диспергированию компонентов на наноуровне (рис.3г). Размер частиц термопласта в эластомерной матрице составляет 30-40 нм, а прочность композита превышает аддитивные значения на 30 %. Следует также отметить повышение эффекта сопряжения с бензольным кольцом: оптическая плотность полосы 1600 $см^{-1}$ в композите ПУМ-3/ПВХ увеличивается на 56%, а в ПУМ-1/ПВХ – на 10%. Повышение количества громоздких арильных радикалов без электронодонорного заместителя в ЖС на основе ДФМДА создает стерические препятствия и приводит к понижению протонодонорной способности NH-групп и эффекта π-электронного сопряжения.

Таким образом, проведенные исследования показали значительное влияние конформационных особенностей, энергии когезии жесткосегментных доменов в эластомере на протонодонорную способность NH-групп в образовании межмолекулярных связей с анионом хлора ПВХ. Ассиметрия в ЖС и ухудшение их сегрегации, реализация слабых внутридоменных ВС и повышение концентрации протонодонорных групп способствует увеличению энергии межфазных взаимодействий, самодиспергированию компонентов на наногетерогенном уровне и упрочнению композита.

1. Малышева Т.Л., Головань С.В., Климчук Д.А.// Полімерний журнал.-Т.34,№1.-С.29.
2. Малышева Т.Л., Головань С.В., Климчук Д.А.// Полімерний журнал.-Т.34,№3.-С.241.
3. Липатов Ю.С., Матюшов В.Ф., Кроленко А.В. // Высокомолекуляр. соединения Сер.А. – 1987. – Т. 29, № 4. – С. 850–854.

КОГЕЗИОННО-АДГЕЗИОННЫЕ СВОЙСТВА СМЕСЕЙ ПОЛИУРЕТАНОВОГО ЭЛАСТОМЕРА С ХЛОРВИНИЛОВЫМИ СОПОЛИМЕРАМИ

Т.Л. Малышева

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

Исследовано влияние химического строения хлорвинилового сополимера на межфазные взаимодействия с полиуретановым эластомером, надмолекулярную структуру и когезионно-адгезионные свойства композитов. Получены наноструктурированные композиты с улучшенными адгезионными свойствами.

Модифицирование полиуретановых эластомеров (ПУ) хлорвиниловыми сополимерами (ХВС) позволяет расширить набор полярных функциональных групп в полимерной системе, повысить адгезионную прочность к различным материалам, гидролитическую стойкость и атмосферостойкость композитов. Наличие полярных группировок в макромолекулах хлор- и кислородосодержащих полимеров, между которыми образуется сетка межфазных водородных связей (ВС) существенно влияет на процесс структурообразования, формирование граничного слоя и когезионно-адгезионные свойства композитов. Ранее в наших работах [1,2] исследование влияния функционализации полиуретанового эластомера на фазовую совместимость с поливинилхлоридом, показало широкую возможность получения полимер-полимерных нанокомпозитов с новым комплексом эксплуатационных свойств, превосходящих полиуретановые термоэластопласты.

В данной работе исследовано влияние химического строения хлорвинилового сополимера на образование межфазных водородных связей с аморфно-кристаллическим полиуретановым эластомером, надмолекулярную структуру и когезионно-адгезионные свойства композитов.

Объекты исследования: ПУ синтезировали на основе олигоэтиленбутиленгликоль-адипината ММ 2000, толуилендиизоцианата (смесь 2,4:2,6 изомеров 65:35) по методике [2]. При удлинении изоцианатного компонента водой образуется полимер с концентрацией уретанмочевинных блоков около 3,5 % и характеристической вязкостью в диметилформамиде ($[\eta]_{ДМФА}$) - 0,1 м^3/кг. В качестве ХВС использовали: сополимер хлорвинила с винилацетатом марки А-15 (содержание винил-ацетатных звеньев 15 %, концентрация хлора по данным элементного анализа – 48 %, средневязкостная молекулярная масса - 23 000); сополимер марки А-25 (содержание винилацетатных звеньев 25 %, средневязкостная молекулярная масса - 25 000); сополимер марки А-15-О с содержанием гидроксильных групп 2-3 % ($[\eta]_{ДМФА}$=0,06 м^3/кг). Пленочные материалы композитов получали из 20 % растворов ПУ и ХВС в этилацетате. Сопротивление расслаиванию к субстрату (двухслойная кирза) определяли по методике [3] без термообработки.

Межфазные взаимодействия в полимерных системах исследовали методом ИК-спектроскопии. В области валентных колебаний карбонильных групп выделяют следующие полосы: 1740 см$^{-1}$ – свободные от ВС С=О-группы, 1728-1732 см$^{-1}$ ($C=O_{uf}$) относятся к валентным колебаниям неассоциированных карбонилов уретанових групп, NH-группы которых связаны водородной связью с кислородом олигоэфира, 1715 - 1725 см$^{-1}$ ($C=O_{ubc}$) характерна для «начальной» ассоциации С=О уретановых групп в слабосегрегированной области, 1696-1710 см$^{-1}$ ($C=O_{ub}$) валентные колебания самоассоциированных С=О уретановых групп, находящихся внутри ассоциата жестких сегментов. Долю Н-связанных карбонильных групп рассчитывали по отношению площади $C=O_{ubc}$ и $C=O_{ub}$ к общей площади поглощения карбонильных групп с использованием для разложения полосы Амид 1 стандартную программу «Gaussian». Из-за низкой концентрации мочевинных групп в макроцепи ПУ соответствующие характеристические полосы в ИК-спектре образцов (валентные колебания самоассоциированных и неассоциированных карбонильных групп в области 1639-1641 см$^{-1}$ и 1660-1670 см$^{-1}$) малоинтенсивны и не анализируются.

ИК-спектры пропускания ПУ, ХВС и композитов с содержанием 30 % сополимера приведены на рис.1а. В спектре ПУ присутствует интенсивная полоса Амид 1, при разложении которой доля $C=O_{ub}$ в области волновых чисел 1696-1710 см$^{-1}$ (α_{ub}) составляет 18 % и в области 1715 -1725 (α_{ubc}) - около 20 % (см. табл.), т.е. большая часть карбонильных групп в ПУ являются неассоциированными и свободными от ВС. Степень кристалличности олигоэфирных сегментов в ПУ составляет 16,2 % [1]. Участие

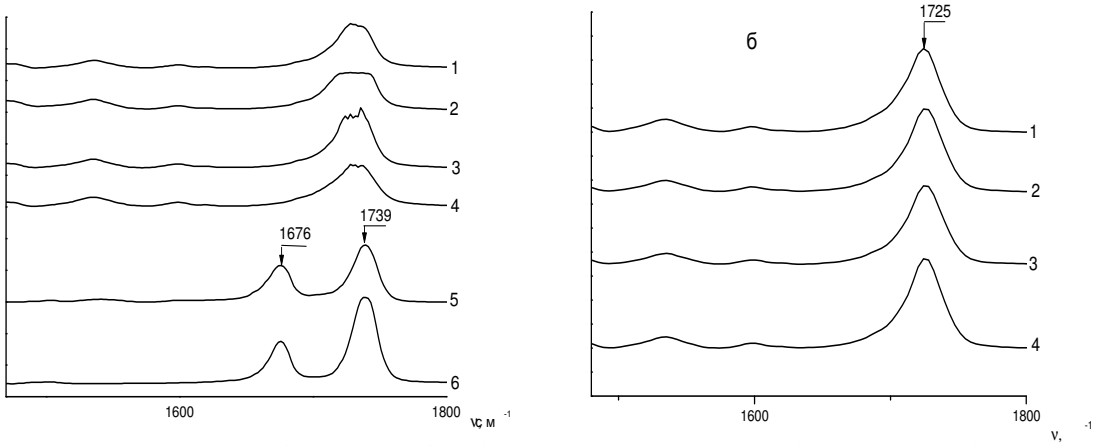


Рисунок 1. ИК-спектры пропускания (а) и МНПВО (б) ПУ (1) и композитов на основе А-15 (2), А-25 (3), А-15-О (4) и сополимеров А-15 (5), А-25 (6).

Таблица

Спектральные характеристики полосы Амид 1 в ПУ и композитах

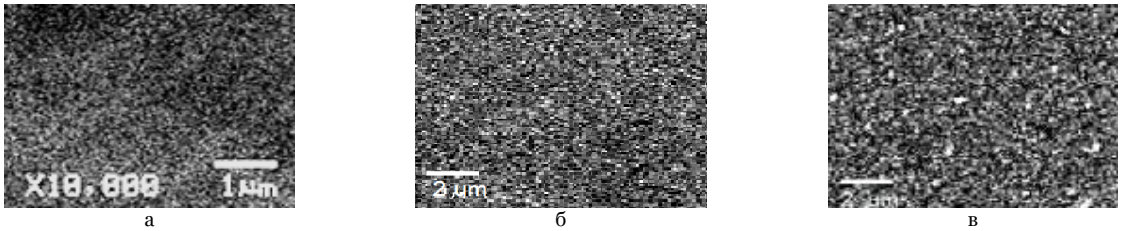
Образец	Пропускание			МНПВО
	α_{ub}, % (1696-1710 см$^{-1}$)	α_{ubc}, % (1715-1725 см$^{-1}$)	D_{1730}	D_{1725}
ПУ	18	20	15,1	13,9
ПУ/А-15	8	38	11,4	14,3
ПУ/А-25	16	22	14,3	13,2
ПУ/А-15-О	22	14	16,5	14.6

NH-групп в образовании ВС подтверждается присутствием слабоинтенсивной полосы с максимумом 3345 см$^{-1}$. В ИК-спектре композита ПУ/30А-15 контур полосы Амид 1 изменяется: уменьшается оптическая плотность и увеличивается полуширина этой полосы. Наблюдается снижение α_{ub} и оптической плотности полосы 1730 см$^{-1}$ (D_{1730}), а также значительно повышается α_{ubc} до 38 %. Ранее в работе [2] было установлено, что при реализации сильных межфазных взаимодействий между карбонильными группами ПУ и протонодорным α-водородом поливинилхлорида (C=O...αH) в ИК-спектре нанокомпозита появляется полоса 1723 см$^{-1}$.

Учитывая положение характеристических полос валентных колебаний Н-связанных (1676 см$^{-1}$) и свободных (1739 см$^{-1}$) карбонильных групп в спектре сополимера А-15, можно предположить, что повышение α_{ubc} в области 1715-1725 см$^{-1}$ в композите ПУ/А-15 также обусловлено образованием межфазных ВС между полярными группами полимеров. Подтверждением реализации в бинарной системе сильных межфазных взаимодействий является формирование наногетерогенной структуры (метод СЭМ) с размером дисперсной фазы сополимера в эластомерной матрице порядка 50-70 нм (рис.2а).

При увеличении концентрации полярных ацетатных групп в сополимере А-25 в спектре композита полоса Амид 1 расщепляется на несколько пиков и увеличивается общая ее интенсивность. Значения α_{ub} и α_{ubc} близки к значениям для исходного ПУ и вследствие ухудшения совместимости полимеров размер дисперсной фазы сополимера в композите повышается до 0,1-0,2 мкм (рис.2б). В сополимере А-15-О, присутствие полярных гидроксильных групп в макроцепи сополимера усиливает сетку внутримолекулярных ВС, вследствие чего ухудшается образование межфазных взаимодействий (α_{ubc}=14%) и максимальный размер частиц дисперсной фазы сополимера повышается до 0,3 мкм (рис.2в).

На основании этих данных можно сделать вывод, что межмолекулярные взаимодействия на границе раздела фаз в полимер-полимерных системах оказывают существенное влияние на процесс структурообразования и при реализации энергетически сильной сетки



а б в

Рисунок 2. Микрофотографии композитов на основе А-15 (а), А-25 (б) и А-15-О (в).

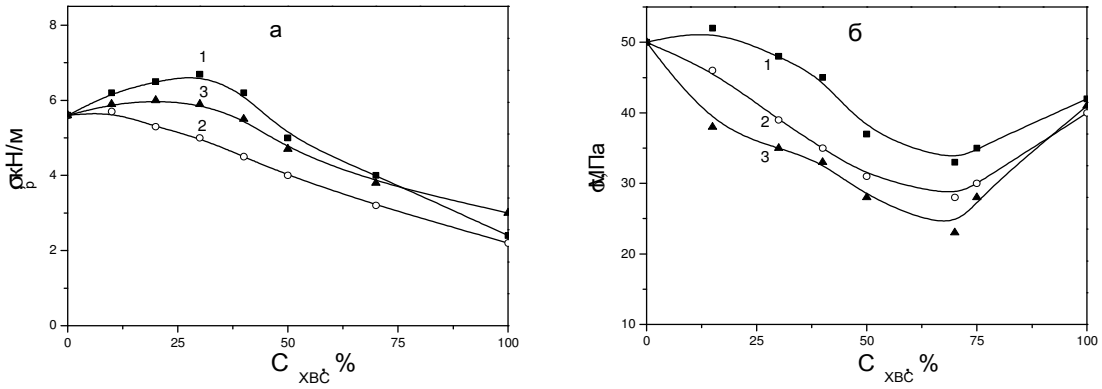


Рисунок 3. Адгезионные (а) и прочностные (б) свойства композитов на основе сополимеров А-15 (1), А-25 (2) и А-15-О (3).

водородных связей в композите ПУ/30А-15 формируется наногетерогенная структура. Согласно диффузионной теории адгезии наибольший интерес представляют полимерные системы с уровнем гетерогенности не более десятков нм, так как наноразмерные фазы компонентов будут легче проникать вглубь субстрата и находиться в достаточно сильном поле его поверхностных сил. Также основными факторами, влияющими на адгезионную прочность клеевых композиций, является строение и полярность поверхностного слоя композита. Энергетический фактор 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, что поверхностный слой ПУ обогащен олигоэфирными блоками [4] и в спектрах МНПВО ПУ и композитов с содержанием 30 % ХВС (рис.1б) доминирует полоса валентных колебаний карбонильных групп с максимумом 1725 $см^{-1}$. Как видно из данных таблицы, интенсивность максимума полосы Амид 1 незначительно повышается (около 3 %) при введении в ПУ сополимера А-15 и А-15-О (5 %). Адгезионные (рис.3а) и прочностные (рис.3б) свойства бинарных систем хорошо коррелируют с энергией межфазных взаимодействий, надмолекулярной структурой и полярностью поверхностного слоя композитов. Как видно, адгезивы с содержанием 20-30 % сополимера А-15 характеризуются наиболее высокими значениями прочности клеевых соединений, превосходящими показатели прочности адгезионного контакта индивидуальных компонентов.

При введении в матрицу эластомера сополимера склонность к кристаллизации олигоэфирных сегментов в ПУ снижается и степень кристалличности уменьшается до 4,2 %. Следовательно, высокая адгезионная прочность композитов в данной области составов обусловлена рядом факторов: наногетерогенной фазовой структурой и высокой когезионной прочностью, повышенным содержанием полярных групп и конформационной подвижностью олигоэфирных сегментов в поверхностностном слое бинарных систем. В области средних составов клеящая способность адгезивов находится на уровне ПУ и при дальнейшем увеличении концентрации сополимера наблюдается тенденция ухудшения адгезионной и когезионной прочности композитов. Несмотря на более высокую концентрацию адсорбционно активных центров в поверхностном слое композитов на основе А-15-О адгезионные характеристики уменьшаются из-за снижения межфазной адгезии и структурных факторов. Ухудшение адгезионных свойств композитов ПУ/А-25 с субстратом закономерно и связано с особенностями формирования фазовой структуры и более низкой полярностью поверхностного слоя в бинарных системах.

Таким образом, проведенные исследования показали значительный вклад межфазных взаимодействий в полимер-полимерных системах на структурообразование и когезионно- адгезионные свойства композитов. При реализации энергетически сильной сетки водородных связей на межфазной границе в смесях полиуретанового эластомера с содержанием до 30% хлорвинилового сополимера А-15 наноструктурированные композиты характеризуются лучшим комплексом механических и адгезионных свойств. Повышение в макроцепи сополимера полярных карбонильных групп или введение гидроксильных групп приводит к усилению сетки внутримолекулярных водородных связей и снижению межфазных взаимодействий с полиуретановым эластомером.

1. Малышева Т.Л. // Полімерний журнал.-2010.-№ 3.-С. 229- 238.
2. Малишева Т.Л., Головань С.В. // Украинский химический журнал.- 2011.- 77, №6.- С.119-124.
3. Александрова Л.Г. // Клеи. Герметики. Технологии.- 2006.-№12.-С.27-32.
4. Hearn M.J., Rather B.D., Briggs D. // Macromolecules. - 1988. - Vol. 21, N 10. - P. 2950-2959.

ПЛАСТИФІКАЦІЯ ПАН МЕТОДОМ КОПОЛІМЕРИЗАЦІЇ ІНШИМИ МОНОМЕРАМИ

О.В. Манченко, В.В. Нижник

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, хімічний факультет
01601, Київ, вул. Володимирська, 64
nvv@mail.univ.kiev.ua, oksana-meri@yandex.ru

Досліджена хімічна пластифікація жорстколанцюгового полімеру з бічними групами – поліакрилонітрилу (ПАН). Хімічну пластифікацію ПАН здійснювали шляхом кополімеризації акрилонітрилу з іншими мономерами: метакриловими естерами, вінілацетатом, вінілбензоатом, стиролом, вінілбутиловим етером. Визначені та порівняні параметри поліакрилонітрилу (ПАН), полімерів-модифікаторів та їх макромолекул - поліметилметакрилату (ПММА), полібутилметакрилату (ПБМА), полівінілацетату (ПВА), полівінілбензоату (ПВБ) полістиролу (ПС), полівінілбутилового ефіру (ПВБЕ). Показано, що можливим методом хімічної пластифікації жорстколанцюгового полярного полімеру - ПАН є зменшення кількості його полярних ланок та середнього дипольного моменту ланок в кополімері.

Досліджена хімічна пластифікація жорстколанцюгового полімеру з бічними групами – поліакрилонітрилу (ПАН), особливі властивості якого спричинені значними міжмолекулярними силами електричної природи, що виникають внаслідок присутності в складі його ланок –CN – групи з дипольним моментом 0,5 D.

Хімічну пластифікацію ПАН здійснювали шляхом кополімеризації акрилонітрилу з іншими мономерами: метакриловими естерами (метилметакрилатом (ММА) та бутилметакрилатом (ПБМА), вінілацетатом (ВА), вінілбензоатом (ВБ), стиролом (СТ), вінілбутиловим етером (ВБЕ).

Кополімери синтезували методом радикальної полімеризації суміші відповідних мономерів. Як ініціатор використовували диніз в кількості 1%. Склад кополімерів визначали аналітично по вмісту азоту.

Співставлені характеристики поліакрилонітрилу, полімерів–модифікаторів та кополімерів – температура склування, яка визначена термомеханічним (T_c) та діелектричним методами ($T_{tg\delta max}$), діелектрична проникність непровідного полімеру (ε), показник заломлення (n), густина полімеру (ρ), енергія когезії ($E_{ког}$), модуль зсуву полімеру в аморфному стані (G_a), мольна константа притягання (F) та параметри їх макромолекул – середній дипольний момент мономерної ланки, її мольний об'єм, густину енергії когезії, сегмент Куна (А) параметр статистичної жорсткості ланцюга макромолекули (C_∞), розмір статистичного сегменту, Ван-дер-Ваальсовий об'єм полімеру віднесений до мономерної ланки ($V_{вв}$).

Густину визначали експериментально за методом зміни концентрації йодистого калію дистильованою водою до вирівнювання густини розчину і відповідно зразка полімеру.

Показано, що можливим методом хімічної пластифікації ПАН є зменшення кількості його полярних ланок в ланцюгу та середнього дипольного моменту ланок в кополімері. Проте в кополімерах АН–Ст ефект хімічної пластифікації ПАН полістиром, незважаючи на суттєве зменшення в кополімерах середнього дипольного моменту ланки, густини полімеру, мольного об'єму, густини енергії когезії невеликий - по температурі склування складає декілька градусів.

Конформаційні перетворення ланцюга, який містить бічні групи суттєво полегшуються коли група приєднана до основного ланцюга через атом кисню – у ПВБЕ, ПВА та ПВБ. Бічна група дуже рухлива, що зумовлено малою величиною Ван-дер-Ваальсового радіуса кисню (~1,5· 10^{-10}м). Введення ланок цих полімерів в ланцюг ПАН призводить до суттєвого зниження температур T_c, $T_{tg\delta max}$, зменшення значень $e_{ког}$, G_a, незважаючи на більші значення $\mu_{еф}$ в ПВА та ПВБ. Через більші розміри бічних груп в усіх цих полімерах, в порівнянні з групою -CN ПАН, збільшуються значення $V_{мол}$, $V_{вв}$. Для цих полімерів ефект хімічної пластифікації залежить від розміру радикалу, який приєднаний до атома кисню – збільшення розміру радикалу зменшує цей ефект. По пластифікуючому впливу на ланцюг ПАНу ці полімери розташовуються в ряд ПВБЕ>ПВА>ПВБ

Коли диполі не приєднано безпосередньо до головного ланцюга (у етерів метакрилової кислоти, то орієнтація дипольних моментів також відбувається незалежно від зміни форми макромолекули. Проте інерційність повертання диполя у цих етерів більша ніж у ПВА через наявність зв'язку С-С між основним ланцюгом і боковою групою. В цих полімерах рухливість макромолекул визначають стійкі міжланцюгові зв'язки, які утворюють полярні замісники та розміри радикалу бокової групи. В ПММА через малий розмір радікалу превалює дія міжланцюгових зв'язків, які гальмують внутріщнє обертання. Тому при хімічній пластифікації ПАН метилметакрилатом

температури (T_c, $T_{tg\delta max}$), модуль пружності при зсуві змінюються мало. Дещо зменшується густина енергії когезії через збільшення мольного та Ван-дер-Ваальсового об'єму ланки.

В ПБМА великий за розміром радикал створює суттєве зменшення густини, значні $V_{мол}$ та $V_{вв}$ об'єми і тим самим створює значний вільний об'єм для рухливості ланцюга полімеру. Значно зменшується і густина енергії когезії.

Введення ланок ПБМА в ПАН значно зменшує температурні (T_c, $T_{tg\delta max}$), діелектричні ε та $tg\delta_{макс}$ параметри, густину, значення модуля пружності при зсуві і тим самим викликає значний ефект хімічної пластифікації ПАН.

Часткова заміна в ланцюзі макромолекули ланок з бічними полярними –CN групами (ПАН) на неполярні ланки стиролу (кополімер АН-С), а також часткова заміна бічних груп ланок ПАН на ланки з полярними групами з меншим або більшим дипольним моментом, але які збільшують вільний об'єм полімеру (кополімери АН-ВА, АН-ВБЕ, АН-ВБ та АН-БМА), підкоряються певному критерію для зниження T_c та зменшення значень інших параметрів ($T_{tg\delta max}$, G_a). В цих кополімерах ефект хімічної пластифікації жорстко-ланцюгового ПАН досягається через послаблення внутрішньо- та міжмолекулярної взаємодії, які зменшуються із збільшенням вільного об'єму полімеру. Тому для зазначеної вище хімічної пластифікації ПАН питомий вільний об'єм ($V_в$) полімерної системи є визначальним.

Показано, що T_c ПАН при введенні в склад його ланцюгів ланок стиролу, вінілбутилового ефіру, метил- та бутилметакрилату, вінілацетату вінілбензоату корелює з Ван-дер-ваальсовим об'ємом моля ланок.

Критерій для зниження T_c полімеру при такому типі хімічної пластифікації записується таким чином:

$$\Delta T_c = const \cdot \Delta V_{вв}.$$

Отже, хімічна пластифікація жорстколанцюгового полімеру (ПАН) з бічними полярними групами, підкоряється певному правилу. Правило стосується хімічної пластифікації жорстколанцюгового полімеру при частковій заміні в ланцюзі ланок з бічною полярною групою на неполярну бічну або при введені в ланцюг ланок з бічними полярними групами, що здатні через значний розмір бокової групи збільшувати вільний об'єм полімеру. Останнє обумовлює полегшення рухливості сегментів і зниження T_c. Можлива хімічна пластифікація і через зменшення густини енергії когезії (кополімер АН-ВА).

1. *Нижник В.В., Паскаль Л.П., Лінець Л.П.* Особливості хімічної пластифікації аморфних полімерів - Доп.НАН України, 2002, №10. - С. 147-151.
2. *Слонимский Г.Л, Аскадский А.А., Китайгородский А.Л.* Высокомол.соед 1070,т.12 с. 494 -497.
3. *Липатов Ю.С., Нестеров А.Е., Гриценко Т.М., Веселовский Р.А.* Справочник по химии полимеров», Наукова Думка», Киев, 1971, 535 с.
4. *D.W. van Krevelen*. Properties of Polymers correlations with chemical structure.- Amsterdam –London- New York; Elsevier Pub. Co., 1972.- 413 p.
5. *Бреслер С.Е.,Ерусалимский Б.Л.* Физика и химия макромолекул. –М-Л;Наука, 1965,-509 с.
6. *Гросберг А.Ю.,Хохлов А.Р.* Статистическая фізика макромолекул, М. Наука, 1989.
7. *Нижник В.В., Нижник Т.Ю.* Фізична хімія полімерів.- К.:Фітосоціоцентр, 2009.-424 с.
8. *Бирштейн Т.М., Птицын О.Б.* Конформации макромолекул.-М.; Наука, 1964,-391 с.

ПОЛІУРЕТАНОВА КОМПОЗИЦІЯ СТІЙКА ДО ДІЇ АГРЕСИВНИХ ФАКТОРІВ НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА

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

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, м. Київ

Синтезовано поліуретанову композицію, в структуру якої введено реакційноздатний металоорганічний модифікатор (РММ) ацетилацетонат нікелю Ni(АА)₂. Досліджено її фізико-механічні і експлуатаційні характеристики. Показано, що поліуретановий матеріал на основі одержаної поліуретанової композиції має високі показники адгезійної міцності, водостійкості та термостійкості, стійкість до дії УФ-опромінення, до хімічних агентів та високі експлуатаційні властивості, що забезпечується наявністю в його складі реакційноздатного металоорганічного модифікатора.

Серед багатьох класів полімерів поліуретани слід розглядати не тільки як клас полімерів, а й як вдалий і ефективний спосіб спрямованого створення полімерів необхідної структури та властивостей [1]. Це положення хімії високомолекулярних сполук базується на тому, що поліуретанові еластомери, як блоккополімери типу $[ABC]_n$, отримують на основі реакційноздатних реагентів різного класу органічних сполук, що дає можливість керовано варіювати структуру, а отже і властивості, макромолекули полімеру. Ключовою проблемою при створенні композиційних матеріалів є проблема взаємодії компонентів і їх вплив на структуру композиту. Першочерговою при цьому стає фізична взаємодія як між окремими молекулами, так і між окремими фазами. Особливо важливим при цьому є стан полімерної матриці, її впорядкованість, наявність дефектів і здатність макромолекул входити в адсорбційну взаємодію з поверхнею, на якій формується композит, природних і штучних твердих субстратів. Модифікування полімеру хелатними комплексами перехідних металів (зокрема, цинку та нікелю) надає полімерам здатности протидіяти деструктивним процесам, що відбуваються за механізмом гідроперекисного гомолізу (термоокиснювальна та УФ-деструкція) [2]. Все це дає можливість отримати полімерне покриття, стійке до дії абіотичних і техногенних факторів. Досягнення цієї мети забезпечується створенням поліуретанової композиції, в структуру якої вводять реакційноздатний металоорганічний модифікатор (РММ) ацетилацетонат нікелю $Ni(AA)_2$, що дає можливість керовано варіювати структуру, а отже, і властивості макромолекули полімеру і одержувати поліуретанові композиції із заданими властивостями, а саме: з високими показниками адгезійної міцності, водостійкості, стійкості до УФ-опромінення, до хімічних агентів.

Таким чином, отримано поліуретанову композицію на основі прекурсору, продукту взаємодії 2,4(2,6)-толуїлендіізоціанату (ТДІ) з металоорганічним модифікатором (РММ) ацетилацетонатом нікелю $(Ni(AA)_2$ за мольного співвдношення ТДІ : РММ = 10 – 15 : 1 з подовженням ланцюга поліетером Л-1000 та розгалуженого форполімеру на основі ТДІ та триметилолпропану (ТМП) за співвідношення 1:1 відповідно, в етилацетаті. Дослідження виконувались в рамках цільової Програми науково-технічних проектів наукових установ НАНУ (договір № 2.1.5-ІН, 2012) [3-7].

Вивчення впливу комплексного атмосферного фактору: УФ- і ІЧ-опромінення (сонячне світло), підвищена температура (50±5°С) і вологість повітря (96 %) на поліуретанову композицію проводили в кліматичній камері протягом 120 годин, що еквівалентно терміну експлуатації в атмосферних умовах протягом 1 року.

Життєздатність визначали візуально, методом спостереження кожної доби до желеутворення. Для визначення життєздатності використовували зразки поліуретанових композицій із вмістом різних концентрацій РММ, які поміщали в хімічні склянки темного кольору з притертими пробками (для забезпечення герметичності) ємністю 150 мл в кількості 120-130 мл композиції.

Термостійкість зразків плівок поліуретанових композицій визначали методом дериватографії по кривій втрати ваги. Температуру початку деструкції вважали температуру втрати 1 мас. % ваги. Фізико-механічні властивості, а саме адгезійну міцність оцінювали по межі міцності при нормальному відриві (Р) за [8], когезійні властивості – по межі міцності при розтягу σ та відносне видовження ε визначали за [9]. Відтворення значень показників перевіряли за результатами > 5 паралельних випробувань.

Стійкість до дії води, бензину (дизельного палива) та хімічних середовищ (сірчаної, соляної та азотної кислот) визначали за [10].

Результати дослідження впливу комплексного атмосферного фактору: УФ- і ІЧ-опромінення (сонячне світло), підвищена температура (50±5°С) і вологість повітря (96 %) на поліуретанові композиції показали (табл.1),

Таблиця 1

Результати впливу комплексного атмосферного фактору на поліуретанову композицію

№ зразка ПУ композ.	Фізико-механічні властивості			
	Когезійна міцність зразків поліуретанової композиції до випробовувань в кліматичній камері		Когезійна міцність зразків поліуретанової композиції після випробовувань в кліматичній камері	
	σ, МПа	ε, %	σ, МПа	ε, %
1	42,5	40	42,5	40
2	42,5	40	42,5	40
3	43,5	40	43,8	40
4	43,8	40	44,0	40
5 вих.	40,0	10	30,4	7,8

Таблиця 2

Властивості поліуретанової композиції

№ зразка ПУ композ.	Фізико-механічні властивості				Термостійкість	Життєздатність у часі
	Адгезійна міцність - по межі міцності при нормальному відриві та водостійкість, σ, МПа		Когезійна міцність по межі міцності при розтягу			
	вихідна, ст. - ст. (30 діб.)	після витримки у воді 30 діб ст. – ст.	σ, МПа	ε, %	°С	Місяці
1	34,6	32,5	42,5	40	260	>10
2	35,0	33,4	42,9	40	270	> 10
3	35,0	32,5	43,5	40	270	>10
4	35,8	32,7	43,8	40	270	> 10
5 вих.	30,0	27,0	40,0	10	175	> 10

Таблиця 3

Дослідження стійкості до дії хімічних середовищ поліуретанової композиції, мас. %

№ зразка ПУ композ.	Приріст ваги зразків поліуретанової композиції при витримці в хімічних агентах протягом 240 годин (10 діб)									
	вода	автомоб. масло	бензин	дизелне паливо	етилацетат	бензол	20-ти % розчин HCL	20-ти % розчин H_2SO_4	20-ти % розчин HNO_3	20-ти % розчин NaOH
1	1,0	1,0	0,5	4,0	0,9	1,1	1,0	0,8	5,0	0,5
2	1,0	1,0	0,5	4,0	0,8	1,1	1,0	0,8	5,1	0,4
3	1,07	1,0	0,6	4,0	0,9	1,1	1,0	0,6	5,1	0,47
4	0,58	0,98	0,45	4,1	0,8	1,0	1,0	0,8	5,2	0,5
5 вих.	1,03	1,07	0,6	4,2	7,0	1,1	1,0	1,1	6,4	0,5

що зразки поліуретанових композицій із вмістом в своїй структурі металоорганічного модифікатора ацетилацетонату нікелю мають стійкість до дії УФ- і ІЧ-опромінення, про що говорять показники когезійної міцності зразків поліуретанової композиції до і після випробовувань в кліматичній камері, а саме когезійна міцність до і після кліматичної камери має одинакові показники і становить 42,5-44,0 МПа. При цьому зразки немодифікованої поліуретанової композиції після випробовувань в кліматичній камері хоча й мають достатньо високіу когезійну міцність, але вона значно нижче вихідної (табл.1).

Результати досліджень фізико-механічних властивостей зразків одержаних поліуретанових композицій (табл.2) мають високі показники адгезійної та когезійної міцності, водостійкості, термостійкості та високої життєздатності їхніх розчинів.

Дослідження стійкості до дії хімічних середовищ поліуретанових композицій наведені в (табл.3). Із таблиці видно, що одержані композиції водо-, масло-, бензостійкі, стійкі до дії дизельного палива, органічких розчинників, розбавленик кислот та лугів.

Таким чином, із вищенаведенного виходить, що одержані поліуретанові композиції мають високі показники адгезійної міцності та водостійкості, а також стійкість до УФ-опромінення, стійкість до хімічних агентів і підвищення термостійкості при збереженні технологічних властивостей, тобто, стабільності властивостей у часі та високої життєздатності їхніх розчинів (не менше 10 місяців), крім того, фіксування активних сполук унеможливлює їхню дифузію на поверхню матеріалу з подальшим їхнім видаленням і, таким чином, пролонгує захисні функції покриття, що є перевагою цих поліуретанових композицій по відношенню до інших.

Поліуретанові композиції рекомендуються для застосування в хімічній, легкій, харчовій промисловості, на підприємствах міністерств будівництва, архітектури та житлово-комунального господарства, транспорту, як захисні композиції, що мають гідроізоляційні властивості, стійкість до УФ-опромінення, стійкість до хімічних агентів.

1. Дж.Х. Саундерс, К.К. Фриш. Химия полиуретанов. – Москва: Химия, 1968. - 470 с.
2. Savelyev Yu.V. Polyurethanes with metal chelate fragments in the backbone and Polyurethanes and coordination metal compounds based nanostructured systems // In Book: New Smart Materials via Metal Mediated macromolecular Engineering: from Complex to Nano- Structures / Ed. by E.Khosravi, Yu.Yugci and Yu.Savelyev. - Springer. NATO Science Series - A: Biology and Chemistry. - 2009. - P. 393-407
3. Патент № 80830 Україна, МПК C 08 L 75/00. Поліуретанова композиція // Ю.В.Савельев, Л.А.Марковська, Н.Й.Пархоменко, О.О.Савельєва – Институт хімії високомолекулярних сполук НАН України. Опубл. 10.06.2013, Бюл. № 11
4. Заявка на винахід № a 201215017 від 27.12.2012. МПК C 08 J 3/00, C 08 J 3/20, C 08 L75/00, C 08 L 75/06, C 08 L 75/08. Спосіб одержання поліуретанової композиції // Савельєв Ю. В., Марковська Л.А., Пархоменко Н.Й., Савельєва О.О. - Институт хімії високомолекулярних сполук НАН України.
5. Заявка на корисну модель № u 201306001 від 14.05.2013. МПК C 08 J 3/00, C 08 J 3/20, C 08 L75/00, C 08 L 75/06, C 08 L 75/08. Поліуретанова композиція // Савельєв Ю. В., Марковська Л.А., Пархоменко Н.Й., Савельєва О.О. - Институт хімії високомолекулярних сполук НАН України.
6. Заявка на корисну модель № u 201306002 від 14.05.2013. МПК C 08 J 3/00, C 08 J 3/20, C 08 L75/00, C 08 L 75/06, C 08 L 75/08. Спосіб одержання поліуретанової композиції // Савельєв Ю. В., Марковська Л.А., Пархоменко Н.Й., Савельєва О.О. - Институт хімії високомолекулярних сполук НАН України.
7. Заявка на корисну модель № u 201306003 від 14.05.2013. МПК C 08 J 3/00, C 08 J 3/20, C 08 L75/00, C 08 L 75/06, C 08 L 75/08. Спосіб одержання поліуретанової композиції // Савельєв Ю. В., Марковська Л.А., Пархоменко Н.Й., Савельєва О.О. - Институт хімії високомолекулярних сполук НАН України.
8. ГОСТ 14760 – 69. Клеи. Метод определения прочности при отрыве. – М.: Государственный комитет СССР по стандартам (переиздано), 1986. – 5 с.
9. ГОСТ 14236 – 81. Пленки полимерные. Метод испытания на растяжение. – М.:Государственный комитет СССР по стандартам. 1981. – 8 с.
10. ГОСТ 12020– 72. Пластмассы. Методы определения стойкости к действию химических сред. – М.:Государственный комитет СССР по стандартам. 1972. – 13 с.

ОДЕРЖАННЯ ПІНО/ПОЛІГЛЮКАНУРЕТАНІВ НА ОСНОВІ МІКРОБНИХ ЕКЗОПОЛІСАХАРИДІВ

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

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
м. Київ

Синтезовано поліглюканурeтан взаємодією форполімера на основі олігоетеру Л-1000 та 10 % розчину плівки бактеріальної целюлози (ПБЦ) в ДМСО. Визначено, що молекулярна маса отриманого поліглюканурeтану становить більше 30000. Отримані еластичні пружні однорідні дрібнокомірчані пінополіглюканурeтани із вмістом 2 – 8 % мікробної целюлози. Синтезовано пінополіклюканурeтани із вмістом 12,5 -50 % сухого ксантану та у вигляді 15 % водного гелю. Визначається деструкція в грунті отиманих пінополіглюканурeтанів із вмістом мікробної целюлози та ксантану.

Відомо, що використання структурно-хімічної модифікації макромолекули поліуретана і особливостей технології одержання пінополіуретанів (ППУ) (через реакційне формування) дає можливість введення в їхню структуру різні активні сполуки цільового призначення (біологічно активні, реакційноздатні і інш.) [1,2], в тому числі й сполуки, наявність яких в складі модифікованих полімерних матеріалів надає їм здатності до розкладання під дією деструктуючих факторів наколишнього середовища після закінчення терміну їх використання. Так синтезовано нові ППУ, де дисахариди є ковалентно зв'язаними в структурі макроланцюга [3], здатні до деструкції під дією різних факторів навколишнього середовища. Втрата маси матеріалу після 360-добової інкубації в ґрунті значно перевищує вміст дисахаридів у ППУ. Проведеними дослідженнями показано, що дисахариди в таких ППУ ініціюють процес деструкції під дією агресивних факторів (підвищеної вологості та температури, кислого та лужного середовища, грибів родів *Aspergillus* та *Penicillium)*. Створено нові полісахаридвмісні ППУ [4]. Дослідженнями встановлено, що отримані матеріали містять полісахариди (ПС), які зв'язані як хімічними, так фізичними зв'язками, завдяки чому ППУ набувають здатності до деструкції в умовах навколишнього середовища після завершення терміну їх використання. ПС було введено в реакційну суміш у вигляді водних гелів низької концентрації (5-10%), що обумовлено низькою гідрофільністю ПС рослинного походження. Але, як показали результати досліджень, навіть не високий вміст водних гелів ПС в ППУ після 360-добової інкубації в ґрунті приводить до значної втрати маси зразками ППУ-ПС і становить 47 %, що перевищує вміст ПС в матеріалі, при цьому втрата маси вихідним зразком ППУ після 360-денної інкубації незначна (2,49 %).

Тому створення (піно)поліуретанових матеріалів, що містять мікробні екзополісахариди, які мають суттєві переваги відносно полісахаридів рослинного походження (кліматична та сезонна незалежність, простота і економічність виробництва), здатних до розкладання під дією деструктуючих факторів навколишнього середовища після закінчення терміну їх використання є актуальним.

Плівки біотехнологічної (бактеріальної) целюлози (ПБЦ) отримують біосинтезом із живильної рідини на основі сахарози і екстракту черного чаю, отриманого мацерацією чайного листя при культивуванні симбіозу Medusomices gesevii J.Lindau Біосинтез проводять протягом 7 діб при температурі 25 - 29° С в статичних умовах. Отриману ПБЦ для очистки від розчинного попелу, поліфенолів чаю та інших лігниноподібних речовин, поміщають в 0,5 % розчин NaOH на 24 години при температурі 25 - 27° С і періодично перемішують. Після промивання в дистильованій воді ПБЦ поміщають 0,5 % розчин соляної кислоти також на 24 години, потім промивають дистильованою водою до отримання реакції промивної води pH 6-7, висушують при кімнатній температурі до постійної маси. Проведено дослідження розчинності ПБЦ в органічних розчинниках: воді, диметилсільфоксиді (ДМСО), диметилформаміді (ДМФА), хлороформі, диметилацетаміді, діоксані. Результатами дослідження показано, що ПБЦ практично не розчиняється у воді, хлороформі, діоксані. Частково ризчиняється в ДМСО, ДМФА, диметилацетаміді. Методом криогенного подріблення плівок бактеріальної целюлози отримали дрібнодисперсний порошок бактеріальної целюлози, а також 10% розчин ПБЦ в ДМСО. Принципову можливість використання ПБЦ в реакціях поліуретаноутворення досліджено в реакціях з діізоціанатом. Проведено синтез поліглюканурeтану взаємодією форполімера з кінцевими реакційноздатними NCO-групами на основі олігоетеру Л-1000 і 2,4-(2,6)-толуїлендіізоціанату (ТДІ) та 10 % розчину ПБЦ в ДМСО. Отримано еластичну плівку поліглюканурeтану на основі біотехнологічної целюлози. ІЧ-спектральне дослідження показало наявність хімічної взаємодії NCO груп вихідного форполімера (1)

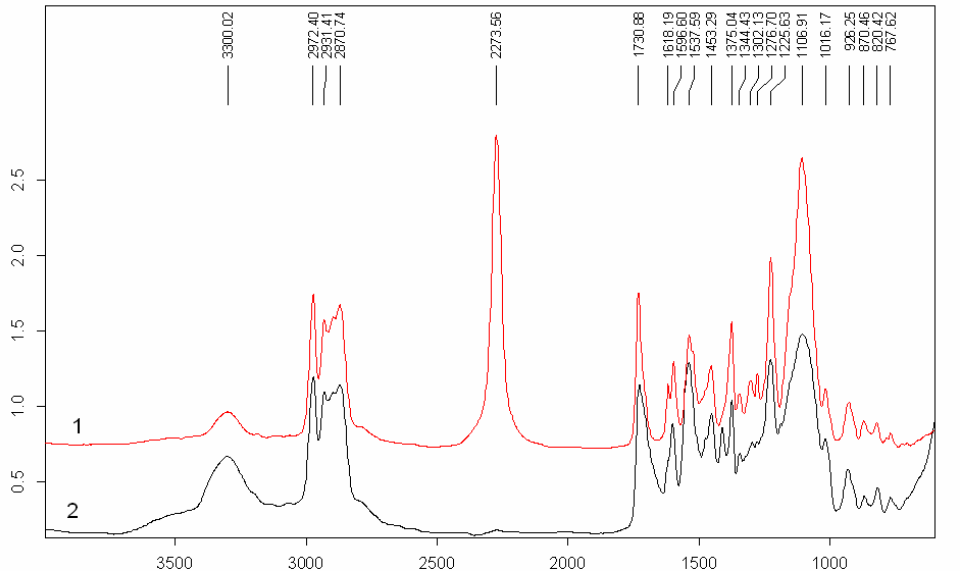


Рисунок. ІЧ спектри вихідного форполімера (1) і поліглюканурeтану (2).

з гідроксильними групами мікробного екзополісахариду з утворенням поліглюканурeтану (2), на якому відсутня смуга поглинання ізоціанатних груп (NCO груп) 2272 $см^{-1}$ (рисунок).

Методом ексклюзійної рідинної хроматографії визначено, що молекулярна масса отриманого поліглюканурeтану становить більше 30000.

Проведено синтез пінополіуретанів із вмістом криогенно подрібненої бактеріальної целюлози. Отримано пінополіглюканурeтани із вмістом 2–8 % мікробної целюлози. Криогенно подріблену бактеріальну целюлозу додають в активаційну суміш (компонент 1), яка вміщує суміш поліетера та поліестера, воду, стабілізатори піни та вазелінове масло, амінний та оловоорганічний каталізатори, інтенсивно перемішують до однорідності, витримують 10 – 15 хвилин, додають толуїлендіізоціанат (ТДІ) (компонент 2), інтенсивно перемішують до появи піни і виливають у форму. Отримують еластичну пружну однорідну дрібнокомірчану піну.

Отримано пінополіклюканурeтани із вмістом 200 – 700 мас.ч. ксантану у вигляді 15 % водного гелю, в яких вміст сухого ксантану становить 23–51,2 % відповіно. Піна із вмістом такої кількості ксантану, який введено у вигляді 15 % водного гелю є жорсткою. Проведено синтез пінополіклюканурeтанів із вмістом 12,5–50 % сухого ксантану. Піна із вмістом 12,5–50 % сухого ксантану еластична однорідна дрібнокомірчана. Проводиться дослідження деструкції в грунті отриманих пінополіклюканурeтанів відповідно до методики, яка дозволяє моделювати процеси, що відбуваються в природних умовах. Для дослідження отримані зразки пінополіглюканурeтанів із вмістом 2–8 % бактеріальної целюлози і 12,5–50 % ксантану поміщають в контейнери з грунтом в масовому співвідношенні 1:50 і витримують протягом 1, 2, 4, 6, 8, 12 місяців за температури 25± 1°С та постійної вологості грунту 8,0± 2 %.

По закінченні вказаного терміну зразки виймаються з грунту, промиваються проточною, потім дистильованою водою, висушуються допостійної маси за температури 25°С і визначається їхня деструкція в грунті.

Результати дослідження деструкції отриманих пінополіклюканурeтанів після експозиції їх в грунті протягом 1 мсяця показали, що деструкція зразків матриці (вихідного пінополіуретану), а також зразків пінополіглюканурeтанів із вмістом 2–8 % бактеріальної целюлози відсутня і дорівнює нулю, тоді як деструція зразків пінополіклюканурeтанів з в веденням ксантану у вигляді 15 % водного гелю (вміст сухого ксантану – 23–51,2 %) і зразків пінополіклюканурeтанів із введенням сухого ксантану (12,5–50 %) є значною і становить від 11,5 до 53,5 % відповідно.

Робота виконується в рамках цільової комплексної Програми фундаментальних досліджень «Фундаментальні проблеми створення нових речовин і матеріалів хімічного виробництва», проект № 29 – 12(13)

1. Kuitian Tan, S. Kay Obendorf. Development of an antimicrobial microporous polyurethane membrane // Journ of Membr Sci. – 2007. – Vol. 289. – P.199–209.
2. Yu.Savelyev, O.A.Savelyeva, L.A.Markovskaya, L.P.Robota, V.Ya.Veselov. Novel polyurethane foams with biological activity and based composites // Scientific Proceedings of Riga Technical University. – 2007. - Vol.14. - P.107-114.

3. Патент № 37345 Україна, МПК C08G 18/08, C08 K 3/34, 5/03, 5/06. Пінополіуретановий матеріал // Ю.В.Савельев, Л.А.Марковська, О.О.Савельєва, Н.Й.Пархоменко – Институт хімії високомолекулярних сполук НАН України. Опубл. 25.11.2008, Бюл. № 22.

4. Патент № 63992 Україна, МПК C08G 18/08, A61L 15/16. Бактерицидний деструктуючий пінополіуретановий матеріал // Ю.В.Савельев, Л.А.Марковська, І.В. Янович, О.Р. Ахранович, О.О.Савельєва – Институт хімії високомолекулярних сполук НАН України. Опубл. 25.10.2011, Бюл. № 20.

ВЛИЯНИЕ Ti-СОДЕРЖАЩЕГО КОМПОНЕНТА НА ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВПС

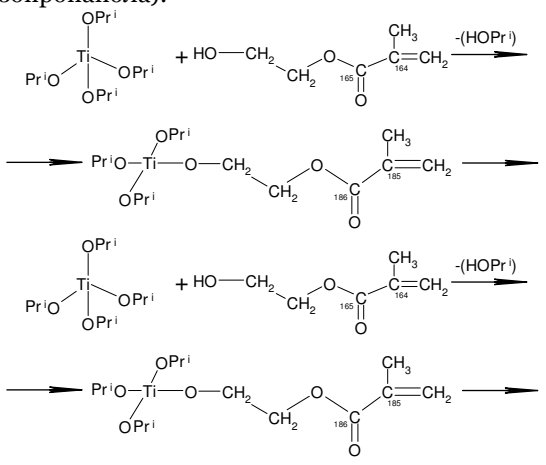
И.С. Мартынюк, Н.В. Яровая, Т.Т. Алексеева

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины
Харковское шоссе, 48, 02160, Киев, Украина
garry-strydoms@rambler.ru

Методом дифференциально сканирующей калориметрии изучены особенности теплофизического поведения органо-неорганических сополимеров (ОНС) на основе гидроксиэтилметакрилата и изопропоксида титана, а также органо-неорганических взаимопроникающих полимерных сеток (ОН ВПС) на основе сетчатого полиуретана и ОНС при варьировании фрагментов (–TiO_2–) в полимерной цепи полигидроксиэтилметакрилата. Показано, что повышение содержания фрагментов (–TiO_2–) приводит к увеличению температуры стеклования и скачка теплоемкости титансодержащих ОНС и ОН ВПС. Установлено, что теплофизические параметры ОНС и ОН ВПС связаны с малекулярной упаковкой молекул и степенью упорядоченности полимерных композиций.

В последние годы значительное внимание уделяется исследованиям по разработке новых полимерных нанокомпозитов. Особо привлекательными являются органо-неорганические нанокомпозитные материалы, полученные соединением органических полимеров и неорганических компаундов, с улучшеными физико-химическими свойствами [1,2].

Органо-неорганические сополимеры синтезировали на основе 2-гидроксиэтил-метакрилата и изопропоксида титана ($Ti(OPr^i)_4$) при мольном соотношении ГЭМА/$Ti(OPr^i)_4$ = 16/1, 4/1 при температуре 60 °С (14 час) и 100 °С (2 час). ИК-исследования показали [3], что в результате реакции конденсации ГЭМА и $Ti(OPr^i)_4$ образуется органо-неорганический мономер (ОНМ), радикальная полимеризация которого приводит к формированию органо-неорганического сополимера (ОНС). Предположительно схему реакции образования ОНМ и ОНС можно изобразить следующим образом (в зависимости от мольного соотношения ГЭМА и изопропоксида титана возможны замещения 1-4 изопропильных групп изопропоксида титана гидроксиэтилен-гликольными группами ГЭМА с выделением изопропанола):



Исследуемые образцы исходной ВПС состава ПУ/ПГЭМА получали формированием сетчатого ПУ на основе макродиизоцианата (2,4-2,6-толуилендиизоцианат и полиокси-пропиленгликоль М 1000) и триметилолпропана (ТМП) в качестве сшивающего агента. После 15-20 мин перемешивания компонентов уретановой составляющей добавляли ГЭМА с предварительно растворенным инициатором – 2,2-азо-бис-изобутиронитрилом (АИБН). Концентрация АИБН составляла 0,025 моль/л. Одновременные органо-неорганические ВПС (ОН ВПС) получали на основе того же ПУ и органо-неорганического сополимера при температуре 60 °С (17 час) и 100 °С (2 час). Соотношение ПУ/ПГЭМА в исходных и органо-неорганических ВПС составляло 50/50 и 30/70 мас. %, а мольное соотношение ГЭМА/$Ti(OPr^i)_4$ = 16/1 и 4/1.

При синтезе ОН ВПС на основе ПУ и сополимера образуются трехмерные сетчатые структуры с включением фрагментов (–TiO_2–) в полимерную цепь ПГЭМА [3].

Полученные пленки ОНС и ОН ВПС были изучены на приборе DSK Q2000 фирмы TA-Instruments в атмосфере азота при скорости нагрева 20° С/мин.

Теплофизические исследования ОНС показывают, что введение небольшого количества $Ti(OPr^i)_4$ (в пересчете на TiO_2 – 3,4 мас.%) в полимерную цепь повышает температуру стеклования ОНС по сравнению с T_c исходного ПГЭМА (табл.). Это связано с образованием сетчатой структуры, образуемой в результате взаимодействия ПГЭМА с фрагментами (–TiO_2–), которые являются узлами сшивки [3]. При увеличении мольного соотношения ГЭМА/$Ti(OPr^i)_4$ (ОНС-2) происходит увеличение содержания фрагментов (–TiO_2–) и отмечается явная тенденция повышения T_c относительно как ОНС-1, так и исходного ПГЭМА (табл.). Это может быть вызвано ограничением сегментальной

Таблица

Теплофизические характеристики для ПУ, ПГЭМА, ОНС и ОН ВПС

Образец	Моль. соотн. ГЭМА /Ti(OPr^i)$_4$	ПУ/(ПГЭМА/TiO_2), % мас.	Tc_1, °C	Δ Tc_1, °C	ΔC_{p1}	Tc_2, °C	Δ Tc_2, °C	ΔC_{p2}
ПУ		100/0/0	-33,0	-	0,68	-	-	-
ПГЭМА		0/100/0	-	-	-	56,01	7,66	0,27
ОНС-1	16/1	0/96,6/3,4	-	-	-	79,49	27,24	0,33
ОНС-2	4/1	0/90,0/10,0	-	-	-	89,71	55,63	0,48
ВПС -1	-	50/50/0	-27,27	22,03	0,24	73,98	24,0	0,31
ОНВ-1	16/1	49,15/49,15/1,7	-16,74	28,54	0,29	58,04	25,40	0,26
ОНВ-2	4/1	47,2/47,2/5,6	-20,8	23,62	0,16	66,37	20,6	0,27
ВПС-2	-	30/70/0	-23,01	20,47	0,17	73,73	22,91	0,34
ОНВ-3	16/1	28,6/69,1/2,3	-20,94	28,61	0,23	53,59	29,34	0,35
ОНВ-4	4/1	27,7/64,3/8,0	-21,88	16,95	0,10	55,51	52,89	0,49

подвижности полимерных цепей и увеличением плотности сшивки в результате увеличения количества узлов (–TiO_2–) в образующейся пространственной сетке органо-неорганического сополимера. Надо отметить, что повышение содержания изопропоксида титана в пересчете на TiO_2 с 3,4 мас.% (ОНС-1) до 10 мас.% (ОНС-2) приводит к значительному увеличению температурного интервала стеклования (ΔT_c) (в два раза), что также подтверждает увеличение плотности сшивки и ограничение сегментальной подвижности. Подобный эффект налюдается в работах [4, 5] при синтезе ВПС на основе полититаноксида полученого золь-гель методом.

Однако, с увеличение содержания фрагментов (–TiO_2–) в ОНС на ряду с ростом T_c растет и ΔC_p относительно исходного ПЭМА. Это связано с вкладом фрагментов (–TiO_2–) в общую теплоемкость полимерных образцов. Рост ΔC_p может быть также обусловлен размораживанием сегментальной подвижности, что приводит к росту теплоемкости за счет увеличения равновесного содержания „дырок" свободного обьема и доли высокоэнергетических поворотных изомеров в цепи. Таким образом рост ΔC_p связан с молекулярной упаковкой молекул и степенью упорядоченности полимера [6].

Анализ полученных результатов для ВПС (табл.) показывает, что исследуемые сетки состава (ПУ/(ПГЭМА =50/50 и 30/70 мас.%) фазоразделенные и характеризуются двумя температурными переходами: 1-й – соответствует ПУ-фазе, 2 – й соответствует фазе обогащенной титансодержащим сополимером.

При введении фрагментов (–TiO_2–) в полимерную цепь ПГЭМА при мольном соотношении ПГЭМА/(Ti(OPr^i)$_4$)=16/1 (ОНВ-1) для ПУ–фазы температура стеклования повышается с -27 до -16 °C и увеличивается инкремнент теплоемкости относительно ПУ-фазы исходной ВПС (табл.). Повышение содержания фрагментов (–TiO_2–) в ОН ВПС до 5,6 % мас. (образец ОНВ-2) приводит к незначительному уменьшению T_c по отношению к образцу ОНВ-1, но остается выше, чем в исходной ВПС-1. При этом скачок теплоемкости резко падает (с 0,24 до 0,16 для ОНВ-2), что указывает на болем высокую степень упорядоченности по сравнению с исходной ВПС состава (ПУ/(ПГЭМА =50/50 (чем выше степень упорядоченности, тем меньше инкремент теплоемкости) [8].

Установлено, что при введении в ВПС-1 изопропоксида титана (Ti(OPr^i)$_4$) при мольном соотношении ПГЭМА/(Ti(OPr^i)$_4$)=16/1 температура стеклования фазы, обогащенной титансодержащим сополимером - T_{c2}, падает. Дальнейшее повышение содержания фрагментов (–TiO_2–) в ОН ВПС при увеличении содержания TiO_2 приводит к незначительному увеличению температуры стеклования по отношению к ОНВ-1, при этом скачок теплоемкости практически не меняется.

Дальнейшее увеличение ПГЭМА в составе ВПС (ВПС-2) показало уменьшение T_c и ΔC_p, что связано с увеличением жесткости системы. Введение в исходную ВПС состава ПУ/ПГЭМА=30/70 титанового компонента приводит также к незначительному понижению температуры стеклования и увеличению значения скачка теплоемкости. Повышение содержания фрагментов (–TiO_2–) в даной ОН ВПС до 8,0 % мас. (ОНВ-4) понижает скачок теплоемкости с 0,23 до 0,10, при этом T_c ПУ-фаза практически не меняется. Таким образом, повышение содержания фрагментов (–TiO_2–) в сополимерной составляющей ОН ВПС с содержанием ПУ-составляющей 30 и 50 % мас., в значительной мере подавляет сегментальную подвижность ПУ фазы на что указывает падение скачка теплоемкости.

Введение фрагментов (–TiO_2–) в полимерную цепь ОНВ-3 и ОНВ-4 приводит к понижению T_c сополимерной составляющей в образце ОНВ-3, а T_c соответствующей фазы в образце ОНВ-4 практически не изменяется. Увеличение интервала стеклования для ОНВ-3 и ОНВ-4 по сравнению с исходной с 22,92 до 52,89 °C связано с повышением гетерогенности фазы сополимера и ограничением сегментальной подвижности вследствие увеличения фрагментов (–TiO_2–). Увеличение ΔC_p при повышении содержания неорганического компонента, наблюдаемое для гибридных

наноструктурированных систем, обычно связывают с образованием густой неорганической сетки, препятствующей сегментальной подвижности полимерных цепей [9-11]. Таким образом рост ΔC_p связан с молекулярной упаковкой полимерных молекул и степенью упорядоченности полимера.

Таким образом, на основании исследований, проведенных методом ДСК установлено, что повышение содержания фрагментов (–TiO_2–) приводит к существенному увеличению температуры стеклования и ΔC_p в титансодержащих сополимерах. В органо-неорганических ВПС на их основе этот эффект менее выраженный. Вероятно, плотность полимерной сетки в ОН ВПС на основе ПУ и титансодержащего сополимера определяется как количеством химических сшивок, так и в значительной мере топологическими зацеплениями между макроцепями.

1. Mammeri F., Rozes L, Bourhis E. Le et.al. // J. Eur. Ceram. Soc. – 2006. – 26, N 3. – P.223-360.
2. Yang Y., Wang P. // Polymer – 2006. – 47, N 8. – P.2683-2688.
3. Алексеева Т.Т., Менжерес Г.Я., Мартынюк И.С., Остапюк С.М. // Вопросы химии и химической технологии. – 2012. – № 3. – С. 54-59.
4. Kameneva O., Kuznestov A.I., Smirnova L.A. et al. // J.Mater.Chem.-2005. -15.- P.3380-3383.
5. Каменева О.В., Кузнецов А.И., Смирнова Л.А. и др. // Доклады Академии наук.- 2006.-Т.407.- №1, с.29-31.
6. Годовский Ю.К. Теплофизические методы исследования полимеров. М.: Химии, 1976.- 216 с.
7. Lipatov Y.S., Alekseeva T.T. Phase-separated interpenetrating polymer networks. – Springer: Berlin Heidelberg New York, Advances in Polymer Science, 2007. – 208. – 234 p.
8. Берштейн В.А., Егоров В.М. Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров. Л.: Химия, 1990. – 256 с.
9. Липатов Ю.С, Сергеева Л.М. Взаимопроникающие полимерные сетки. -Киев: Наукова думка, 1979.–159 с.
10. Wu C.S. // J. Appl. Polym. Sci. – 2004. – 92. – P. 1749–1757.
11. Li S., Shah A., Hsieh A. J. et al. // Polymer. – 2007. – 48. – P. 3982-3989.

СИНТЕЗ ТА ЗАСТОСУВАННЯ МЕТИЛ-α-АЛКІЛАКРИЛАТІВ У РАДИКАЛЬНІЙ ПОЛІМЕРИЗАЦІЇ

О.І. Маршалок, Г.О. Маршалок, В.А. Волошинець, Я.П. Ковальський, Й.Й. Ятчишин

Національний університет «Львівська політехніка»
вул. С.Бандери, 12, Львів 79013
voloshinets@yandex.ru

Одним зі способів впливу на полімеризацію та на властивості акрилових полімерів є збільшення довжини алкільного ланцюга у спиртовій компоненті та зміна його природи, що істотно впливає на механізм реакції, властивості та використання полімерів [1, 2]. Водночас певний інтерес викликає вивчення впливу довжини ланцюга та його будови в α-положенні акрилових мономерів на їхню полімеризаційну активність та на властивості полімерів одержаних з їх застосуванням.

У Національному університеті «Львівська політехніка» у 80-ті роки XX сторіччя досліджували механізм рідкофазового каталітичного окиснення α-алкілакролеїнів висококонцентрованим пероксидом водню до відповідних α-акрилових кислот, метанолізом хлорангідридів яких отримувати метилові естери α-алкілакрилових кислот [3,4]. Ці дослідження, наявність α-алкілакрилатів та, водночас, відсутність публікацій щодо їх полімеризації зумовили відновлення інтересу до цих мономерів.

З метою вивчення особливостей радикальної кополімеризації α-алкілзаміщених акрилатів, а також для регулювання властивостей акрилових полімерів вивчали їхню кополімеризацію з метилметакрилатом, бутилакрилатом, стиролом, метилакрилатом в блоці та емульсії.

Кінетику блочної кополімеризації ММА з модифікувальними мономерами досліджували дилатометричним методом в інертній атмосфері. Встановлено, що α-алкілзаміщені акрилати сповільнюють радикальну блочну полімеризацію, а за своєю реакційною здатністю розміщуються в ряд ММА>МЕА>МБА>МПА. Згідно з проведеними квантово-хімічному моделюванню, спектро-фотометричному аналізу і теоретичним розрахункам за схемою Алфрея-Прайса реакційна здатність цих мономерів повинна бути приблизно однаковою. Основною причиною інгібування полімеризації α-алкілзаміщених акрилатів є стеричні перешкоди при приєднанні макрорадикалів і радикалів ініціатора до мономерів, зумовлені їхньою будовою.

Турбідиметричним титруванням синтезованих блочних кополімерів ММА з вмістом МЕА, МПА и МБА досліджено ММР синтезованих полімерів, яке для поліметилметакрилату (ПММА) виявилося унімодальним, а для кополімерів ММА з 1-6 % МЕА, МПА і МБА – бімодальним. Очевидно, інгібувальна дія модифікувальних мономерів приводить до формування полімерних продуктів різного комономерного складу. Це може бути ПММА або кополімер, збіднений на фрагменти α-алкілакрилату, і кополімер з підвищеним вмістом ланок α-алкілакрилатів.

Твердість за Роквелом синтезованих кополімерів в цілому вища, ніж мікротвердість ПММА. Максимальні значення твердості за Роквелом мають кополімери, які містять 3-6 % фрагментів α-алкілакрилатів. Отже, за таких концентрацій ланки цих мономерів ущільнюють структуру полімеров внаслідок збільшення міжмолекулярних взаємодій (ММВ) макромолекул в полімерах. Основний вклад у підсилення ММВ очевидно вносять дисперсійні взаємодії між алкільними замісниками в α-положенні фрагментів модифікувальних мономерів.

Була досліджена розчинність синтезованих кополімерів в таких органічених розчинниках: бензол, диметилформамід (ДФМА), оцтова кислота, ацетон, бутанол-1. Встановлено, що кополімери розчинні в ароматичних вуглеводнях і оцтовій кислоті, чим не відрізняються від ПММА. В ДМФА спостерігається часткове набрякання кополімерів, яке зростає при збільшенні вмісту модифікувального мономеру і при переході від МЕА до МБА. Під час дослідження набрякання в бутанолі-1 при 60 і 70 °С встановлено, що збільшення величини алкільного замісника і збільшення вмісту ланок α-алкілакрилату сприяє взаємодії полімерів з цим розчинником внаслідок збільшення дисперсійних взаємодій між алкільним радикалом бутанолу-1 і алкільними замісниками в ланках модифікувальних мономерів.

Термомеханічний аналіз блочних кополімерів ММА з α-алкілакрилатами показав, що в вибраному діапазоні співвідношень концентрацій мономерів ММА і α-алкілакрилатів температури фазових переходів змінюються незначно і для переробки таких полімерів можна використовувати технологічне обладнання, придатне для переробки ПММА без його модернізації.

Установлено часткове подолання інгібувального впливу метил-α-алкілакрилатів, характерного для їхньої радикальної полімеризації в емульсійній кополімеризації

при використанні ініціатора – персульфату амонію, який утворює у водній фазі аніон-радикал.

1. Пат. РФ МКИ 2132337. C08F220/18, C08F222/06, C10L1/18, C10M145/16, C10M145/16, C10M145:14 Сополимер, способ его получения и состав углеводородного масла/ Х. К. Ван Де Камп (NL), Йан Лин (CN), М. Й. Рейнхаут (NL), Х. П. М. Томассен (NL). Шелл Интернэшнл Рисерч Маатсхаппий Б.В. (NL). Опубл.: 27.06.1999.
2. Абдыев О.Б., Алиев А.Д., Мустафаев А.М., Муталлимова Н.Б. //Высокомол. Соед.– 2008.–Т. 50, № 8.– С. 1559-1562.
3. Туркевич О.Е., Толопко Д.К. // Хим.пром.,– 1971, № 12.– С.35–36.
4. Туркевич О.Е., Никипанчук М.В., Середницкий Я.А., Толопко Д.К., Кочуренкова О.А. // Ж.орг.хим.– 1972/ – Т.8, № 3.– С.660.– Деп.ВИНИТИ (№ 3558–71 от 13 октября 1971).
5. Маршалок О.І. Автореферат канд. дис. Київ, 2009 р.

ТЕПЛОФІЗИЧНІ ТА ДІЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ЕПОКСИДНИХ ПОЛІМЕРІВ У ПРИСУТНОСТІ $LiClO_4$

Л.К. Матковська[1], М.В. Юрженко[1], О.К. Матковська[1], Є.П. Мамуня[1], Є.В. Лебедєв[1], G. Boiteux[2], A. Serghei[2]

[1]Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
Україна, 02160, Київ-160, Харківське шосе, 48
[2]Université de Lyon, Université Lyon 1, Ingénierie des Matériaux Polymères, UMR CNRS 5223, IMP@LYON1, France

Синтезовано йонпровідний полімерний матеріал на основі епоксидного аліфатичного олігомеру дигліцидилового ефіру поліетиленгліколю (ДЕГ) у присутності перхлорату літію, тверднення якого проводилось поліетиленполіаміном. Вивчено вплив вмісту $LiClO_4$ на теплофізичні та діелектричні властивості епоксидних полімерів. Показано, що збільшення вмісту перхлорату літію, з однієї сторони, приводить до збільшення рівней σ′ та ε′, а з другої – впливає на процес тверднення епоксидної смоли ДЕГ.

На сьогодні в умовах сучасного приладобудування виникає нагальна потреба в розробці та створенні йонпровідних твердотільних електроактивних полімерів, зокрема актуальним є використання для цієї мети доступної сировини [1]. Наприклад відомо, що застосування таких розповсюджених сполук як олігоетиленоксиди надає можливості існування йонної провідності в безводних умовах [2], що розширює діапазон експлуатаційних умов та, відповідно, сфери їх практичного використання. Наявність у складі ланок поліетилеоксиду атомів кисню зі значною електродонорною енергією сприяє утворенню зв'язків з катіонами [3]. В той же час епоксидний аліфатичний олігомер (ДЕГ) містить у складі ланцюга фрагменти з етерним киснем, тобто його хімічна будова схожа на будову поліетиленоксиду (ПЕО) (табл.1), що дає змогу взяти його за основу при створенні йон (наприклад Li^+ при використанні $LiClO_4$) провідних полімерних матеріалів [4]. Переміщення катіонів від однієї кисеньвмісної ділянки до іншої при накладанні напруги залежить від сегментальної рухливості ланок (яка в свою чергу є функцією від температури склування полімерної матриці) [5]. Таким чином метою представлених досліджень було вивчення впливу вмісту $LiClO_4$ на діелектричні та теплофізичні властивості епоксидних полімерів.

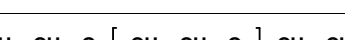
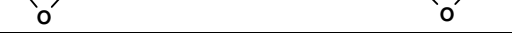
Для створення епоксиполімерного йонпровідного матеріалу використовували епоксидний олігомер ДЕГ та сіль перхлорату літію $LiClO_4$, які попередньо сушили у вакуумі протягом доби при температурі 80°С. Після висушування сіль розчиняли в олігомері ДЕГ. Для пришвидшення процесу розчинення солі суміш підігрівали та інтенсивно розмішували до повного розчинення солі. Отримували розчини ДЕГ – $LiClO_4$ із вмістом солі від 0 до 20 м.ч., вміст ДЕГ у всіх випадках становив 90 м.ч. Як твердник використано поліетиленполіамін (ПЕПА), вміст якого дорівнював 10 м.ч. в усіх випадках.

Діелектричні дослідження синтезованих матеріалів проводили за допомогою широкосмугового діелектричного аналізатора "Novocontrol Alpha" (IMP@LYON1,UMR 5223 CNRS Університету Клод Бернард Ліон 1) високої роздільної здатності з Novocontrol Quatro Cryosystem, що обладнаний двоелектродною схемою, в частотному діапазоні 10^{-1}–10^7 Гц і температурному інтервалі від -60 до +200 °С. Напруга на зразок дорівнювала 0,5 В. Досліджувались зразки круглої форми діаметром 2 см та товщиною 0,5 мм, на які попередньо у вакуумі напилювалося алюмінієве покриття. Інкримент нагрівання становив 20 °С. Дані проаналізовано з використанням програмного забезпечення "Novocontrol WinDETA" версії 3.8. (рис. 1).

Теплофізичні характеристики вивчали методом диференційної сканувальної калориметрії на приладі TA Instruments DSC Q200 (IMP@LYON1,UMR 5223 CNRS Університету Клод Бернард Ліон 1) в інтервалі температур від -70 до +150°С з швидкістю нагрівання 10 °С/хв. Температури склування (T_g) визначали на ДСК кривих при другому нагріванні. Результати ДСК приведені на рис. 2а.

Таблиця 1

Порівняння молекулярної будови ДЕГ та ПЕО

Назва олігомеру	Хімічна формула
Поліетиленоксид (ПЕО)	
Аліфатичний двофункціональний епоксидний олігомер, Дигліцидиловий ефір поліетиленгліколю (ДЕГ)	

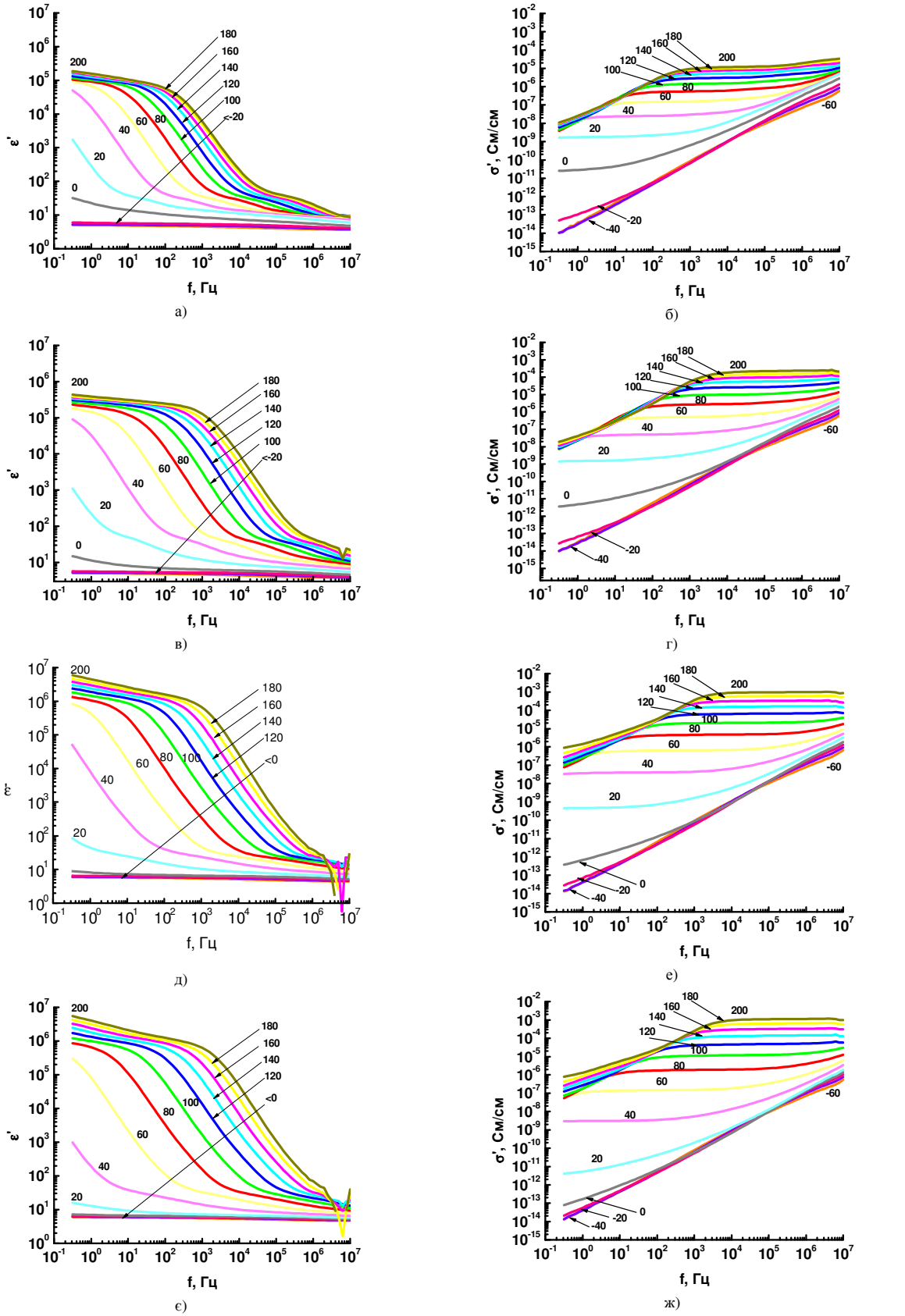
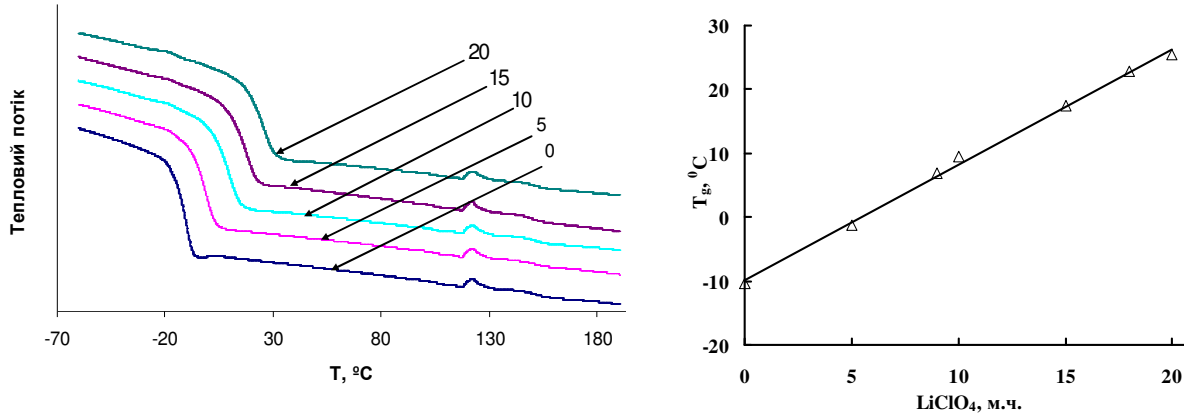


Рисунок 1. Діелектричні спектри дійсної частини комплексної діелектричної проникності (а, в, д, є) та дійсної частини комплексної електропровідності (б, г, е, ж) епоксидних полімерів з вмістом $LiClO_4$: а, б) 0; в, г) 5; д, е) 10; є, ж) 20 мас. ч.

Таблиця 2

Характеристики епоксидних полімерів з різним вмістом перхлорату літію

Вміст $LiClO_4$, м.ч.	ε′ (10^3 Гц) / σ′ (См/см)			
	60 °C	100 °C	160 °C	200 °C
0	36 / $1{,}7\cdot10^{-7}$	254 / $1{,}4\cdot10^{-6}$	3220 / $8{,}1\cdot10^{-6}$	6040 / $1{,}3\cdot10^{-5}$
5	68 / $4{,}7\cdot10^{-7}$	3140 / $1{,}0\cdot10^{-5}$	60800 / $9{,}6\cdot10^{-5}$	128000 / $2{,}3\cdot10^{-4}$
10	48 / $6{,}96\cdot10^{-7}$	2720 / $1{,}97\cdot10^{-5}$	208000 / $3{,}2\cdot10^{-4}$	680000 / $9{,}97\cdot10^{-4}$
20	33 / $1{,}5\cdot10^{-7}$	1650 / $1{,}2\cdot10^{-5}$	212000 / $3{,}2\cdot10^{-4}$	626000 / $1{,}1\cdot10^{-3}$



а) б)

Рисунок 2. ДСК-криві та залежність температур склування для епоксидних систем на основі ДЕГ від вмісту $LiClO_4$.

З метою аналізу впливу вмісту $LiClO_4$ на властивості створених епоксидних полімерних систем на рис. 1 приведено ізотерми дійсної частини комплексної електропровідності (σ´) для різної концентрації $LiClO_4$ в реакційній суміші, отримані в межах температур від -60 до 200 °C. Очевидно, що величина σ´ та характер кривих залежать від двох факторів: вмісту $LiClO_4$ та температури, за якої проведено вимірювання. Зокрема, підвищення температури вимірювань приводить до росту рівня електропровідності та зміщення плато провідності в високочастотну область (в той же час зі збільшенням вмісту $LiClO_4$ рівень провідності зростає більше ніж на 2 порядки) та досягає максимуму σ′=$1{,}1\cdot10^{-3}$ (T=200 °C). При цьому значення діелектричної проникності ε′ прямує до 10^6 (табл. 2).

Отримані з рис. 2а значення температур склування епоксидних полімерів приведено у вигляді залежності T_g від вмісту перхлорату літію в реакційній суміші на рис. 2б. Як видно, при зростанні кількості введеного в реакційну суміш $LiClO_4$ від 0 до 20 мас.ч. температура склування отриманих полімерів збільшується з -10 до 25 °C.

Таким чином, синтез епоксидного полімеру у присутності перхлората літію дозволив отримати йонпровідний полімерний матеріал з високим рівнем йонної провідності та діелектричної проникності. Показано, що збільшення вмісту перхлорату літію, з однієї сторони, приводить до збільшення рівней σ′ та ε′, так як дана сіль є джерелом катіонів Li^+, а з другої – впливає на процес твердення епоксидної смоли ДЕГ, про що свідчить значне збільшення температури склування при збільшенні концентрації $LiClO_4$ у реакційній суміші.

1. Мамуня Є.П., Юрженко М.В., Лебедєв Є.В., Левченко В.В., Червакова О.В., Матковська О.К., Свердліковська О.С. Електроактивні полімерні матеріали // К.: Альфа реклама, 2013.-402с.
2. Шевченко В.В., Клименко Н.С., Стрюцький О.В., Лисенков Е.А., Вортман М.Я., Рудаков В.М. // Укр.Хим. Журн. 2011. Т. 77, №1, С. 66-70.
3. Клепко В.В., Жигір О.М. // Полімер. журн., 2008, №3, С.246-250.
4. Матковська О.К., Мамуня Є.П., Шандрук М.І., Зінченко О.В, Лебедєв Є.В., Boiteux G., Serghei A.// Полімер. журн., 2013. №1, С. 54-59.
5. Gray F.M. Polymer Electrolytes // London: Published Royl Society of Chemestry.-1997.-176 p.

СТРУКТУРУВАННЯ ЕПОКСИФОСФОРВОЛЬФРАМОВОГО ПОЛІМЕРУ

О.К. Матковська, Є.П. Мамуня, М.І. Шандрук, О.В. Зінченко, Є.В. Лебедєв

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
Україна, 02160, Київ-160, Харківське шосе, 48

Методами електрометрії та термомеханічного аналізу вивчено процес структурування епоксифосфорвольфрамового полімеру при реакції гомополімеризації епоксидіанової смоли ЕД-20 завдяки каталітичному впливу гетерополікислоти ФВК при різному вмісті розчинника (води) в реакційній суміші. Виявлено, що в присутності малої кількості розчинника при синтезі полімеру процес структурування відбувається бурхливіше в безпосередній близькості до молекули каталізатора, що призводить до утворення двох областей – щільної навколо аніону ФВК та менш щільної у віддаленій від нього області. В іншому випадку, велика кількість води, внаслідок сповільнення швидкості реакції, спричиняє утворення гомогенної структури сітки полімерного матеріалу.

Епоксидні матеріали характеризуються широким спектром можливостей, що обумовлено особливостями їх хімічної будови та зручністю технологічного застосування. Характеристики утвореного на їх основі полімерного матеріалу залежать від типу використаного твердника [1]. Зокрема, гетерополікислоти, спричиняючи реакцію гомополімеризації епоксидного олігомеру, дозволяють отримати електроактивний протонпровідний полімерний матеріал [2, 3]. Очевидно, властивості такого полімерного матеріалу закладаються ще в процесі його структурування, яке на сьогоднішній день практично не досліджене.

Метою роботи було вивчення процесу структурування епоксифосфорвольфрамового полімеру внаслідок реакції гомополімеризації епоксидіанової смоли ЕД-20 завдяки каталітичному впливу гетерополікислоти ФВК при різному вмісті розчинника (води) в реакційній суміші.

ФВК вводили в епоксидний олігомер ЕД-20 у вигляді водного розчину. Кристалічну гетерополікислоту ФВК змішували з водою з отриманням розчину необхідної концентрації (від 33 до 10%, тобто при зміні масового співвідношення ФВК/вода від 1/2 до 1/9). Далі водні розчини гетерополікислот різних концентрацій вводили в епоксидну смолу таким чином, щоб співвідношення ЕД-20/ФВК в досліджуваних системах дорівнювало 99/1 мас.ч. в усіх випадках, а вміст води в реакційній суміші варіювався від 2 до 9 мас.ч.

Кінетику тверднення епоксифосфорвольфрамових полімерів досліджено методом електрометрії. Електропровідність в процесі тверднення реакційної суміші вимірювалася на постійному струмі двохелектродною схемою при температурі 20±2 °С за допомогою тераомметру Е6-13А Радіотехніка (Рига, Латвія) при накладанні напруги, рівної 10 В. Використовувались сталеві електроди з прокладкою з алюмінієвої фольги між електродом і реакційною сумішшю. Після завершення процесу тверднення зразки епоксифосфорвольфрамового полімеру були у вигляді шайб діаметром d=30 (відповідно діаметра електродів) мм та товщиною l=(0,5±0,05) мм.

Термомеханічні дослідження проводили на приладі TA Instruments TMA Q400EM, що знаходиться в Центрі колективного користування науковими приладами НАН України в ІХВС. Точність вимірювання температури складає 0,05°С, роздільна здатність 10 нм. Швидкість розігріву зразка була 5°С/хв в інтервалі від кімнатної температури до 160°С. Температури склування T_c визначались для зразків, отриманих при кімнатній температурі, з наступним дозатвердненням при 80°С протягом 3 годин.

Значення електропровідності отриманих сітчастих епоксифосфорвольфрамових полімерів σ(См/см) обчислювали за формулою:

$$\sigma = \frac{1}{R} \cdot \frac{l}{S}, \qquad (1)$$

де R – опір зразка, Ом, l – товщина зразка, см, S – площа зразка, см².

Отримані результати приведено на рис.1, де можна умовно виділити три ділянки для систем, що містять 2-7 мас. ч. води в полімерній суміші: початкова ділянка характеризується незначним зменшенням рівня електропровідності, на середній ділянці відбувається різка зміна електропровідності (на декілька десятинних порядків), і кінцева ділянка відображає встановлення остаточного рівня електропровідності полімерного матеріалу.

Для пояснення вигляду кінетичних кривих можна запропонувати структурну модель, що відображає морфологічні зміни структури протягом тверднення. Молекули гетерополікислоти є каталізатором реакції гомополімеризації олігомеру і, відповідно, є центрами, навколо яких ця реакція починається. Таким чином, у в'язкій суміші з'являються неоднорідності, що являють собою зону частково

затвердненого олігомеру навколо аніону ФВК, як центру каталізу, а переміщення протону при накладанні електричної напруги здійснюється в фазі в'язкої, ще не заполімеризованої речовини (рис. 2 а). Внаслідок утовщення зони затвердженого полімеру в процесі гомополімеризації, рівень провідності дещо знижується (ділянка «а» на рис.1).

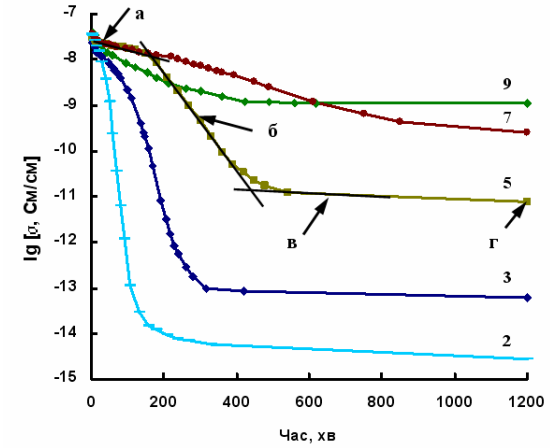


Рисунок 1. Кінетика тверднення епоксифосфорвольфрамових систем за даними електрометрії. Цифрами відмічено вміст води в вихідній реакційній суміші; букви визначають стан реакційної суміші згідно моделі на рис.2.

Слід відмітити, що із збільшенням вмісту води в реакційній суміші до 7 мас.ч. цей початковий процес уповільнюється (довжина ділянки зростає). Коли ж утворюється зв'язана фаза отвердженого полімеру внаслідок перекривання полімерних областей навкруги аніону ФВК, то таку структуру можна представити у вигляді взаємопроникаючих фаз полімер/олігомер (рис.2 б). Протон вимушений переміщуватися частково по твердополімерній матриці, що приводить до різкого падіння рівня електропровідності і утворенню другої ділянки («б») на кривій електропровідності.

В подальшому відбувається інверсія фаз і основною стає фаза отвердненого полімеру, а частка неотвердненого олігомеру залишається у вигляді включень (рис. 2 в і ділянка «в» на кривій електропровідності). Повністю отверднений полімер може нести в собі "пам'ять" про неоднорідну структуру, яка існувала в процесі тверднення (рис. 2 г), тобто мати зони більшої і меншої густини.

Реакційна ж суміш системи з вмістом води 9 мас.ч. поводить себе інакше. Зменшення рівня електропровідності починається достатньо швидко на самому початку реакції гомополімеризації, але є невеликим і виходить на постійне значення провідності без наявності другої ділянки з різким падінням електропровідності. Це може відбуватися в результаті того, що підвищена кількість молекул води, які вступають в реакцію обриву ланцюгів [4], приводить до утворення рідкозшитої сітки епоксидного полімеру (середня молекулярна маса між вузлами зшивки в цьому випадку на порядок вища, ніж полімеру, отриманого з вмістом води в реакційній суміші 2 мас.ч. [4]). Тобто, великий вміст води в реакційній суміші запобігає утворенню глобул з більшою густиною на початковому етапі і викликає утворення об'ємно однорідної сітчастої структури.

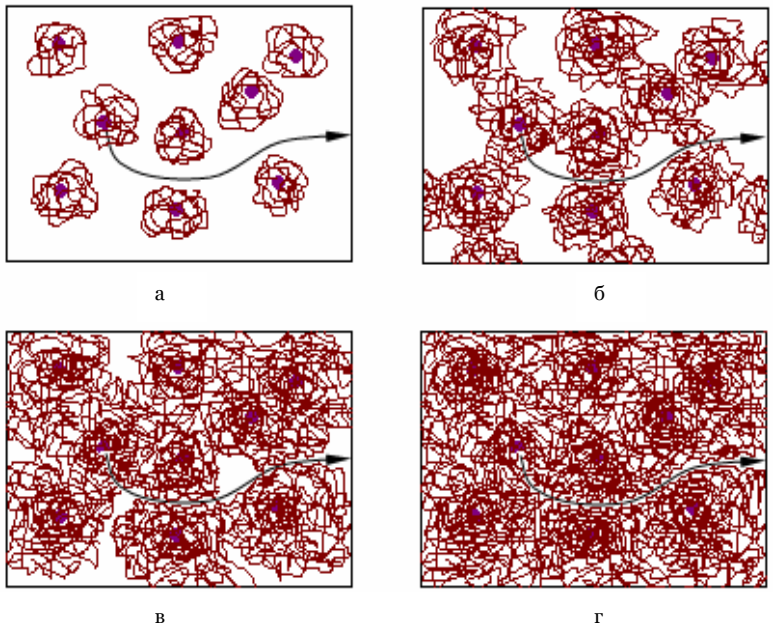


Рисунок 2. Морфологічна модель процесу утворення полімеру на основі епоксидної смоли, отвердненої фосфорвольфрамовою кислотою за механізмом гомополімеризації. Стрілкою показано рух протону гетерополікислоти під дією електричною поля до від'ємно заряженого електроду.

Таким чином, можна очікувати деякої неоднорідності полімерного матеріалу (більш густої полімерної сітки навколо молекул РТА, ніж в об'ємі матеріалу, віддаленому від молекул каталізатора), отриманого при вмісті води, що не перевищує 7 мас.ч., тоді як для системи з 9 мас.ч. очікується рівномірність структури. Це припущення добре підтверджується даними термомеханічного аналізу (ТМА).

На рис.3 приведена крива диференційного ТМА, яка показує температурну залежність швидкості відносної зміни товщини зразка під навантаженням при підвищенні температури, при вмісті води в реакційній суміші 2 мас.ч. (крива 1) та 9 мас.ч. (крива 2).

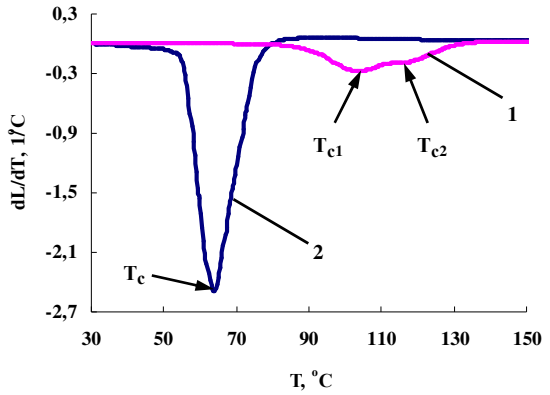


Рисунок 3. Крива диференційного ТМА для епоксифосфорвольфрамових зразків при вмісті води в реакційній суміші 1 – 2 і 2 – 9 мас.ч.

З рисунка видно, що епоксифосфорвольфрамовий полімерний матеріал, отриманий при вмісті води в реакційній суміші 2 мас.ч., характеризується двома температурами склування (103 та 117°С), тобто вказує на існування в такому матеріалі областей різної густини. Очевидно, вказані температури склування характеризують області полімерного матеріалу в безпосередній близькості до молекул ФВК (T_{c2}=117 °С), та в віддаленій від них області (T_{c1}=103°С). При використанні ж реакційної суміші з вмістом води 9 мас.ч. отримано полімерний матеріал, що характеризується лише однією T_c (64°С), що є доказом його об'ємної однорідності. При цьому, температура склування T_c для випадку 9 мас.ч. води є меншою порівняно з T_{c1} та T_{c2} для випадку 2 мас.ч. води в реакційній суміші. Тобто, молекулярна рухливість (а також і середня молекулярна маса між вузлами зшивки) полімерних ланцюгів є вищою в цьому випадку, ніж в матеріалі з 2 мас.ч. води в реакційній суміші.

Таким чином, в присутності малої кількості розчинника (води) при синтезі полімеру процес структурування відбувається бурхливіше в безпосередній близькості до молекули каталізатора, що призводить до утворення двох областей – щільної навколо аніону гетерополікислоти, що характеризується температурою склування T_{c2}, та менш щільної у віддаленій від неї області (T_{c1}). В іншому випадку, велика кількість розчинника, внаслідок сповільнення швидкості реакції, спричиняє утворення гомогенної структури сітки полімерного матеріалу, якій відповідає одне значення T_c.

1. Petrie E.M. Epoxy adhesive formulations – New York: McGRAW-HILL, 2006. – 536 p.
2. Мамуня Є.П., Юрженко М.В., Лебедєв Є.В., Левченко В.В., Червакова О.В., Матковська О.К., Свердліковська О.С. Електроактивні полімерні матеріали // К.: Альфа реклама, 2013.-402с.
3. Матковська О.К., Мамуня Є.П., Шандрук М.І., Зінченко О.В, Лебедєв Є.В., Boiteux G., Serghei A.// Полімер. журн., 2013. №1, С. 54-59.
4. Матковська О.К., Мамуня Є.П., Шандрук М.І., Зінченко О.В, Лебедєв Є.В. // Полімер. журн., 2012. №1, С. 16-21.

ПОЛІУРЕТАНОВІ ГЕРМЕТИЗУЮЧІ МАСТИКИ ХОЛОДНОГО ТВЕРДНЕННЯ ДЛЯ БУДІВЕЛЬНОЇ ІНДУСТРІЇ

В.В. Агеєва, В.П. Бойко, В.К. Грищенко, В.Д. Мишак, В.В. Мужев

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
Харківське шосе, 48, 02160, м. Київ, Україна
oligomer8@bigmir.net

Розроблені високоефективні в процесі експлуатації та технологічні при нанесенні двохкомпонентні герметизуючі мастики холодного тверднення вітчизняного виробництва на основі поліуретанових зв'язуючих для використання їх у будівельній індустрії України при зведенні та ремонті житлових та промислових споруд. Виконані кінетичні вимірювання тверднення робочих складів герметиків в залежності від концентрації каталізатору, молекулярної маси та природи олігомерного блоку зшиваючого агента. Досліджені фізико-механічні властивості герметизуючих матеріалів.

На даний час в Україні відсутнє власне виробництво високоефективних герметизуючих мастик холодного тверднення на основі поліуретанових форполімерів, хоча у будівельній індустрії існує великий попит на такі матеріали. Так, надійна герметизація міжпанельних стиків будівель, що є традиційною областю застосування поліуретанових герметиків, не лише сприяє збереженню цілісності споруд та захисту елементів конструкцій від проникнення вологи (корозії), а й запобігає втраті будинками тепла (забезпечує енергозбереження). Шви, які загерметизовані мастиками на основі поліуретанових зв'язуючих, в разі необхідності, придатні для подальшого відновлення.

Двохкомпонентна герметизуюча мастика складається із олігомерного зв'язуючого - уретанового форполімеру (компонент № 1) та пасти, що є сумішшю цільових компонентів, таких, як наповнювач, стабілізатор, пластифікатор, каталізуюча система (органічні сполуки олова), поліольна складова, регулятор тиксотропності, кольорові пігменти, тощо (компонент № 2). Пенетрація (консистенція) пасти становить не менше 20 мм. Після змішування компонентів у певній пропорції робочий склад мастики має тиксотропні властивості та зручний при нанесенні в інтервалі температур використання. Опір текучості (опір пластичній деформації) є не більше 1 мм. Склад основних паст (компонент №2) та співвідношення між компонентами №1 та №2 робочого складу мастик визначався таким чином, щоби властивості герметизуючих мастик і кінцевих отверднених гумоподібних поліуретанових матеріалів відповідали вимогам ДСТУ БВ.2.7-158.

Тверднення робочого складу мастики та перехід в гумоподібний стан відбувається внаслідок взаємодії поліуретанового форполімеру, що містить кінцеві ізоціанатні групи, із поліольною складовою - зшиваючим агентом, що входить до складу основної пасти, а також із вологою повітря в присутності каталізатора.

Природу і концентрацію каталізатора підбирали таким чином, щоб, з одного боку, забезпечити необхідну для виконання роботи життєздатність композиції (не менше 2-х годин при t° = 20°C), а з іншого – оптимальний час її тверднення (не більше 48 годин, t° = 20°C). Швидкість тверднення робочого складу герметиків визначали, фіксуючи зниження у часі інтенсивності смуги валентних коливань ізоціанатної групи уретанового форполімеру методом ІЧ-спектроскопії у варіанті порушеного повного внутрішнього відбиття. Виконані кінетичні вимірювання тверднення робочих складів герметиків в залежності від концентрації каталізатору, молекулярної маси та природи олігомерного блоку зшиваючого агента.

Для отримання паст з різним співвідношенням органічної та неорганічної складової, використані суміші природної тонкодисперсної сепарованої високоякісної крейди із гідрофобізованою. Крейди широко використовуються в якості наповнювачів у гумовій, кабельній, лакофарбовій, полімерній промисловості. Характеристики таких крейд: масова частка карбонату кальцію - не менше 98,2%, масова частка речовин, не розчинних в соляній кислоті - не більше 1,5%, масова частка полуторних оксидів заліза та алюмінію - не більше 0,6%, білизна - 85%, масова частка вологи - не більше 0,2%. Залишок на ситі з сіткою №014 - не більше 0,4%. Властивістю, що утруднює застосування карбонатних наповнювачів, зокрема крейди, є їх здатність до агрегації при незначному зволоженні через велику «зв'язність» часток. Це призводить до злежування і утруднює використання. Для запобігання цьому явищу крейду піддають поверхневій обробці - гідрофобізації, що полягає в нанесенні на поверхню часток поверхнево-активних речовин, які надають крейді властивості не змочуватися водою і обумовлюють хорошу сипучість, а також поліпшують адгезію між масою полімеру і

частинками крейди при використанні її в якості наповнювача.

Досліджені фізико-механічні властивості герметизуючих матеріалів. Фізико-механічні характеристики зразків герметиків визначали відповідно до ГОСТ 21751, а також ДСТУ Б В.2.7-133 на розривній машині типу ТТМ-10 D H 500N (Німеччина) у вигляді лопаток товщиною 1,0 мм. Навантаження дорівнювало 500N. На рисунку наведені типові криві динамометричної залежності "умовна міцність при розриві - деформація".

Такі значення і вигляд деформативності характерні для полімерів у високоеластичному стані [1-3]. Порівнюючи вплив природи зшиваючих агентів – поліолу-1002 з первинними гідроксильними групами та поліолу-1002 з вторинними гідроксильними групами (рис.) на фізико-механічні властивості герметиків, встановлено значну різницю як в когезійній міцності, так і в еластичних характеристиках кінцевих отверднених матеріалів. Поліуретанові герметики, де в полільну складову входить поліол-1002 і поліол-2002 з вторинними гідроксильними групами, є значно еластичні і можуть витримувати без руйнування структури значні знакозмінні (циклічні) механічні навантаження, які виникають у деформаційних швах споруд внаслідок дії атмосферних факторів (температури, вологості), вібрацій, осідання та деформацій, що обумовлені зміною рівня ґрунтових вод. Слід зауважити, що чим вищою є еластичність матеріалу, тим ширше сфера його застосування і менші вимоги до розміру шва, який необхідно загерметизувати.

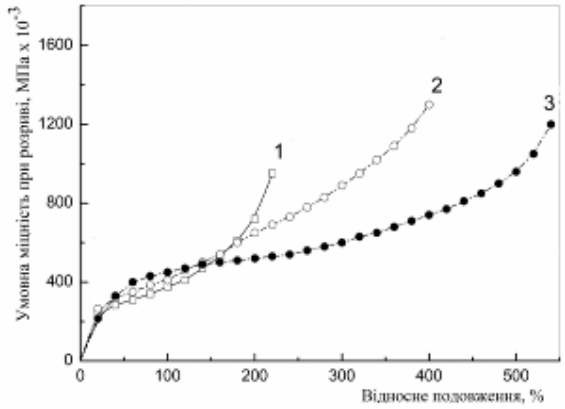


Рисунок. Динамометричні залежності для зразків герметиків, де в полільну складову входить: 1 – поліол-1002 з первинними гідроксильними групами; 2 – поліол-1002 з вторинними гідроксильними групами; 3 – поліол-2002 з вторинними гідроксильними групами, при швидкості руху затиску 300 мм/хв. Вміст каталізатора – 0,5%.

Проведені дослідження по синтезу та визначенню характеристик поліуретанових герметиків дозволили оптимізувати склад та розробити технічні умови на герметизуючу мастику марки «Мастикад УР-21» (ТУ УВ.2.7-25.2-35122009-001), показники якості якої наведені в таблиці.

Таблиця

Показники якості розробленої поліуретанової герметизуючої мастики «Мастикад УР-21» відповідно до вимог технічних умов

Найменування показників	Відповідно до вимог ТУ У В.2.7-25.2-35122009-001 для марки «Мастикад УР-21»	Фактичні значення для герметизуючої мастики марки «Мастикад УР-21»	Похибка вимірювань
І. Робочий склад			
1.Життєздатність за температури (20±2)°С, год.	не менше 2	4	±30с.
2.Час утворення поверхневої плівки, год.	не більше 24	22	
3.Час повного твердіння, год.	не більше 48	48	
ІІ. Плівка герметика			
4.Здатність до деформації, %	не менше 25	25	±1%
5.Границя міцності на розтяг при розриві, МПа	не менше 0,2	0,3	
6.Відносне подовження при розриві, %	не менше 300	487	
7.Водопоглинання за 24год., %	не більше 2	0,5	±0,4%
8.Водонепроникність протягом 72 год. під тиском 0,001 МПа	не повинно бути ознак води	протягом встановленого часу за заданого тиску на поверхні зразків не з'являється вода	
9.Теплостійкість протягом 6 год. за температури, °С	не менше 70	протягом встановленого часу за заданої температури зразки витримали випробування без наявності на поверхні здутин та інших руйнувань	±0,5°С
10.Адгезійна міцність, з бетоном, МПа	когезійний розрив не менше 0,1	когезійний розрив 0,6	±1%

Розроблена двохкомпонентна поліуретанова герметизуюча мастика пройшла випробування у Випробувальному Центрі будівельних матеріалів і виробів ДП «НДІБМВ». Розпочато виробництво поліуретанової герметизуючої мастики марки «Мастикад УР-21» підприємством ТОВ «Акцент СК» (Україна, м. Київ). Виробництво продукції в Україні дозволить зменшити залежність будівельної галузі від імпортованої продукції.

1. Wolf A.T. Handbook of sealant technology / edited by K.L. Mittal and A. Pizzi. – CRC Press, 2009.- 498c.
2. Липатов Ю.С., Керча Ю.Ю., Сергеева Л.М. Структура и свойства полиуретанов.- Киев.: Наук. думка, 1970.-280с.
3. Райт П., Камминг А. Полиуретановые эластомеры.- Ленинград. Химия, 1973. -304с.

МЕХАНИЗМ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ВЛИЯНИЯ ГИДРОКСИЛАМИНА НА ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АЗОТСОЖЕРЖАШИХ ОСНОВАНИЙ С ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛОМ

М.Г. Мухамедиев, Д.А. Гафурова

Национальный университет Узбекистана им. Мирзо Улугбека
Химический факультет, 100174, г. Ташкент, ВУЗгородок
mmuxamtdiev@mail.ru

Впервые показан механизм каталитического влияние гидроксиламина на взаимодействие нитрильных групп полиакрилонитрила с различными азотсодержащими основаниями. Механизм каталитического действия ГА заключается в следующем: ГА взаимодействуя с нитрильными группами волокна, образует амидооксимы, которые легко замещаются на аминосодержащие группы с дальнейшим возвращением ГА в реакционный раствор. Для доказательства предложенного механизма были проведены качественные реакции на присутствие ГА в полученных полимерах и реакционных растворах с помощью хлорида железа (III). Исследования показали, что в полимерах отсутствуют амидооксимные и гидроксамовые группы, в то же время реакционные растворы после окончания реакции дают пробу на ГА. Таким образом, выявленное каталитического влияние гидроксиламина на реакционную способность нитрильных групп полиакрилонитрила позволяет получать анионообменные материалы с высокой статической обменной емкостью. Эти материалы широко используются в качестве адсорбентов извлекающих ионы хрома (VI) из сточных вод, а их йодсодержащие комплексы находят применения в качестве бактерицидных перевязочных материалов.

Широкое использование сорбционных методов в гидрометаллургии для концентрирования ионов металлов, а также для утилизации отходов, содержащих вредные компоненты, какими могут являться ионы тяжелых металлов, связано с созданием большого ассортимента ионообменных и комплексообразующих полимерных материалов. Для решения этой проблемы в большинстве стран мира имеется достаточный арсенал ионообменных смол и волокнистых материалов, обладающих высокой удельной поверхностью.

В силу специфических особенностей нитрильных групп полиакрилонитрила, способных взаимодействовать с различными азотсодержащими основаниями, на его основе получен широкий ассортимент различных ионообменных материалов [1]. При этом увеличение реакционной способности нитрильных групп данного полимера весьма актуально. Поэтому, в работе [2] для модификации предлагают использовать сополимеры АН-АК, в которых карбоксильная группа улучшает реакционную способность нитрильных групп полимера.

При действии на полиакрилонитрильные волокна гидроксиламина (ГА), в отличии от действия других азотсодержащих оснований, реакция идет очень быстро даже при малых концентрациях последнего. При этом образуются анионообменные материалы с высокой обменной емкостью [3].

Экспериментальные исследования показали увеличение СОЕ сорбентов полученных модификацией ПАН другими азотсодержащими основаниями в присутствии небольших количеств ГА [4]. При этом, механизм каталитического действия ГА на эту реакцию не выяснен. Целью данного исследования является выявления каталитического влияния и механизма действия небольших добавок ГА на реакцию химической модификации полиакрилонитрильного волокна нитрон различными азотсодержащими основаниями.

Для исследования использовали полиакрилонитрильное (ПАН) волокно нитрон, которое содержит 92.5 мас.% акрилонитрила, 6 мас.% метилакрилата и 1.5 мас.% итаконовой кислоты. В качестве объекта исследования также был использован Нитрон-Г (частично гидролизованный нитрон) со статической обменной емкостью (СОЕ) 1мг-экв/г. Его получали 3 минутной обработкой исходного волокна 4%-ным раствором NaOH при температуре 95^{o}C. Модификацию осуществляли в 15-50% водных растворах гидразингидрата (ГГ) и 1.1.-диметилгидразина (1,1-ДМГ), а также 50% бутанольном растворе гексаметилендиамина при 95-130^{o}C в течение 2-6 часов. В качестве катализатора использовали 0.7% раствор сернокислого ГА. Полученные образцы отмывали дистиллированной водой до нейтральной реакции и сушили до постоянной массы. СОЕ образцов по анионообменным группам определяли по методике [5]. Для измерения ИК - спектров полимеры измельчали и готовили таблетки с KBr. Измерение проводили на ИК-Фурье спектрофотометре Перкен - Элмер. Наличие ГА в растворе анализировали по методике предложеной в работе [6].

В таблице приведены данные по гидразидированию различных полимеров ПАН. Для сравнения приведены данные по гидразидированию волокна нитрон, сополимера АН-АК и чистого ПАН, взятые из работы [2].

Таблица

Зависимость СОЕ по HCI модифицированного в различных условиях полиакрилонитрила от концентрации гидразингидрата в растворе (τ=2 часа, Т=95°С, [$(NH_2OH)_2 \cdot H_2SO_4$]=0,7%)

СОЕ, мг-экв/г						
Полимер		Нитрон	Нитрон	ПАН	Нитрон-Г	Сополимер АК с АН
[ГГ], %	реак. среда	раствор с ГА	раствор без ГА	раствор без ГА	раствор с ГА	раствор без ГА
15		-	-	-	-	1.92
20		-	-	-	-	2.25
25		1.22	-	-	1.5	2.39
30		2.05	0.75	0.16	2.21	2.80
40		2.54	1.68	0.23	2.55	3.70
50		3.02	2.04	0.70	3.05	3.83

Из таблицы видно, что добавка незначительных количеств ГА приводит к увеличению СОЕ по HCI полимеров. Причем это влияние равносильно введению карбоксильных групп в полимерную цепь.

Аналогичная картина также наблюдается при взаимодействии ПАН – волокна нитрон с ГМДА.

Как видно из рисунка добавления ГА приводит к тому, что продукт с СОЕ=3,0 мг-экв/г по HCI образуется за 2 часа, тогда как в отсутствии ГА, СОЕ=1 мг-экг/г достигается за 6 часов. Сравнивая действия ГА на взаимодействия ГГ с ПАН в водной и ГМДА с ПАН в органической средах, можно отметить, что каталитическое влияние ГА в органической среде более эффективно.

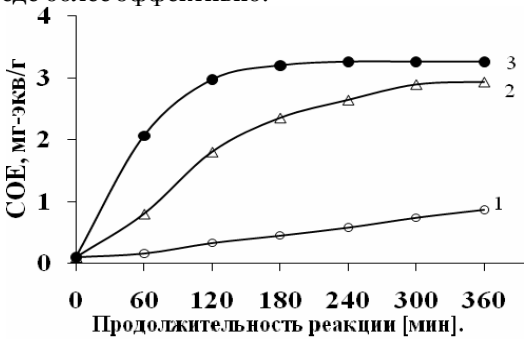
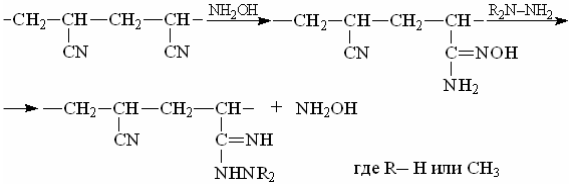


Рисунок. Зависимость СОЕ модифицированного волокна от продолжительности реакции: 1, 2- температура реакции 100, 130°С, соответственно. 3- в присутствии ГА при t=100°С. ([ГА]=0.7%, [ГМД]=50%, модуль ванны 50).

Очевидно, что ГА каталитически действует на реакцию нитрильных звеньев с аминосодержащими реагентами. Механизм каталитического действия ГА, по-видимому, заключается в следующем: ГА взаимодействуя с нитрильными группами волокна, образует амидооксимы, которые легко замещаются на аминосодержащие группы с дальнейшим возвращением ГА в реакционный раствор. Описанную схему реакции можно иллюстрировать в следующем виде:



Для доказательства предложенного механизма были проведены качественные реакции на присутствие ГА в полученных полимерах и реакционных растворах с помощью хлорида железа (III) [6]. Исследования показали, что в полимерах отсутствуют амидооксимные и гидроксамовые группы, в то же время реакционные растворы после окончания реакции дают пробу на ГА.

Для дополнительного доказательства предложенного механизма каталитического действия ГА было изучено взаимодействие 1,1-ДМГ с предварительно активизированным ПАН. Активацию нитрона ГА проводили в водном раствора ГА. При этом волокно, модифицированное ГА, имело ионообменную емкость 1 мг-экв/г. затем проводили реакцию активированного нитрона с 1,1-ДМГ проводили в течение 5 часов при температуры 100°С. При этом СОЕ полученного полимера достигало 3,2 мг-экв/г. (В данных условиях не активированный нитрон практически не реагирует с 1,1-ДМГ). Следовательно, наличие амидооксимных групп в звеньях макромолекул ПАН облегчает протекание реакции с 1,1-ДМГ так же, как и в случае гидразидирования нитрона в присутствии ГА. При этом в реакционной среде по ходе реакции наблюдается выделения ГА в раствор.

Таким образом, выявленное каталитического влияние гидроксиламина на реакционную способность нитрильных групп полиакрилонитрила позволяет получать анионообменные материалы с высокой статической обменной емкостью [4]. Эти материалы широко используются в качестве адсорбентов извлекающих ионы хрома (VI) из сточных вод [7], а их йодсодержащие комплексы находят применения в качестве бактерицидных перевязочных материалов [8].

1. *Зильберман Е.Н.* Успехи химии. -1986. №1-С. 67-95.
2. *Бараш А. Н., Зверев М. П., Литовченко Г. Д., Костина Т.Ф.* Высокомолек. соед. -1984. -Т.26 Б. №9, С.687-691.
3. *Гафурова Д.А., Мухамедиев М.Г., Хакимджанов Б.Ш., Мусаев У.Н.* Вестник ТашГУ, 1999, №2, с.27-29.
4. Патент № IAP 02518 (Узбекистан). Расмий ахборотнома №10, 2004.
5. *Полянский Н.Г., Горбунов Г.В., Полянская Н.Л.* Методы исследования ионитов. М.: Химия, 1976, с.152.

6. *Владимирова Т.В., Гальбрайх Л.С., Роговин З.А, Габриелян Г.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. - 1968 -№5. -С.594-596.
7. *Гафурова Д.А., Хакимжонов Б.Ш., Мухамедиев М.Г., Мусаев У.Н.* // Журн. прикл. химия. Санк-Петербург, 2002, вып. 1, т.75. с. 71-74.
8. *Zaharjevskay M., Reshetnikova V., Gafurova D., Mukhamediev M., Rashidova S.* // Under the sponsorship of IUPAC 6th International Symposium Molekular Order and Mobility in Polymer Systems/ St. Peterburg, June 2-6, 2008. P 187.

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ СТРУКТУРИРОВАНИЯ В СИСТЕМЕ КАРБОКСИЛАТНЫЙ КАУЧУК - ЭПОКСИДНАЯ СМОЛА

О.Ю. Нестерова, Т.В. Шароватова

Днепропетровский национальний университет им. О. Гончара
пр. Гагарина, 72, 49010, Днепропетровск, Украина
kafedra_vms@mail.ru

Предварительные исследования системы: каучук - низкомолекулярный сополимер бутадиена с нитрилом акриловой кислоты, содержащий концевые карбоксильные группы СКН – 10КТР (Mn=3•103, содержание карбоксильных групп 2,98%) и эпоксидная смола ЭД-20 (содержание эпоксидных групп 21,6%) показали, что в рабочем температурном диапазоне исследования +20°С ÷ +120°С при различном соотношении компонентов (1:1, 1:2, 1:3, 1:6, 2:1) система является термостабильной. Реакция структурирования по данням ИК-спектров при комнатной температуре протекает достаточно быстро при кинетически оптимальном соотношение реагентов каучук : смола (1:2). Обнаружено, что на начальную скорость отверждения (+70 °С) влияет длительность выдержки приготовленных композиций при комнатной температуре.

Дивинилнитрильные каучуки с функциональными карбоксильными группами нашли широкое применение в составах смесевых твердых ракетных топлив (СТРТ) в качестве горюче-связующих веществ окислителя и металлов. По своей структуре СТРТ – высоконаполненные (до 95%) композиционные материалы, в полимерной матрице которых равномерно распределены мелкодисперсный окислитель, металлическое горючее и другие компоненты [1]. Широкое применение данных каучуков в ракетных топливах связано с их хорошими физико-химическими свойствами, прочностью, эластичностью и способностью к отверждению. Твердое топливо, приготовленное с использованием олигомерных каучуков, не разрушается при резких изменениях температуры, вибрации и нагрузках. В качестве отвердителей карбоксилсодержащих каучуков выступают эпоксидные смолы, чаще всего ЭД-20.

Кинетике процесса отверждения карбоксилатных каучуков эпоксидными смолами посвящено достаточное количество работ [2-7], позволяющих оценить сложность протекающих реакций даже в двухкомпенентных системах, неоднозначность кинетических параметров, полученных в различных работах.

Целью данной работы является исследование процессов происходящих в жидкой фазе СТРТ при совмещении и химическом взаимодействии карбоксилсодержащего каучука с эпоксидным олигомером и установление влияния на этот процесс пластификатора – катализатора горения.

Исследования проводились для смесей каучука - низкомолекулярного сополимера бутадиена с нитрилом акриловой кислоты, содержащего концевые карбоксильные группы СКН – 10 КТР (M_n=3•10³, содержание карбоксильных групп 2,98%) с эпоксидной смолой ЭД-20 (M_n=400, содержание эпоксидных групп 21,6%). Каучук предварительно трехкратно очищали растворением в сухом бензоле с последующей отгонкой растворителя под вакуумом на роторном испарителе в течение 8-10 часов. Эпоксидную смолу ЭД-20 очищали от летучих примесей путем вакуумирования в течение 48 ч.

Перед началом кинетических исследований системы олигомерный каучук – эпоксидная смола нами были проведены предварительные испытания каучук-эпоксидных систем на термическую устойчивость в заданном интервале температур. Для этого были приготовлены модельные композиции с различным соотношением каучук СКН-10 КТР - эпоксидная смола ЭД-20. Для образцов регистрировали кривые потери массы DTG и термограммы DTA на дериватографе фирмы METLER “STAR SW 9.10” Образцы снимали при скорости нагрева 10 град/мин. Степень превращения образца достигала 90%. Процессы, происходящие при нагревании, были охарактеризованы величиной температуры, при которой происходит потеря 5% массы образца ($T_{5\%}$ °С). Определенные по кривым TG значения $T_{5\%}$ представлены в табл.1.

Таблица 1

Данные термического анализа композиций СКН-10КТР-эпоксидная смола ЭД 20 с различным соотношением компонентов

Образец №	Мольное соотношение СКН-10 КТР:ЭД 20	T °С начала деструкции	$T_{5\%}$ °С	t, мин.	ΔT °С экзотерм. пик	Общая потеря массы, % за 50 мин нагрева
1	2:1	160	220	20	214-221	92
2	1:1	210	322	30		89
3	1:2	300	375	35		86
4	1:3	250	380	34		90
5	1:6	240	380	36		90

Из данных таблицы видно, что существенное изменение массы образцов начинается после нагрева до 160°С. Термостабильность композиций увеличивается с увеличением содержания эпоксидной смолы и уменьшением доли каучука. Для композиции 1 с большим содержанием каучука наблюдается экзотермический пик в области 214-220°С, что, вероятно, связано с протеканием термодеструкции каучука.

На основании полученных данных видно (табл.1), что в диапазоне температур 20 - 110°С, используемых в дальнейших исследованиях не происходит никаких процессов, связанных с изменением массы образца и заметными тепловыми эффектами. Композиции (2-5) являются термостабильными системами и могут выдерживать без изменения массы и разложения нагревание до 210 °С.

Фазовое состояние каучук – эпоксидных композиций существенным образом влияет на протекающие при их отверждении процессы. Совместимость каучуков и эпоксидных олигомеров зависит от различных факторов, прежде всего природы и молекулярной массы компонентов, а также температура совмещения. Из литературы [2-6] известно, что подавляющее большинство изученных бинарных систем типа «каучук - эпоксидный олигомер» характеризуется высшей критической температурой растворения ВКТР. Проведенные исследования [7] бинарных систем «бутадиеннитрильный каучук – эпоксидный олигомер» в достаточно узком диапазоне молекулярных масс каучука (3000 – 3600) и эпоксидного олигомера методом обращенной газовой хроматографии показало, что на величину ВКТР оказывает большое влияние процентное содержание акрилонитрильных звеньев в каучуке. Так, значения ВКТР для смесей бутадиеннитрильный карбоксилатный каучук – олигомер ЭД-20 зависят от содержания нитрильных групп в каучуке (см. табл.2). Очевидно, смесь каучук СКН-10 КТР – ЭД-20 в интервале 70÷110 °С является гомогенной.

Исследование морфологической структуры смеси СКН-10 КТР – ЭД-20 (мольное соотношение 1:1,1:2) с помощью оптической микроскопии (х1000) при комнатной температуре смешения (25 °С) не выявило присутствия гетерогенности в системе. Тем не менее, было обнаружено, что на начальную скорость отверждения влияет длительность выдержки приготовленных композиций при комнатной температуре, что связано с микронеоднородностью таких систем, обусловленной существованием ассоциатов низкомолекулярных каучуков и их распределением в объеме системы со временем [4]. Нами было найдено, что после предварительного перемешивания смесей в течение 20 минут при комнатной температуре начальная скорость реакции при 70 °С не меняется.

Изучение процесса структурирования каучук - эпоксидной системы (мольное соотношение 1:2) методом ИК-спектроскопии при комнатной температуре показало, что реакция протекает с образованием сложноэфирных групп из концевых карбоксильных групп каучука, что видно по уменьшению интенсивности полосы 1713 $см^{-1}$ (ν COOH), и появлению полосы 1736 $см^{-1}$(νCOOR) (рис.1). О протекании реакции между карбоксильными группами каучука и эпоксидными группами смолы свидетельствует уменьшение интенсивности полосы при 912 $см^{-1}$ (δ CCO) (колебание эпоксидной группы), а также

Таблица 2

Совместимость бутадиеннитрильных каучуков и эпоксидной смолы ЭД-20

M_n	Марка каучука	Совместимость (t ≥ комн.)	ВКТР, °С	Метод определения	литература
3000	СКН-8 КТР	огранич.	77	Обращ.газ.хроматогр.	[7]
3000	СКН-14КТР	полная	**9**	Обращ.газ.хроматогр.	[7]

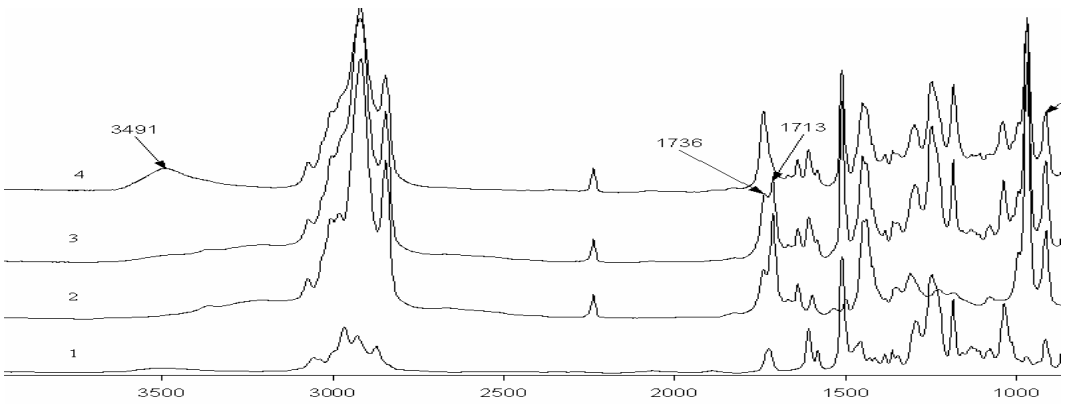


Рисунок 1. Сравнительная характеристика ИК-спектров следующих веществ и композиций: 1.-эпоксидная смола ЭД-20, 2.-бутадиеннитрильный каучук СКН-10КТР, 3.- смесь СКН-10-КТР и ЭД-20 (в мольном соотношении1:2), 4.-продукт структурирования каучука и эпоксидной смолы после выдержки в течение 35 дней и нагреве 12 часов при 80°С.

появление широкой полосы в области 3490 $см^{-1}$ (ν OH) которая относится к валентным колебаниям ассоциированных гидроксильных групп, образующихся в процессе раскрытия эпоксидных циклов.

Как показано на графике зависимости D* (с учетом внутреннего стандарта) (рис.2) от времени, кривые поглощения эпоксидной и гидроксильной групп изменяются симбатно: величина уменьшения D*(CCO) – полосы близка величине увеличения D*(OH) - полосы.

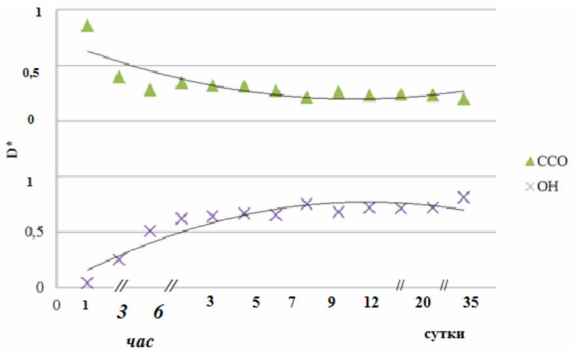


Рисунок 2. Графики зависимости D* эпоксидной (δCCO) и D* гидроксильной (νOH) групп от времени.

При этом отчетливо видно, что скорость изменения оптической плотности этих полос, которая соответствует концентрациям эпоксидных и гидроксильных групп, максимальна в течение начальных 48ч., далее скорость взаимодействия резко падает и даже два 5 часовых прогревания реакционной смеси при 80°С не приводят к существенным изменениям оптической плотности выбранных полос поглощения.

Предварительные исследования системы каучук СКН- 10 КТР – эпоксидная смола ЭД-20 показали, что в рабочем температурном диапазоне исследования +20°С ÷ +120°С при различном соотношении компонентов (1:1, 1:2, 1:3, 1:6, 2:1) система является термостабильной. Реакция является протекает достаточно быстро при кинетически оптимальном соотношение реагентов каучук : смола (1:2).

1. Паушкин Я.М. Жидкие и твердые химические ракетные топлива [Текст]/ Я.М. Паушкин. – М.: «Наука», 1978. – 192 с.
2. Волков В.П. Фазовая структура эпоксидно-каучуковых систем [Текст]/ В.П. Волков, Г.Ф. Рогинская, Б. А.Розенберг, А.Е. Чалых // Успехи химии. –1982. – т. 51, вып. 10.– С. 1733-1752.
3. Могилевич М.М. Жидкие углеводородные каучуки [Текст]/ М.М. Могилевич, Б.С. Туров, Ю.Л. Морозов, Б.Ф. Уставщиков – М.: Химия. – 1983. – 200 с.
4. Эбич Ю.Р. Влияние фазовой организации каучук - эпоксидных систем накинетику их отверждения [Текст]/ Ю.Р. Эбич // Высокомолекулярные соединения. Сер. А. – 1989. – Т. 31, №10.– С.2207-2211.
5. Армирование термореактивных циклоалифатических (эпоксидных) смол эластомерами// Многокомпонентные полимерные системы/под. Ред. Ю. С. Липатова – М. – 1974. – С. 259-269.
6. Калаус А.Е. Некоторые свойства олигобутадиенов радикальной полимеризации, содержащих карбоксильные группы [Текст]/ А.Е. Калаус, Б.Е.Куценок, Д.Г. Бриль, М.Ю. Лейзерович // Каучук и резина. – 1974. – №9. –с. 5-6.
7. Эбич Ю.Р. Структурно-морфологические особенности каучук- эпоксидных смесей [Текст]/ Ю.Р. Эбич, В.И.Олянюк, Е.А Мокиенко // Вопр. химии и хим. технологии. -1990.-Вып. 42. - С. 106-111

СТРУКТУРА ТА ДЕФЕКТИ НАНОКОМПОЗИТІВ ПОЛІТЕТРАФТОРЕТИЛЕНУ З ВУГЛЕЦЕВИМИ НАНОТРУБКАМИ

О.С. Ничипоренко[1], Т.М. Пінчук-Ругаль[1], М.П. Куліш[1], О.П. Дмитренко[1], Є.П. Мамуня[2], В.В. Левченко[2], В.В. Шлапацька[3]

[1]КНУ ім. Тараса Шевченка, фізичний факультет
вул. Володимирська 64, 01033, Київ, Україна
[2]Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
Харківське шосе, 48, 02160, Київ, Україна
[3]Інститут фізичної хімії НАН України
проспект Науки, 31, 03028, Київ, Україна

Політетрафторетилен (ПТФЕ) характеризується рядом корисних властивостей, таких як висока термічна стійкість, хімічна інертність, низький коефіцієнт тертя, біосумісність, та інші. Окрім того, для підвищення його характеристик застосовують різноманітні наповнювачі, серед яких загальну увагу привертають вуглецеві нанотрубки. Відомо, що вуглецеві нанотрубки поєднують унікальні механічні, електричні та інші властивості, а співвідношення їх геометричних розмірів робить їх особливо перспективними, оскільки дають змогу досягати необхідних змін при малих концентраціях, порівняно із іншими типами наповнювачів. Однак, схильність політетрафторетилену до деградації при різних умовах, зокрема, при терті, або радіаційному опроміненні, зумовлюють необхідність дослідження розвитку дефектної структури в таких нанокомпозитах.

Дослідження нанокомпозитів політетрафторетилену з багатостінними вуглецевими нанотрубками (БСВНТ) було проведено за допомогою рентгенівської дифракції, комбінаційного розсіяння, фотолюмінесценції та термомеханічного аналізу. Дані дослідження покликані виявити зміни в структурі та утворення дефектів при приготуванні зразків та додаванні наповнювача і вплив цих змін на структурні та функціональні характеристики нанокомпозитів.

Виявлено немонотонний вплив нанотрубок на ступінь кристалічності нанокомпозитів, зміну параметрів кристалічної структури. Вигляд залежності зумовлений конкуренцією двох механізмів впливу нанотрубок на структуру ПТФЕ. В першому випадку вони виступають центрами зародкоутворення, в другому їх роль є деструктивною, що приводить до зниження кристалічності. Деструктивний вплив нанотрубок приводить до виникнення радикалів, які впливають на рухливість полімерних ланцюгів, їх взаємодію, а відтак, на макроскопічні властивості нанокомпозитів. В залежності від вмісту нанотрубок, змінюється вигляд термомеханічної кривої.

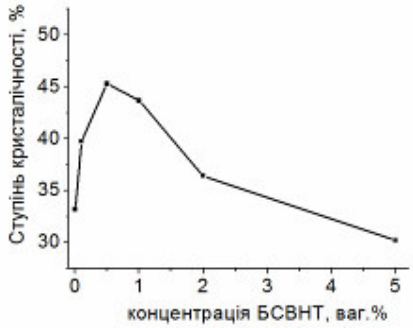


Рисунок. Залежність ступеня кристалічності нанокомпозитів ПТФЕ від вмісту БСВНТ.

Утворення радикалів, в результаті приводить до утворення полієнових ланцюгів, присутність яких проявляється в спектрі фотолюмінесценції. Спостерігається чотири смуги, що відповідають різним довжина полієнових ланцюгів. При внесенні нанотрубок відбувається гасіння фотолюмінесценції за рахунок ефективнішого розділення зарядів. Отже, вже на стадії приготування зразків, виникає дефектна структура, при якій полієнові ланцюги проявляються в спектрі фотолюмінесценції.

MECHANICAL CHARACTERISTICS OF POLYPROPYLENE, TEFLON WITH CARBON NANOTUBES AND AUTOMATED SYSTEM OF ANISOTROPY ANALYSIS

A.P. Onanko, N.P. Kulish, O.V. Lyashenko, G.T. Prodayvoda, S.A. Vyzhva, Y.A. Onanko, I.O. Lyashenko

Kyiv National University
Volodymyrs'ka str., 64, 01601, Kyiv, Ukraine
onanko@univ.kiev.ua

The mechanical characteristics of composite based on polypropylene, teflon with multiwall carbon nanotubes (MWCNT) and automated system of ultrasound anisotropy measuring data analysis were researched. In this paper the absolute value of the elastic module E, elasticity limit σ_E, inelasticity limit $\sigma_{0.2}$, ultimate stress limit σ_S of the nanocomposites based on polypropylene + MWCNT 5%, polypropylene + MWCNT 0,5%, polypropylene + MWCNT 0,1% were determined. The influencing of ultrasonic deformation ε was researched on mechanical properties of nanocomposite based on polypropylene, teflon and MWCNT.

The nanocomposite based on polypropylene and MWCNT total deformation consists of elastic and inelastic constituents $\varepsilon_\Sigma = \varepsilon_E + \varepsilon_{IE}$ [1]. An important value is in a position of formation in the polymeric matrix of molecular structures, as MWCNT serve as the centers of crystalline phase origin.

For measuring the diagram tension – deformation σ – ε the device IMASH-20-75 was used. For measuring elastic module E and internal friction (IF) the impulse method on frequency f ≈ 1,67; 5 MHz was used at deformation ε ≈ 10^{-7}. A measuring error relative change of the elastic module $\frac{\Delta E}{E}$ ≈ 0,5% [2-3]. The oscilloscopegramma of impulses with transversal polarization, which are reflected in nanocomposite based on teflon-4 and MWCNT is represented on fig. 1.

For polypropylene + MWCNT 5% the elastic module E ≈ 1,623 GPa, elasticity limit σ_E ≈ 20,83 MPa, inelasticity limit $\sigma_{0.2}$ ≈ 30,72 MPa, ultimate stress limit σ_S ≈ 40,09 MPa were determined.

The absolute value of longitudinal velocity $V_\parallel$ and shear velocity $V_\perp$ = 617±10 m/sec of nanocomposites based on MWCNT and teflon-4 were determined. After an irradiation there is diminishing of the velocity value of longitudinal ultrasound elastic waves $V_\parallel$, of the velocity value of transversal ultrasound elastic waves $V_\perp$, elastic module E and shear module G of specimen. The absolute value of longitudinal velocity $V_\parallel$ and shear velocity $V_\perp$ = 893±10 m/sec of nanocomposites based on MWCNT and modify teflon-3M were determined. Correlation of crystalline and amorphous component of polymers macromolecules, which co-operate with hard MWCNT, will influence on inelastic and elastic characteristics of nanocomposites. For MWCNT 0,5% + polypropylene the elastic module E ≈ 1,262 GPa, elasticity limit σ_E ≈ 21,15 MPa, inelasticity limit $\sigma_{0.2}$ ≈ 28,37 MPa were. For MWCNT 0,1% + polypropylene the elastic module E ≈ 0,8942 GPa, elasticity limit σ_E ≈ 18,78 MPa, inelasticity limit $\sigma_{0.2}$ ≈ 21,19 MPa were determined. An electronic irradiation results to the increase of degree of crystalline and growth of elastic module E, shear module G, microhardness $H \approx \frac{E}{10}$ of nanocomposites as a result of origin of additional connections which provide an interface on division border so due to sewing together of internal layers of MWCNT. The concentration dependence of elastic module E of nanocomposite based on polypropylene and MWCNT is represented on fig. 2.

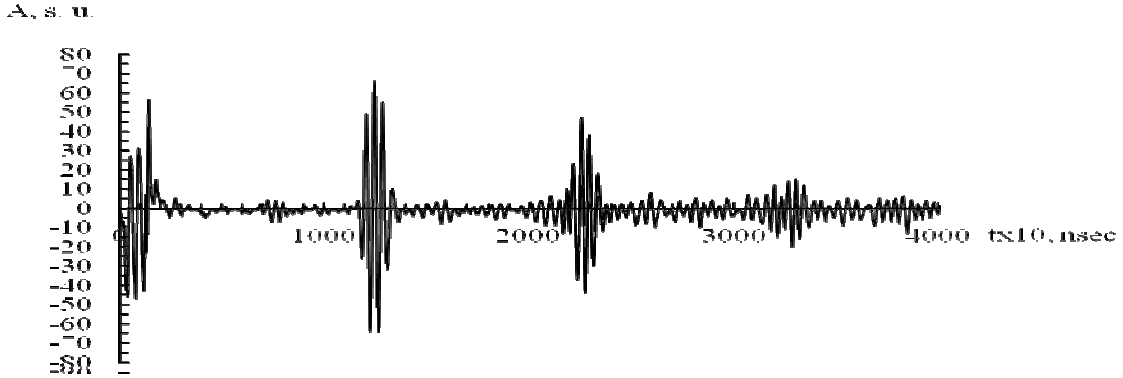


Figure 1. Oscilloscopegramma of impulses with transversal polarization, which are reflected in nanocomposite based on teflon-4 and multiwall carbon nanotubes.

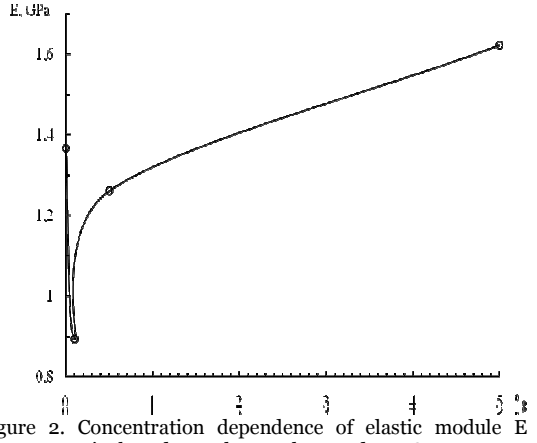


Figure 2. Concentration dependence of elastic module E of nanocomposite based on polypropylene and MWCNT.

It is important in modification of composite polymeric materials the adhesion degree on verge of division, which is determined co-operating of macromolecules with MWCNT. As aromatic groups, which are in different families of free monomers, are the effective traps of radicals, it allows to carry out their co-operating with MWCNT. Such co-operation due to covalently forces of connection results to fixing of polymeric chains nanotubes and also migrations of radicals on traps.

The presence of the co-operation even at the negligible quantity of reinforcing nanotubes assists in the substantial increase of many operating properties of polymers. At the irradiation of composites with the increase of irradiation dose and concentration of nanotubes there are processes of sewing together of macromolecules which improve the specimen structure, that at lesser doses is accompanied the origin of nanostrains σ_i, which are relaxed with the growth of irradiation time. An origin of additional connections, which is stimulated due to radiation defects, can be also the result of sewing together of internal MWCNT layers. With growth of absorption dose, at which the number of carbon internal atoms C_j is increased, both mechanisms of appearance of additional connections are assist in the improvement of hard properties, which is accompanied the growth of elastic module E, microhardness H ≈ E/10 of nanocomposites at the increase of irradiation dose D.

The free vibrations are under acts of internal forces. The conditions of free vibrations are: 1) one force on specimen are function of coordinates; 2) must be equilibrium position, at withdrawal from which the nonzero resultant of all forces must be direct to equilibrium position; 3) friction forces must be enough small. The Puasson coefficient μ is equal to ratio of relative transversal compression to relative longitudinal lengthening and i equal [1]:

$$\mu = -\frac{\varepsilon_{\Leftrightarrow}}{\varepsilon_{\Updownarrow}} = -\frac{\frac{\Delta X}{X}}{\frac{\Delta l}{l}} = -\frac{\Delta X}{\Delta l}\times\frac{l}{X} \quad (1)$$

$$\mu = \frac{\frac{1}{2}V_{II}^{\ 2} - V_{\perp}^{\ 2}}{V_{II}^{\ 2} - V_{\perp}^{\ 2}}. \quad (2)$$

Table 1

The Puasson coefficient μ materials

material	$V_{\parallel}$,м/сек	$V_{\perp}$,м/сек	μ
teflon-4	1365	617	0,3716
teflon-3M	1815	893	0,3403
Ti(ВТ1-0)	6210	3201	0,3191
Д16(2)	6471	3064	0,3555
Al	6260	3080	0,3403
Fe45	5899	3275	0,2772
Fe	6070	3230	0,3025
Cu	4730	2298	0,3455
Pb	2160	700	0,4413

Debye model sets the conditions existence stand waves in solid state. The quantum nature of elementary oscillators takes into consideration. The thermal capacity – parameter of the thermodynamic system equilibrium state in Debye model. Therefore waves, that elementary oscillators excite, can't carry the energy. There are stand waves. One oscillator produce 3 waves: 1 longitudinal and 2 transversal. Debye temperature θ_D was determined after the formula [1]:

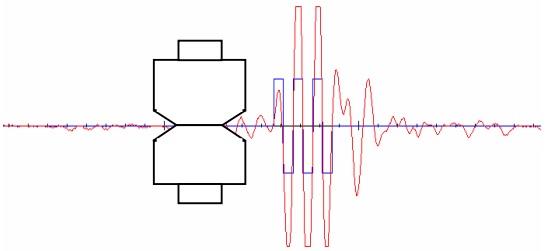
$$\theta_D = \frac{h}{k_B}\cdot\left(\frac{9N_A\rho}{4\pi A}\right)^{1/3}\cdot\left(\frac{1}{V_{II}^{\ 3}} + \frac{2}{V_{\perp}^{\ 3}}\right)^{1/3} \quad (3)$$

where k_B - Bol'cman constant, h - Plank constant, N_A - Avogadro number, A - middle gram-molecular mass, ρ- density, $V_{\parallel}$ - longitudinal US velocity, $V_{\perp}$ - transversal US velocity.

Table 2

Debye temperature θ_D materials

material	$V_{\parallel}$, m/sec	$V_{\perp}$, m/sec	ρ, kg/m³	A, g/mol	θ_D, K
teflon-4	1365	617	2190	0,01201	99
teflon-3M	1815	893	2190	0,01201	143
Ti(ВТ1-0)	6210	3201	4420	0,0479	407
Д16(2)	6471	3064	2700	0,02698	402
Al	6260	3080	2700	0,02698	404
Fe45	5899	3275	7800	0,05585	476
Fe	6070	3230	7800	0,05585	471
Cu	4730	2298	8930	0,06355	337
Pb	2160	700	11400	0,2072	76


Figure 3. Generation source and receiver – piezoquartzs, sounding of sound conductors. U_S/U_N = 15:1.

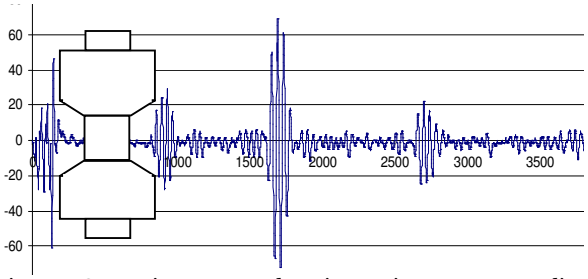


Figure 4. Generation source and receiver – piezoquartzs, sounding of piezoelectric ceramics. U_S/U_N = 3:1.

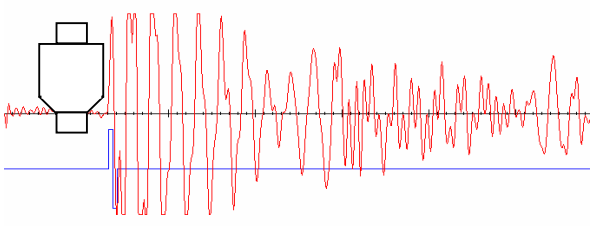


Figure 5. Generation source – piezoquartz, receiver – piezoelectric ceramics. U_S/U_N = 150:1.

Conclusions. Thus, the spread of IF maximums ΔQ^{-1}_M represents the relaxation process of structural defects new types. The increase of nanocomposite crystalline degree at growth of MWCNT concentration, filling with the nanotubes of matrix results in the decline of content of well-organized phase.

1. *Aleksandrov L.N., Zotov M.I.* Internal friction and defects in semiconductors. - Novosibirsk: Nauka, 1979. - 159 p.
2. *Onanko A.P., Lyashenko O.V., Prodayvoda G.T. et al.* Influence mechanical treatment, electrical current, changing of defect structure on inelastic characteristics of Si + SiO_2 // Photoelectronics. – 2012. - № 21. – P. 5-12.
3. *Onanko A.P.* Influence of hydrogen on directional surface of inelastic-elastic body $Ti_{0.5}Al_{0.5}$ alloy // Metalphysics and new technology. – 2011. – V. 33, № 2. – P. 253 - 261.

РАДІАЦІЙНА МОДИФІКАЦІЯ СТРУКТУРНИХ ТА ОПТИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ КОМПОЗИТІВ ПОЛІЕТИЛЕНУ З БАГАТОСТІННИМИ ВУГЛЕЦЕВИМИ НАНОТРУБКАМИ

Т.М. Пінчук-Ругаль[1], О.П. Дмитренко[1], О.С. Ничипоренко[1], М.П. Куліш[1], Ю.Є. Грабовський[1], В.В. Стрельчук[2], А.С. Ніколенко[2], С.В. Рарата[1], Є.П. Мамуня[3], В.В. Левченко[3], В.В. Шлапацька[4], В.М. Ткач[5]

[1]Київський національний університет імені Тараса Шевченка, фізичний факультет
вул. Володимирська 64, 01033 Київ, Україна
[2]Інститут фізики напівпровідників НАН України
пр. Науки, 41, 03028 Київ, Україна
[3]Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
Харківське шосе 48, Київ-160, 02160, Україна
[4]Інститут фізичної хімії імені Л.В.Писаржевського НАН України
пр. Науки, 31, 03028 Київ, Україна
[5]Інститут надтвердих матеріалів ім. Бакуля
вул. Автозаводська, 2, 04074 Київ, Україна
pinchuk_tatiana@ukr.net

Багатостінні вуглецеві нанотрубки широко використовуються в різних галузях науки і техніки, оскільки мають унікальні фізико-хімічні властивості. Використовуючи вуглецеві нанотрубки як наповнювачі при створенні полімерних композитів, можна отримати матеріали з новими покращеними властивостями. Такі матеріали можна отримати лише при хорошому диспергуванні нанотрубок в полімерній матриці, а також спряженні вуглецевих нанотрубок з молекулами полімерів.

В даній роботі розглянуто морфологію, кристалічну структуру, раманівські спектри та фотллюмінесценцію композитів поліетилену при допуванні та опроміненні. Досліджувались композити з різним вмістом багатостінних вуглецевих нанотрубок (від 0 до 2,0 ваг.%) під дією високоенергетичного електронного опромінення (E_e=1,8MeV) з дозами поглинання 0-500 МРад. Полімерні композити були виготовлені шляхом компактування. Отримані зразки мали форму дисків діаметром 30 мм та товщиною 1,5 мм.

Встановлено, що при допуванні поліетилену та опроміненні при різній концентрації нанотрубок відбувається зміна спектральних залежностей комбінаційного розсіяння світла та фотолюмінесценції, а також спостерігається складна морфологічна картина, як для самої матриці пооліетилену, так і для композитів поліетилену з нанотрубками при малих (1, 5 Мрад) та великих (200, 500 Мрад) дозах електронного опромінення. Складний характер зміни зазначених властивостей може свідчити про взаємодію наповнювачів з полімерною матрицею, а також про те, що при різних дозах електронного опромінення відбувається зшивка або деструкція матриці та композитів. І ці процеси є конкуруючими.

ГУБЧАТЫЕ КОЛЛАГЕНОВЫЕ КРИОГЕЛИ КАК ШИРОКОПОРИСТЫЕ НОСИТЕЛИ ДЛЯ 3D-КУЛЬТИВИРОВАННЫХ СТВОЛОВЫХ КЛЕТОК ЧЕЛОВЕКА

Е.А. Подорожко[1], Е.Ю. Рогульская[2], Ю.А. Петренко[2], А.Ю. Петренко[2], В.И. Лозинский[1]

[1] Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова РАН
ул.Вавилова 28, 119991 Москва, РФ
epodorozhko@mail.ru
[2] Институт проблем криобиологии и криомедицины НАНУ
Переяславская ул. 23, 61015 Харьков, Украина

В данной работе получены широкопористые коллагеновые криогели, сформированные в результате неглубокого замораживания растворов смеси коллагена и сшивающего агента – глутарового альдегида, выдерживания системы в замороженном состоянии и последующего оттаивании. Эти криоструктураты испытаны в качестве полимерных носителей для культивирования стволовых клеток человека. Показано, что такие коллагеновые материалы имеют высокий потенциал для создания биосовместимых и функционально активных биоинженерных конструкций.

Полимерные криогели это гетерофазные макропористые физические или химически-сшитые гели, сформированные в результате неглубокого замораживания полимерных растворов или дисперсий, их выдерживания в замороженном состоянии и последующего оттаивания [1]. С точки зрения практического применения полимерные криогели наиболее востребованы в таких областях, как медицина (искусственные имплантаты, системы контролируемого высвобождения лекарств, медицинские материалы ранозаживляющего действия, гелевые материалы для калибровки ЯМР томографов и ультразвуковой аппаратуры); тканевая инженерия (пористые носители клеток для регенерации живых тканей); биотехнология (подложки для иммобилизации ферментов, клеток, катализаторов).

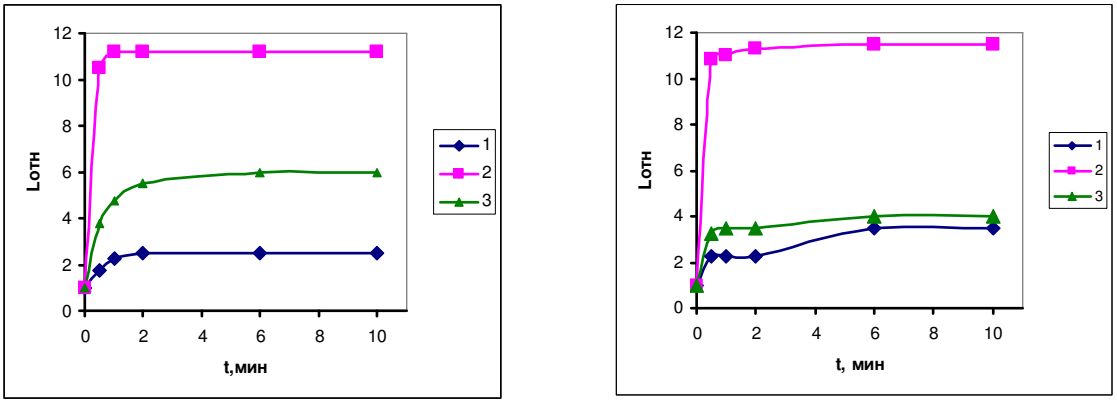
В случае криогелей биомедицинского назначения выбор полимера для формирования соответствующих материалов и дальнейшего их использования в контакте с живым организмом и или культурой клеток складывается из ряда требований, которые включают биосовместимость и нетоксичность полимера, а также продуктов его деградации, наличие химических группировок, по которым можно проводить сшивание цепей для образования трехмерной сетки, приемлемые физико-механические свойства и необходимая в каждом конкретном случае макро/микроструктура конечного материала [2]. Одним из полимеров, который отвечает вышеперечисленным требованиям, является природный биополимер коллаген. Это – основной белок соединительных тканей, он имеет важное значение в осуществлении многих функций организма (защитной, репаративной, механической). Большое количество функциональных групп полипептидной цепи позволяет формировать пространственные структуры, стабилизированные как собственными водородными связями, так и химическими связями при использовании сшивающих агентов. На основе коллагена возможно формирование пористых объемных матриц, особенно благоприятных для создания имплантатов, где клетки адгезируют на поверхности пор и, пролиферируя, заполняют объем носителя. Подобный коллагеновый трехмерный каркас при помещении в живой организм может постепенно рассасываться с замещением его собственными тканями.

Целью данной работы было создание (с использованием принципов криотропного гелеобразования) и исследование свойств биосовместимых широкопористых коллагеновых губок, предназначенных для использования в качестве полимерных носителей для культивирования мультипотентных мезенхимальных стромальных клеток (МСК) жировой ткани человека.

Общая схема получения таких коллагеновых матриц включала следующие стадии:

- приготовление водной коллоидной дисперсии микрофибриллярного коллагена (в том числе и с добавками микрокристаллического гидроксиапатита);
- внесение сшивающего агента (глутаровый альдегид);
- замораживание реакционной массы, ее выдерживание в замороженном состоянии в течение определенного времени и оттаивание;
- промывку сформированного криогеля,
- обработку дегидратирующим агентом, сушку и прессование.

Показано, что варьирование параметров процесса получения коллагеновых криогелей позволяет в широких пределах изменять их пористость, плотность, физико-механические свойства, степень набухания. На рис. 1 приведены кривые набухания коллагеновых губок в воде (а) и физиологическом растворе (б).



а б

Рисунок 1. Кинетика набухания коллагеновых криокриоструктуратов в воде (а) и в физиологическом растворе (б).

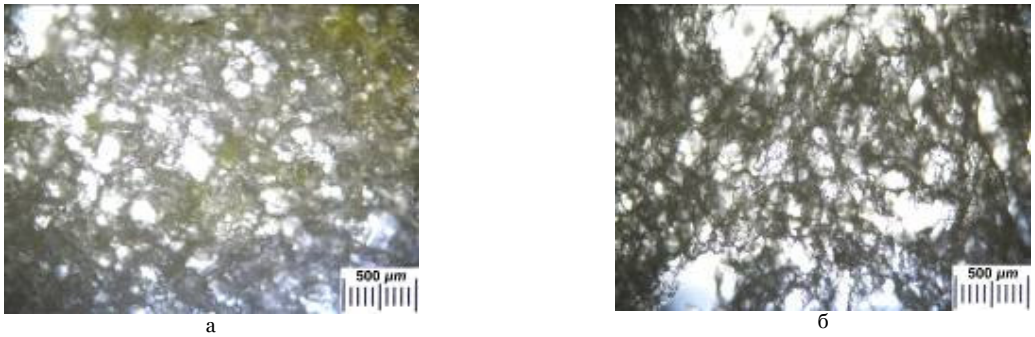
Исследовались препараты, полученные из 5 или 4%-ных водных дисперсий (препараты 1, 2 и 3, соответственно) коллагеновых микроволокон с добавлением 3.7 и 0.45% глутарового альдегида (также 1, 2 и 3, соответственно).

Было найдено, что на скорость набухания сухих препаратов и абсолютную величину набухаемости влияет несколько факторов, а именно: концентрация коллагена в исходной коллоидной дисперсии, концентрация сшивающего агента, последовательность обработок при сушке образцов (препараты 1 и 2 – сушка на воздухе, затем дегидратация этиловым спиртом, далее прессование; препарат 3 – дегидратация этиловым спиртом, затем прессование). В чистой воде коллагеновые губки набухали несколько в большей степени, чем в физиологическом растворе, что связано с влиянием ионной силы среды на набухаемость амфолитной сетки.

Пористая морфология влажных и высушенных коллагеновых губок изучалась с помощью световой микроскопии. Микрофотографии на рис.2. демонстрируют, что поперечное сечение крупных пор в этих матрицах достигает 100-300 мкм, поэтому клетки могут свободно проникать в объем такого носителя, а после из заселения в процессе культивирования не должно возникать диффузионных затруднений для транспорта питательных веществ к биологическому материалу и отвода метаболитов [3].

Коллагеновые губки заселяли МСК жировой ткани человека 4-5 пассажей в концентрации $2x10^5$ клеток/носитель с использованием перфузионного метода [4]. Жизнеспособность и метаболическую активность клеток в составе матриц оценивали с помощью редокс-индикатора Alamar Blue (АВ). Интенсивность флюоресценции продукта восстановления АВ в первые сутки после заселения составляла 4,19 УЕФ/образец и возрастала на 30-35% при дальнейшем культивировании. Учитывая, что АВ является интегральным показателем активности окислительно-восстановительных ферментов, повышение уровня его восстановления косвенно свидетельствует о сохранении клетками метаболической активности и их пролиферации при объемном культивировании в коллагеновых носителях.

Проведенные микроскопические исследования показали, что МСК, заселенные в разработанные нами широкопористые коллагеновые матрицы, были хорошо распластаны и характеризовались типичной фибробластоподобной морфологией (рис. 3). Для визуализации локализации клеток использовали МТТ, продукт метаболизма которого, формазан, накапливается в живых клетках в виде нерастворимых хорошо различимых в микроскопе кристаллов.



а б

Рисунок 2. Микрофотографии пористой структуры коллагенового криогеля, набухшего в воде (а), и после дегидратации спиртом (б).

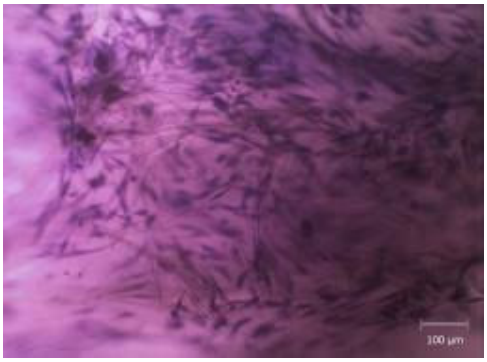
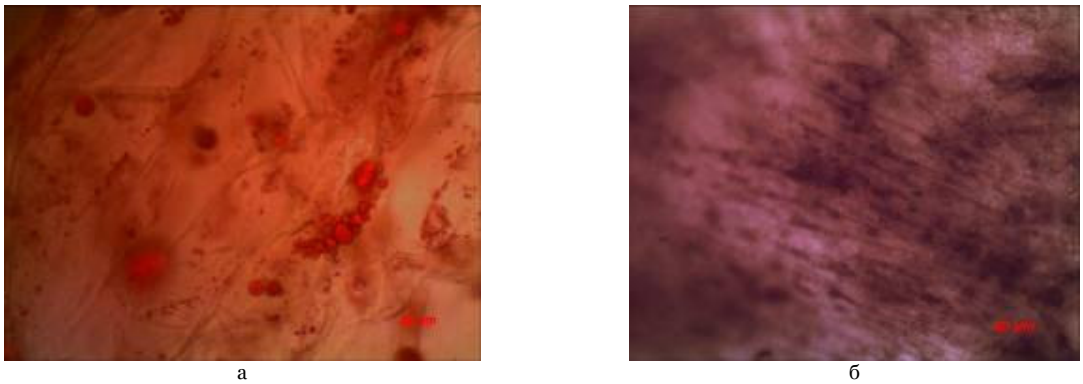


Рисунок 3. Морфология МСК в составе коллагеновой губки (7 суток культивирования; окрашивание азур-эозином).



а б

Рисунок 4. Дифференцировка МСК, культивированных в коллагеновых матрицах: а – клетки, содержащие нейтральные липиды (окрашивание Oil Red O); б – клетки, экспрессирующие щелочную фосфатазу (окрашивание Fast Blue).

Установлено, что широкопористая структура коллагеновых губок позволяла МСК равномерно распределяться во всем объеме носителя. Кроме того, интенсивное накопление темно-фиолетовых кристаллов формазана свидетельствовало о жизнеспособности и метаболической активности клеток на внутренней поверхности макропор таких полимерных матриц.

Изучена способность МСК к вступлению в направленные дифференцировки *in vitro* при культивировании этих клеток в коллагеновых губках. Для индукции адипогенной и остеогенной дифференцировок носители с МСК, культивированные в течение 7 суток, переносили в среды, содержащие специфичные факторы, стимулирующие адипо- и остеогенез, соответственно. Показано, что после индукции адипогенной дифференцировки клетки накапливали нейтральные внутриклеточные липиды, которые позитивно окрашивались Oil Red O (рис. 4а). При культивировании в остеогенной среде большинство клеток были позитивны на щелочную фосфатазу, которая является ранним маркером остеогенеза (рис. 4б).

Полученные данные свидетельствуют о высоком потенциале использования коллагеновых губок в качестве носителей клеток для разработки новых биосовместимых и функционально активных биоинженерных конструкций на основе МСК.

Работа частично поддержана грантом РФФИ № 12-03-91371-СТ-а

1. Лозинский В.И. Криогели на основе природных и синтетических полимеров: получение, свойства и области применения. // Успехи химии 71 (6) 559-585 (2002).
2. Hin T.S. Engineering materials for biomedical application. // World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 2004. 350 p.
3. Shoichet M.S. Polymer scaffolds for biomaterials applications. // Macromolecules 43 (2) 581–591 (2010).
4. Петренко Ю.А., Иванов Р.В., Лозинский В.И., Петренко А.Ю. Сравнительное исследование методов заселения широкопористых носителей на основе альгинатного криогеля мезенхимальными стромальными клетками костного мозга человека. // Клеточные технологии в биологии и медицине (4) 225-228 (2010).

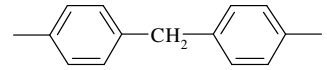
ПОЛИУРЕТАНЫ С МЕДЬФТАЛАТНЫМИ ФРАГМЕНТАМИ В ЦЕПИ

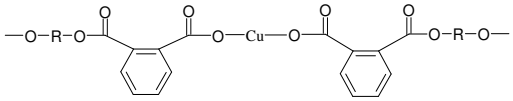
Л.П. Робота, Г.Н. Чумикова, В.Г. Серов, В.И. Литвяков, Ю.В. Савельев

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины
Харковское шоссе, 48, 02160, Киев, Украина
l49robota@gmail.com

Получение устойчивых к (био)деградации полимеров и повышение их физико-механических свойств достигнуто путем синтеза медьсодержащих полиуретанов в составе макромолекулы, что являются дополнительным фактором направленного регулирования их свойств посредством межмолекулярных взаимодействий. Фрагментами, обеспечивающими указанные взаимодействия служил ди(гидроксипентилфталат) меди:

-{-CO-NH-R_r-NH-CO-[-O$(CH_2)_4$-]$_{l4}$-O-CO-NH-R_r-NH-CO-O-R_z-O-}$_{nr}$,

где: R_1 = 

R_2= А: 

Б: - O-$(CH_2)_5$O-

для ПУ-1: R_2=А - дигидроксипентилфталат меди (ДГПФCu),

для ПУ-2: R_2=А:Б=1:1(моль);

для ПУ-3: R_2=Б -1,5-пентандиол (ПД).

ПУ-1 – ПУ-3 получены в среде диметилформамида с ИК-спектроскопическим контролем степени конверсии NCO-групп.

В ИК-спектрах синтезированных ПУ присутствуют все характеристические полосы составляющих их компонентов [1], отражающие влияние химического состава жестких блоков и водородных связей на их надмолекулярную структуру (см. рис).

Спектры ПУ-1-ПУ-3 идентичны, однако, в областях характеристических полос «амид I» - 1650-1800 см$^{-1}$, «амид II»– 1513-1596см$^{-1}$ и ~ 3300 см$^{-1}$, а также «амид III»– 1445-1405 см$^{-1}$ происходит перераспределение полос по их интенсивности, ширине и частично по частоте поглощения.

Сравнение интенсивности полос поглощения области «амид I»: неассоциированных и ассоциированных уретановых карбонилов 1728 и 1707 см$^{-1}$ в ПУ-1 и ПУ-3 свидетельствует о большей доли неассоциированных карбонилов в ПУ-3, тогда как в ПУ-1 соотношение карбонилов в самоассоциатах жестких сегментов и свободных от водородных связей карбонилов практически равное. При этом полоса при 1707 см$^{-1}$ в ПУ-3 уширенная по сравнению с ПУ-1, что может свидетельствовать о водородных связях разной интенсивности. Более интенсивные полосы поглощения «амид I» в ПУ-1, обусловлены составом МГПФCu, который в отличие от ПУ-3 содержит сложноэфирные группы. Валентные колебания ассоциированных CO-груп (“амид I”) в ПУ-3 проявляются менее интенсивным пиком при 1646 см$^{-1}$, тогда как эта полоса в ПУ-1 более интенсивная и смещена в низкочастотную область (1640 см$^{-1}$), что свидетельствует об образовании более сильных ассоциатов.

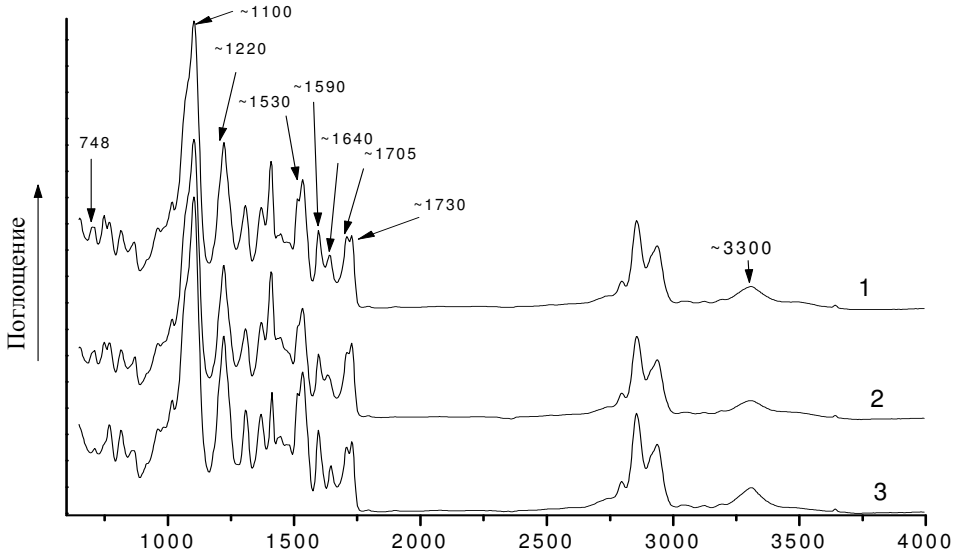


Рисунок. ИК-спектры ПУ: 1 – ПУ-1, 2 – ПУ-2, 3 – ПУ-3.

Таблица 1

Свойства ПУ-1 – ПУ-3

ПУ	Исходные								После модельной среды				
	σ, МПа	ε, %	Е, МПа	$П_i$, %	В, %	ρ, г/см³	[η], дл/г	σ, См/м	σ, МПа	ε, %	Е, МПа	Кσ	Кε
1	16,0	150	10,67	0,63	0,24	1,11	0,40	$3,5 \cdot 10^{-11}$	16,32	200	8,16	102,0	133,0
2	45,0	500	9,00	1,21	0,58	1,11	0,54	$5,4 \cdot 10^{-11}$	46,61	508	9,18	103,6	101,6
3	23,8	200	11,90	1,27	0,08	1,10	0,57	$6,2 \cdot 10^{-11}$	28,32	167	16,96	118,9	83,5

Таблица 2

Результаты исследований термоокислительной устойчивости образцов ПУ

ПУ	τ (%)					T_{max} (°С)	τ (%)	τ (%) при Т(°С)						
	1	5	10	50	80	скор. разл	T_{max} °С	200	250	300	350	400	500	600
1	225	300	352	415	540	420	49,1	0,5	1,8	5,3	9,24	34,9	75,0	96,8
2	185	268	330	390	510	410	52,9	1,7	4,3	7,1	15,9	51,0	79,1	92,2
3	245	315	340	418	530	422	55,0	0,63	1,26	3,15	12,2	41,2	78,1	91,1

Более интенсивная уширенная полоса поглощения в ПУ-1 при 1534 $см^{-1}$ может быть отнесена к деформационным колебаниям свободных от водородных связей N-H-групп (перекрывающимся полосам “амид II” и “амида III”). Эта полоса уширенная и более интенсивная в ПУ-3. Указанные группы могут находиться в жестких сегментах в окружении гибкосегментной матрицы – в переходных областях.

ИК-спектр ПУ-2 занимает промежуточное положение ПУ-1 – ПУ-3 по соотношению интенсивности свободных и ассоциированных полос “амид I” с существенным превышением пика 1728 $см^{-1}$ относительно такового при 1707 $см^{-1}$. Исходя из соотношения свободных и ассоциированных уретановых карбонилов исследуемые ПУ располагаются в ряд:

ПУ-2 > ПУ-3 > ПУ-1.

Исследования структуры ПУ-1 – ПУ-3 свидетельствуют как о водородном асоциировании, так и об электростатическом взаимодействии пентилфталатного фрагмента меди (при доминирующей роли последнего) в процессах межмолекулярного взаимодействия [2].

Исследованы свойства ПУ-1 – ПУ-3 (табл. 1): прочность при растяжении в момент разрыва (σ) и относительное удлинение (ε), модуль упругости (Е), паропроницаемость ($П_i$) в изотермических условиях ($28 \pm 1°С$) и влагопоглощение (В), плотность (ρ), характеристическая вязкость [η] и удельная электрическая проводимость (σ). Степень (био)деградации ПУ-1 – ПУ-3 оценен посредством коэфициентов сохранения механических свойств ($К_\delta$ и $К_\varepsilon$) после выдерживания образцов в водном растворе лимонной кислоты с концентрацией 10^{-2} моль/л, моделирующего воздействие метаболитов плесневых грибов [3].

Исследована термоокислительная устойчивость полученных ПУ (табл. 2), которая отражают влияние их надмолекулярной структуры на скорость диффузии кислорода в полимер [4].

Таким образом, получены полиуретаны с повышенными прочностными свойствами при использовании в качестве удлинителя диизоцианатного прекурсора эквимолекулярной смеси ди(гидроксипентилфталата) меди и 1,5-пентандиола. Факторами реализации прочностных и физических свойств является кроме водородного ассоциирования электростатическое (в т.ч. координационное) взаимодействие атомов меди при доминирующей роли последнего при микрогетерогенном структурировании полученных полиуретанов, что подтверждено ИК-спектроскопическими исследованиями их структуры. Модельное исследование воздействия метаболитов плесневых грибов свидетельствует об их структурирующем воздействии, что проявляется улучшением прочностных свойств.

1. Дехант И., Данц Р., Киммер В., Шмольке З. Инфракрасная спектроскопия полимеров. – М.: Мир, 1966. – 471 с.
2. Штомпель В.І, Робота Л.П., Кузьмак Н.А., Чумикова Г.Н., Серов В.Г., Савельєв Ю.В. //
3. Полімерний журнал.- 2010.- Т 32, №4.- С. 144-148.
4. Строганов В.Ф., Михальчук В.М., Бобров О.Г., Бичурина Н.А.// Пласт. массы.- 1985.- №11- С.32-34.
5. Шляпников Ю.А. //Успехи химии. -1981.- Т 50, № 6 - С. 1105-1140.

ТЕРМОДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИУРЕТАНОВ НА ОСНОВЕ БАКТЕРИАЛЬНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Л.П. Робота, Л.А. Марковская, О.А. Савельева, В.Г. Серов, Н.И. Пархоменко, Ю.В. Савельев

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины
Харьковское шоссе, 48, 02160, Киев, Украина
yusav@i.kiev.ua

Общеизвестно широкое использование полиуретанов (ПУ) в различных областях. Путем их химического модифицирования в структуру могут быть введены различные функциональные соединения. Встраивание в структуру ПУ полисахаридных (ПС) фрагментов растительного происхождения позволяет сохранить их функциональные характеристики и придать способность к биодеградации после их использования [1]. При создании ПУ, способных к деградации, используются функциональные производные целлюлозы [2,3], а наличие микро- и нановолокон в составе ПУ способствует повышению его прочности и термостабильности [4].

Целесообразность создания полиуретановых полифункциональных материалов, которые содержат полисахариды биотехнологического происхождения, имеющие существенные преимущества относительно полисахаридов растительного происхождения (климатическая и сезонная независимость, простота и экономичность производства), заключается в гипотетической способности таких материалов к деструкции под действием окружающей среды после окончания их использования, что является актуальной проблемой как химического материаловедения, так и острой экологической проблемой, требующей незамедлительного решения.

Нами синтезирован полиуретан на основе бактериальной целлюлозы (ПУ/БЦ) реакцией поликонденсации изоцианатного форполимера с экстрактом (диметилсульфоксид) криогенно измельченной БЦ (внеклеточный полимер β-1,4-глюкан, степень полимеризации 3750-6000), которая получена культивированием симбиоза *Medusomyces gisevii* J. Lindau.

Исследования ИК-спектроскопии подтверждают химическое взаимодействие изоцианатсодержащего полиуретанового форполимера с гидроксильными группами экзополисахаридов з образованием полиглюканурета нов.

Методом пиролитической масс спектрометрии (масс-спектрометр МХ-1321) исследован процесс термической деструкции ПУ/БЦ: идентифицирован [5] состав летучих продуктов и интенсивность их выделения (ус. ед.) при нагревании образцов до 400°С с программированной скоростью 6 ± 0,1 град/с.

Согласно данным температурной зависимости общего ионного тока выделения летучих продуктов деструкции, термическое разложение БЦ происходит в две стадии, при этом максимум интенсивности выделения летучих продуктов для первой стадии - 244°С и 305°С – для второй (рис.1, кривая 1), что может быть следствием наличия смеси полисахаридов (линейных и разветвленных) в ее составе.

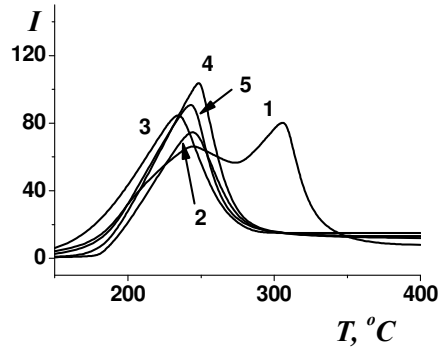


Рисунок 1. Температурная зависимость интенсивности выделения летучих продуктов термодеструкции ПУ на основе: 1 – пленка БЦ; 2 – 20% экстракт БЦ; 3 – 10% суспезия БЦ; 4 – 10% екстракт нативной БЦ; 5 – 10% екстракт очищеной БЦ.

Низкотемпературный максимум может соответствовать пиролизу линейных полисахаридов, тогда как высокотемпературный - разветвленным полисахаридам. Полиуретановые образцы (рис.1, кривые 2-5) характеризуются одним максимумом (в диапазоне 233-248°С) на кривых общего ионного тока выделения летучих продуктов деструкции, тогда как пленка бактериальной целлюлозы (обр.1) и обр. 2 имеют кардинальные отличия также и на масс-спектрах пленки бактериальной целлюлозы (рис. 2) и обр. 2 (рис.3).

Преобладающие пики масс-спектров полиуретановых образцов m/z=148 и 174 соответствуют остаткам фрагментов толуилендиизоцианатов. Фрагментов полиэфиров не наблюдается, что может быть объяснено их низким содержанием либо другим путем их фрагментации вследствие модификации структуры ПУ бактериальной целлюлозой.

В спектре бактериальной целлюлозы присутствуют типичные для пиролиза целлюлозы масс-ионы m/z =95, 73 и 60. В спектрах же полиуретановых образцов в целом отсутствуют фрагменты кислородсодержащих масс-ионов бактериальной целлюлозы m/z=29,31,45 (табл. 1).

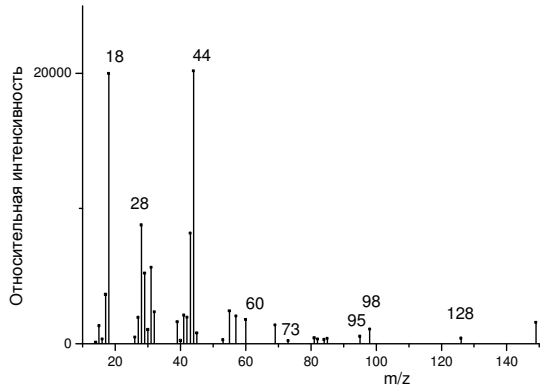


Рисунок 2. Масс-спектр пленки бактериальной целлюлозы при температуре 310°С.

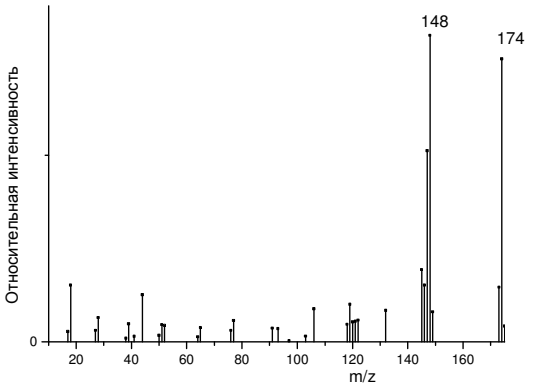


Рисунок 3. Масс-спектр ПУ на основе 20% экстракта БЦ при температуре 240°С.

Таблица 1

Вероятные структуры ионных фрагментов и удельная интенсивность их выделения в масс-спектрах при температуре 240°С

m/z	Ионный фрагмент	Интенсивность (I), усл. ед.				
		1 *(19 пиков)*	2 *(35 пиков)*	3 *(33 пика)*	4 *(32 пика)*	5 *(32 пика)*
18	H_2O	64466	3038	2344	606	1322
28	CO, C_2H_4	6434	1304	977	613	1031
29	C_2H_5, CHO	786	-	-	-	-
31	CH_3O, CH_2OH	389	-	-	-	-
41	C_3H_5, C_2H_2NH	698	295	367	51	-
43	C_2H_5N, C_3H_7	2708	-	-	-	-
44	CO_2, CH_3CHO, CH_2CHOH	27233	2517	3184	874	920
45	CH_3CHOH, CH_2CH_2OH, CH_2OCH_3, CO_2H	722		-	-	-
59	CH_3OCO, CH_3OCHCH_3, $(CH_3)_2COH$, $CH_2OC_2H_5$	-	-	588	-	517
60	$OCHCH_2OH$	615	-	104	509	-
121	NH-$[C_6H_3(CH_3)]$-NH_2	-	1098	1674	225	51
122	NH_2-$[C_6H_3(CH_3)]$-NH_2	-	1169	1590	381	154
147	NH-$[C_6H_3(CH_3)]$-NCO	-	10238	10224	8014	7684
148	NH_2-$[C_6H_3(CH_3)]$-NCO	-	16408	17144	13435	12082
174	NCO-$[C_6H_3(CH_3)]$-NCO	-	15148	12312	17018	21139

Сравнительный анализ процессов пиролиза при температуре 240°С (табл. 1) позволяет отметить относительно больший вклад в спектры образцов 2 и 3 масс-ионов m/z =18 и 44 (увеличение ~3 раз), в то время как колебания интенсивности m/z = 148 и 174 не так значительны.

При пиролизе образца бактериальной целлюлозы присутствуют такие же осколочные масс-ионы, которые характерны для процессов пиролиза полисахаридов, что может свидетельствовать об относительно более высоком содержании полисахаридов в этом образце.

Анализ полученых данных свидетельствует о химическом взаимодействии гидроксильных групп биотехнологического полисахарида с диизоцианатами.

Исследования выполняются по целевой комплексной программе фундаментальных исследований НАНУ “Фундаментальные проблемы создания новых веществ и материалов химического производства” (проект №29-12/13).

1. *Савельєв Ю.В., Веселов В.Я., Сухорукова С.А.и др.* // Вопр. химии и хим. технологии. – 2003. - № 6. - С. 100-103.
2. *Рябов С.В., Кобрина Л.В., Керча Ю.Ю. и др.* // Высокомолекулярные соединения. – Серия А. – 2002. – Т. 44, № 9. – с. 1490-1497.
3. *Lazdina B.O., Stirna U.K., Tupureina V.V. et al.* // Polymer Science - Series A. – 2006. – Vol. 48, № 4. - P.347-352.
4. *Seydibeyoğlu Ö., Oksman K.* // Composites Science and Technology. – 2008. – Vol. 68, Issues 3–4. – P. 908-914.
5. *Хмельницкий Р.А., Лукашенко И.М., Бродский Е.С.* // Пиролитическая масс-спектрометрия высокомолекулярных соединений.– М.:Химия, 1980. –280 с.

ІЧ-СПЕКТРОСКОПІЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ФОТОІНІЦІЙОВАНОЇ ПОЛІМЕРИЗАЦІЇ ЕПОКСИДНОЇ СМОЛИ УП-650Т, ТРИЕТИЛЕНГЛІКОЛЬДИМЕТАКРИЛАТУ ТА КОМПОЗИЦІЙ НА ЇХНІЙ ОСНОВІ

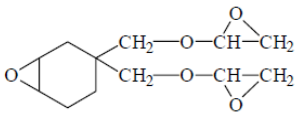
Т.Ф. Самойленко, Н.В. Ярова, Г.Я. Менжерес, О.О. Бровко

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

Проведено ІЧ-спектроскопічні дослідження фотополімеризації епоксидної смоли УП-650Т, триетиленгліколькдиметакрилату та композицій на їхній основі. Кінетику полімеризації вивчено за зміною інтенсивності смуг поглинання епоксидних груп і подвійних зв'язків. Виявлено, що полімеризація акрилатів є швидшою, ніж епоксидів, а ступінь конверсії компонентів у суміші – вищим, ніж у вихідних речовинах. Підтверджено, що для даних систем достатньо використовувати один фотоініціатор, який викликає реакції як катіонної, так і радикальної полімеризації.

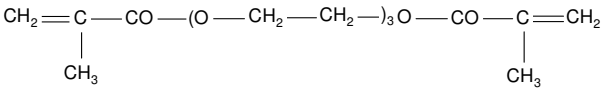
Полімеризація сумішей багатофункціональних мономерів, яка приводить до утворення взаємопроникних полімерних сіток (ВПС), є зручним і ефективним способом отримання полімерних матеріалів з особливими властивостями. Використання з цією метою фотоініціювання надає додаткові переваги, які полягають у високій швидкості, безпечності й економічності процесу [1].

Як мономери в даній роботі вибрали трифункціональну циклоаліфатичну епоксидну смолу УП-650Т (а):



а)

яка полімеризується за катіонним механізмом, і акрилатну дифункціональну смолу триетиленгліколькдиметакрилат (ТЕГДМ) (б):



б)

яка полімеризується за вільнорадикальним механізмом:Фотоініціатором катіонної полімеризації був 50%-й розчин трифенілсульфоній-гексафлуорофосфату (ТСГФФ) в пропіленкарбонаті, а радикальної – 2,2-диметокси-2-фенілацетофенон (кеталь) у кількостях 3% та 0,5% від маси реакційної суміші відповідно. Джерелом ультрафіолетового (УФ) випромінювання була ртутно-кварцева лампа ДРТ-1000 з інтенсивністю опромінення в площині поверхні зразка 4 мВт/см².

Для проведення кінетичних ІЧ-спектроскопічних досліджень реакцій фотозатвердження суміші УП-650 Т і ТЕГДМ спочатку було вивчено ІЧ спектри вихідних мономерів (рис. 1).

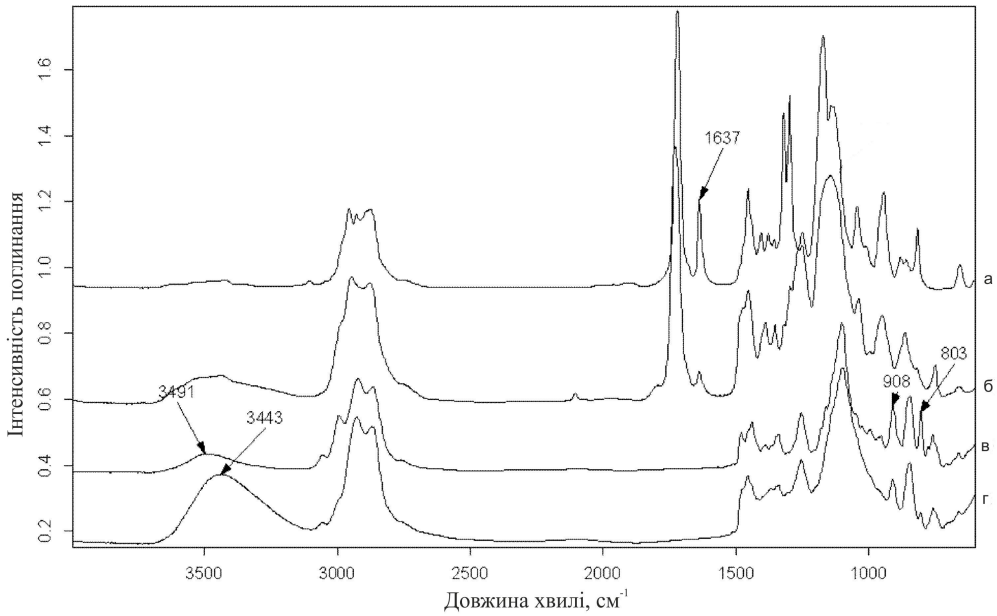


Рисунок 1. ІЧ спектри: а) рідкого ТЕГДМ; б) затвердженого ТЕГДМ; в) рідкого УП-650Т; г) затвердженого УП-650Т.

Характеристичними смугами поглинання даних сполук є смуги, пов'язані з коливаннями подвійних зв'язків для ТЕГДМ та епоксидних циклів для УП-650Т. Епоксидна смола (ЕС) має епоксидні групи двох типів: сполучену з аліфатичним фрагментом молекули (смуга деформаційних коливань при 908 см$^{-1}$) і з циклоаліфатичним (смуга деформаційних коливань при 803 см$^{-1}$). Згідно з літературними даними до коливань в епоксидному циклі відносять також смугу валентних симетричних коливань при 1253 см$^{-1}$ [2-4]. Для акрилатної складової характеристичною є смуга валентних коливань подвійного зв'язку C=C при 1637 см$^{-1}$.

При фотополімеризації в ІЧ спектрі ЕС в діапазоні 1000-1100 см$^{-1}$ зростає відносна інтенсивність смуги поглинання валентних коливань етерних зв'язків, які утворюються при гомополімеризації ЕС внаслідок розкриття оксиранових кілець, а також відбувається зростання інтенсивності смуги поглинання валентних коливань гідроксильних груп, пов'язаних водневими зв'язками при 3490 см$^{-1}$ на 40-47 см$^{-1}$ та її зсув у низькочастотний діапазон спектру внаслідок зміни характеру водневих зв'язків. В ІЧ спектрі ТЕГДМ максимум інтенсивності смуги валентних коливань C=O групи зміщується з 1719 до 1728 см$^{-1}$, а інтенсивність дублету смуг деформаційних коливань -CH_2 та -CH_3 груп 1300/1319 см$^{-1}$ знижується і заміщується складною смугою з максимумом 1252 см$^{-1}$ (рис. 1). В ІЧ спектрах суміші УП-650Т і ТЕГДМ з масовим співвідношенням компонентів 1:1 наявні усі смуги інтенсивності поглинання, притаманні окремим речовинам, характер їх зміни у процесі полімеризації має ті ж самі особливості, що загалом свідчить про проходження двох незалежних процесів гомополімеризації мономерів з формуванням ВПС, а також про відсутність взаємодії компонентів між собою.

Кінетику фотополімеризації як вихідних сполук, так і епокси-акрилатної композиції вивчали за зміною відносної інтенсивності смуг при 803 см$^{-1}$ та 908 см$^{-1}$ для епоксидних груп і при 1637 см$^{-1}$ для подвійних зв'язків у ТЕГДМ. Як внутрішній стандарт вибрали смугу валентних асиметричних коливань -CH_2 при 2925 см$^{-1}$. Залежності ступеня перетворення зазначених функціональних груп від часу наведено на рис. 2.

Дані залежності ступеня перетворення різних функціональних груп вказують на суттєві відмінності у їх поведінці. Найвищу реакційну здатність мають подвійні зв'язки акрилатної складової, ступінь перетворення яких вже через 20 хвилин опромінення виходить на плато і сягає близько 88% і 96% для вихідного ТЕГДМ і ТЕГДМ в суміші. Епоксидні групи обох типів реагують набагато повільніше, ніж подвійні зв'язки, та характеризуються нижчим ступенем перетворення.

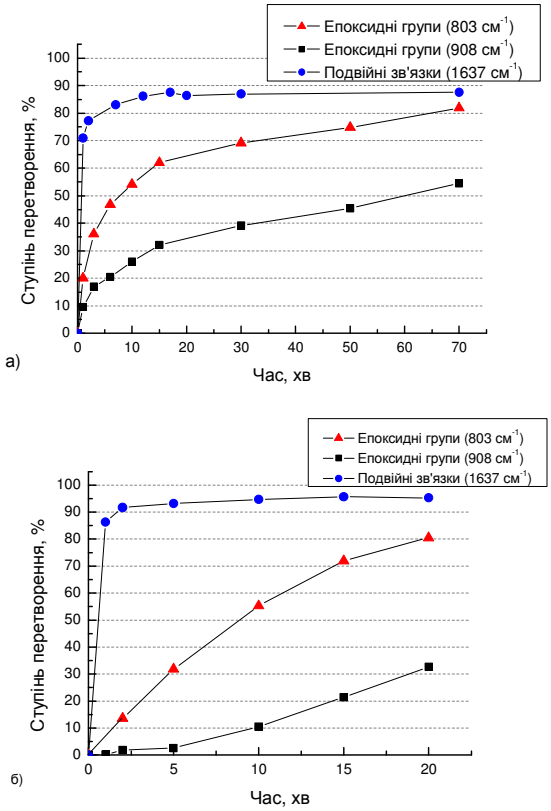


Рисунок 2. Кінетичні залежності ступеня перетворення функціональних груп: а) вихідних речовин; б) у композиції УП-650Т:ТЕГДМ=1:1 (0,5% кеталь, 3% ТСГФФ).

В свою чергу епоксидні групи, пов'язані з аліфатичним фрагментом молекули (908 см$^{-1}$), вичерпуються швидше, ніж пов'язані з циклоаліфатичним (803 см$^{-1}$), як у чистому вигляді, так і у вигляді композиції. Конденсовані з циклогексановою компонентою епоксидні групи, так як і подвійні зв'язки акрилату, у складі композиції реагують інтенсивніше, ніж окремо – 80,5% ступеня перетворення супроти 65% за 20 хв. УФ опромінення. Гліцидилові епоксидні групи в суміші полімеризуються майже так само, як і індивідуально – ступінь перетворення становить близько 33 і 35% відповідно. Такий низький рівень конверсії епоксидних груп цього типу слід, швидше за все, пояснити високою в'язкістю реакційної системи, яка відразу зростає внаслідок більш швидкої полімеризації епоксидних груп, конденсованих з циклом, що загалом утруднює дифузію мономера.

З огляду на те, що використаний ініціатор катіонної полімеризації ТСГФФ при своєму фотокаталітичному розпаді окрім катіонних реакційноздатних фрагментів утворює також і радикальні, відповідно маючи змогу одночасно ініціювати полімеризацію як за катіонним, так і за вільнорадикальним механізмом, було досліджено можливість використання цього

ініціатора для даної епокси-акрилатної системи [5]. Аналогічні ІЧ-спектроскопічні дослідження було проведено для композиції УП-650Т і ТЕГДМ з масовим співвідношенням компонентів 1:1 при концентрації трифенілсульфонієвого ініціатора 3% від загальної маси. Залежності ступеня перетворення функціональних груп від часу подано на рис. 3.

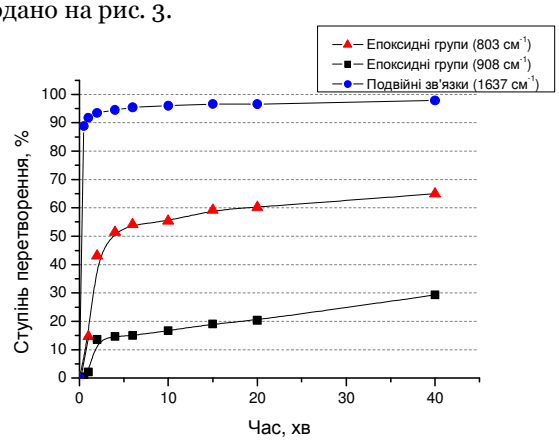


Рисунок 3. Кінетичні залежності ступеня перетворення функціональних груп в композиції УП-650Т:ТЕГДМ=1:1 (3% ТСГФФ).

Наведені кінетичні залежності показують, що при використанні одного фотоініціатора, подвійні зв'язки реагують так само інтенсивно, як і у системі з двома ініціаторами, а ступінь їх перетворення навіть зростає, сягаючи майже 98%. Водночас ступінь перетворення епоксидних груп дещо знижується (65 і 30% через 20 хв. опромінення для епоксидних груп, сполучених з аліфатичним і циклоаліфатичним фрагментами молекули відповідно). Цей факт можна пояснити недостатньою кількістю ініціатора, який в першу чергу вичерпується на ініціювання більш швидкого процесу вільнорадикальної полімеризації акрилату.

В результаті проведених кінетичних ІЧ-спектроскопічних досліджень фотохімічної полімеризації епоксидної смоли УП-650Т і акрилатної смоли ТЕГДМ встановлено, що полімеризація акрилатів є більш швидкою і сягає вищих ступенів перетворення, ніж полімеризація епоксидів. Показано, що ключове значення при цьому має природа епоксидних груп. Виявлено, що в цілому ступінь перетворення функціональних груп компонентів у суміші є вищим, ніж у вихідних речовинах. Підтверджено, що для полімеризації даних епокси-акрилатних систем достатньо використовувати один фотоініціатор, спроможний викликати реакції як катіонної, так і радикальної полімеризації.

1. Sangermano M. // Macromolecular Materials and Engineering, 2008. – P. 515–520.
2. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. – М., 1965. – 216 с.
3. Serboli G. // Kunstsoffe Plastics, 1966. – V. 13, № 4. – P. 150.
4. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. – М., 1963. – 592 с.
5. Бровко О. О. // Полімерний журнал, 2005. – Т 27, № 1. – С. 45-50.

МОДИФИКАЦИЯ ВТОРИЧНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В КОМПОЗИЦИЯХ РЕЗИНОПЛАСТОВ

В.Д. Мышак, В.В. Семиног, В.В. Агеева, В.К. Грищенко, Е.В. Лебедев

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины
Украина, 02160, Киев-160, Харьковское шоссе, 48

Ведущее место в структуре использования и по количеству отходов занимают термопласты, в первую очередь полиэтилен и полипропилен. Утилизация этих материалов осуществляется в настоящее время в значительных объемах, но изделия, изготовляемые из них, недостаточно качественны. Вторым, после полиэтилена, по объему полимерных отходов является резина, полученная, в основном, из отходов резинового производства и отработанных автомобильных шин. Наиболее экономичным и безопасным путем утилизации этих отходов является использование их в качестве вторичного сырья и создание полимерных композитов – резинопластов из этих материалов. Для получения качественных резинопластов нужно выполнить целый ряд требований, как к свойствам исходных материалов, так и к технологии их совмещения. Для этого необходима соответствующая модификация сырья и использование добавок в смеси компонентов, а также разработка новых или модификация известных технологических процессов.

Значительные механохимические воздействия, которые испытывают в процессе переработки вторичный полиэтилен (ВПЭ) и резиновая крошка (РК), приводят к протеканию процессов деструкции и окисления. Вследствие этого на поверхности ВПЭ и РК образуются кислородсодержащие функциональные группы (гидроксильные, карбонильные, карбоксильные и др.). При введении в состав композиции модификатора, который содержит в своем составе химически активные группы, способные к взаимодействию с функциональными группами, расположенными на поверхности ВПЭ и РК, можно ожидать, как улучшения совместимости исходных компонентов, так и повышения физико-механических характеристик полученых резинопластов.

С целью получения резинопластов с удовлетворительными физико-механическими свойствами на основе вторичного сырья, нами был проведён синтез сополимера стирола и малеинового ангидрида (стиромаля).Также в качестве модификатора использовали чистый малеиновый ангидрид.

В работе использовали фракцию РК размером 0,8-1,0 мм из металлокордных шин производства СДП «Завод по переработке изношенных шин» внешнеторгового предприятия «МАГ» (г. Комсомольск Полтавской обл.). Как термопласт брали вторичный ПЭНД из изношенной сельскохозяйственной пленки и полиэтиленовых изделий.

Термомеханохимическую модификацию ВПЭ проводили путем формирования его композиций с разным содержанием резиновой крошки в одношнековом экструдере при заданных температурных режимах (первая зона – 413 К, вторая зона – 423 К, головка – 443 К). Полученный экструдат измельчали и, методом прессования, формировали из него образцы для физико-механических исследований при 433 К и давлении 2,5 МПа с последующим охлаждением до 298 К. Образцы в виде двусторонних лопаток (ГОСТ 16336-78) имели размеры 150x10x3 мм.

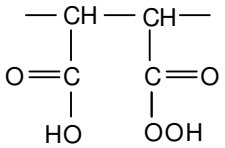
За оценочные критерии физико-механических свойств были приняты разрывное напряжение при растяжении (σ_p) и относительное удлинение (ε). Измерение деформационных характеристик полученых образцов проводили на разрывной машине FU-1000 при скорости деформации 20 мм/мин., рабочая зона составляла 90 мм.

Для модификации была выбрана смесь ВПЭ и РК при массовом соотношении 50:50. Модификаторы брались в массовом отношении к массе РК (1%, 2,5%, 5%).

Стиромаль был синтезирован традиционным методом радикальной сополимеризации эквимолярной смеси стирола и малеинового ангидрида в растворе бензола при нагревании с обратным холодильником. Как инициатор был использован пероксид бензоила. Выход сополимера составил 95 %. Стиромаль представляет собой белый легко электризующийся порошок, с насыпной массой 0,28 кг/м^3; температура размягчения – 478-490 К.

Стиромаль характеризуется регулярным чередованием звеньев стирола и малеинового ангидрида, а также достаточно узким молекулярно-массовым распределением вследствие специфического механизма сополимеризации, а именно образования комплекса с переносом заряда между стиролом и малеиновим ангидридом. Этот комплекс полимеризуется как мономер; сополимер может содержать небольшой избыток стирола.

Полученый стиромаль гидролизировали в водном растворе ПВ с концентрацией 50 мас. %. Предполагалось, что некоторая часть ангидридных звеньев прореагирует с ПВ с образованием пары кислота-перкислота:



Для получения продукта 13 г стиромаля гидролизировали в 250 мл 50 %-ного раствора ПВ при осторожном нагревании смеси (температура не превышала 338 К) и интенсивном перемешивании в течение 8 ч. Раствор в этом случае получить не удалось. Содержание активного кислорода составило около 1 %, по внешнему виду продукт имел желтоватый оттенок и был хрупким. Для смешения с РК его растирали в агатовой ступке.

Результаты определения физико-механических свойств резинопластов, полученных с добавкой МАН и стиромаля приведены на рис. 1 и 2.

Использование малеинового ангидрида (МАН) в композициях термопластов дает заметный положительный эффект (рис. 1).

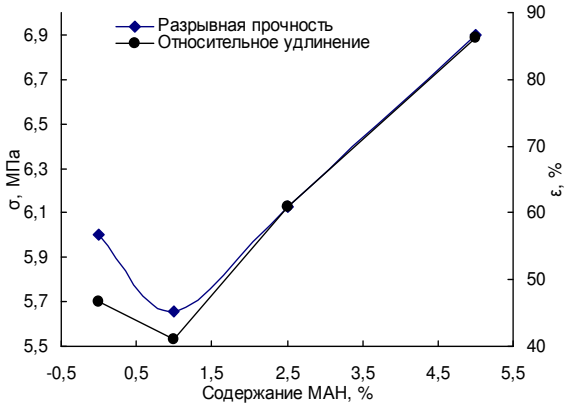


Рисунок 1. Зависимость разрывного напряжения при растяжении и относительного удлинения от содержания МАН в композициях резинопластов.

С повышением добавки МАН в резинопласт прочность и, что особенно важно, удлинение возрастают (рис. 1). При добавке МАН 5 % прочность увеличилась на 15 %, а удлинение – на 85 %. В связи с этим был использован стиромаль – полимерный продукт, который содержит звенья МАН в высокой концентрации (в массовом отношении примерно вдвое меньше, чем в чистом МАН). Предполагалось, что полимерная природа стиромаля обеспечит эффективную адгезию между фазами благодаря гибкости макромолекулярной цепи. Данные рис. 2 показывают, что стиромаль является достаточно активным модификатором, хотя и менее эффективным, чем чистый МАН. Возможно, это обусловлено более низкой концентрацией звеньев МАН в стиромале, хотя зависимость от концентрации стиромаля проходит через максимум при 2,5 % (рис. 2).

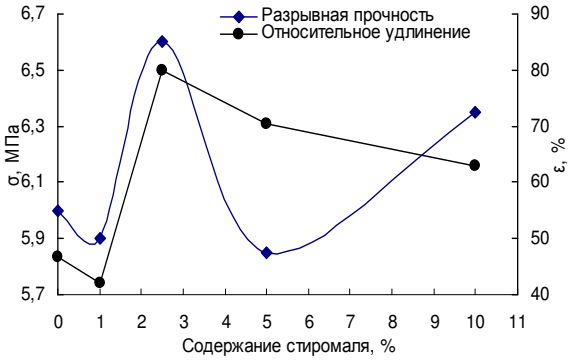


Рисунок 2. Зависимость разрывного напряжения при растяжении и относительного удлинения от содержания стиромаля в композициях резинопластов.

Использование стиромаля, обработанного ПВ, ухудшило свойства резинопласта (разрывное напряжение при растяжении составило 5,84 МПа, а относительное удлинение 37,3 %). Очевидно, это связано с уменьшением гибкости полимера, что определяется визуально по хрупкому состоянию продукта.

Проведенные исследования показали, что добавки различных по природе модификаторов позволяют улучшить свойства резинопластов по сравнению с контрольным образцом без добавок. Это, прежде всего, МАН, а также содержащий его полимер – стиромаль. При использовании этих модификаторов удалось одновременно повысить прочность и удлинение резинопластов. Если повышение прочности составляло не более 20 %, то удлинение удалось повысить в отдельных случаях вдвое. Работы с этими продуктами представляются перспективными ввиду широких возможностей для модификации стиромаля химическим путем – гидролизом, обработкой спиртами и аминами для введения амидных групп и высокоактивных в отношении водородной связи гидроксильной (аминной) функциональных групп.

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ГИДРОКСИЛСОДЕРЖАЩИХ СОПОЛИМЕРОВ ЭТИЛЕНА С ВИНИЛАЦЕТАТОМ.

В.Д. Мышак, В.В. Семиног, Е.В. Лебедев

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

Одним из путей решения проблемы утилизации вторичных термопластичных полимеров, в виде промышленных отходов, является вторичная переработка и получение новых композиционных материалов на их основе. Поэтому, актуальным является проведение исследований с целью разработки путей и методов их модификации. Одним из перспективных направлений модификации композитов есть введение компатибилизаторов, полимерных добавок с функциональными группами, которые дают возможность регулировать свойства полимерных композиционных материалов из вторичного полимерного сырья. Перспективными соединениями для компатибилизации полимерных композитов на основе вторичных термопластов и отходов эластомеров являются функционализированные термопласты – эватаны (сополимеры этилена с винилацетатом). Использование сополимеров, как компатибилизаторов, связано с возможностью регулирования их структуры и свойств в процессе синтеза за счёт изменения химической природы функциональных групп и их содержания. Применяя сополимеры, как функциональные модифицирующие добавки, можно существенным образом повысить механические и эксплуатационные характеристики полимерных композитов.

Целью нашей работы было изучить закономерность и особенность прохождения реакции щелочного алкоголиза сополимеров этилена с винилацетатом (СЭВА) с разным содержанием винилацетатных (ВА) звеньев. Исследовать физико-механические характеристики функционализированных сополимеров.

В данной работе использовали сополимеры этилена с винилацетатом марок СЭВА 11306 (ТУ 05-1636-81) содержание ВА групп - 13%, "Эватан" 28150, 3345, содержание ВА групп в которых - 28% и соответственно 33 % (продукты фирмы "Атофина ", Франция). Функционализацию термопластов проводили реакцией щелочного алкоголиза, с использованием спиртового раствора КОН, взятым с 5%-ным избытком по отношению к ацетатным группам. Реакцию проводили на поверхности гранул полимеров. Полученный сополимер висаждали в диэтиловый эфир и сушили в вакууме при 50 ° С.

Образование гидроксильных (-ОН) групп на поверхности гранул СЭВА и структурные особенности их расположения определяли с помощью ИК-спектроскопии на спектрометре FTIR "Tenzor-37" с Фурье преобразованием ("Bruker", Германия). ИК-спектры были сняты методом нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО). Содержание гидроксильных групп в СЭВА, после реакции алкоголиза, определяли аналитически - путем ацетилирования по стандартной методике.

Для физико-механических испытаний образцы формировали в виде двусторонних лопаток (ГОСТ 1636-78), методом прямого прессования на лабораторном гидравлическом прессе модели CH4386 ("CARVER", США), при температуре 110°С, давлении 3 МПа, время выдержки 6 мин. с последующим охлаждением образцов до 20°С под давлением. Испытания образцов на разрывную прочность (σ_p) и относительное удлинение (ε) проводили на разрывной машине для испытаний пластмасс 2166 Р-5 по ГОСТ 11262-80, при скорости деформации 20 мм/мин., рабочая зона - 40 мм. Определяли предельное значение прочности σ_p и относительное удлинение ε, и рассчитывали их среднее значение по пяти образцам.

Метод щелочного алкоголиза дает наилучший результат с точки зрения, как экономии производства, так и возможности получения продукта высокого качества с регулируемым содержанием неомыленных ацетатных групп. В результате реакции алкоголиза происходит замещение части ацетатных групп ($OCOCH_3$) на гидроксильные (ОН) группы, что подтверждают методы ИК-спектроскопии и ацетилирования.

По результатам ацетилирования и проведенных аналитических расчетов реакции алкоголиза, были получены зависимости степени конверсии ацетатных групп и образования количества гидроксильных групп от содержания ВА звеньев в СЭВА (рис.1).

Как видно из рис. 1 при росте содержания ВА звеньев в СЭВА доля гидролизированных групп падает, хотя их общее количество растет, за счет повышенного содержания их в исходных сополимерах, а доля гидроксильных групп, наоборот растет.

Сравнение физико-механических характеристик исходных и функционализированных СЭВА показало (рис.1 и 2), что структурные изменения, которые претерпевают в процессе

алкоголиза исходные сополимеры, влияют на их прочностные характеристики: разрывное напряжение при растяжении (σ_p) и относительное удлинение (ε).

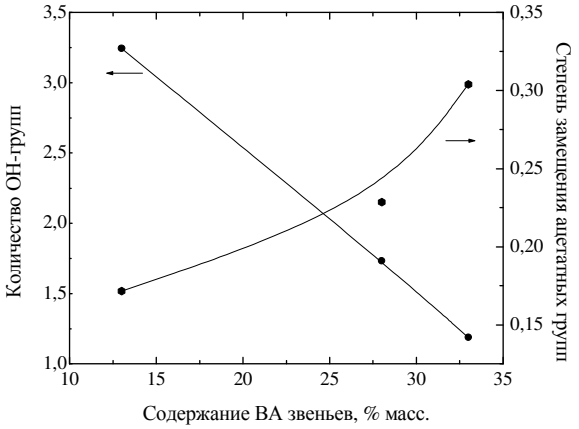


Рисунок 1. Влияние содержания ВА звеньев в СЭВА на процесс алкоголиза.

В зависимости от состава исходного сополимера, характера распределения и химической природы звеньев сополимера существенно изменяются физико-механические свойства функционализированных сополимеров.

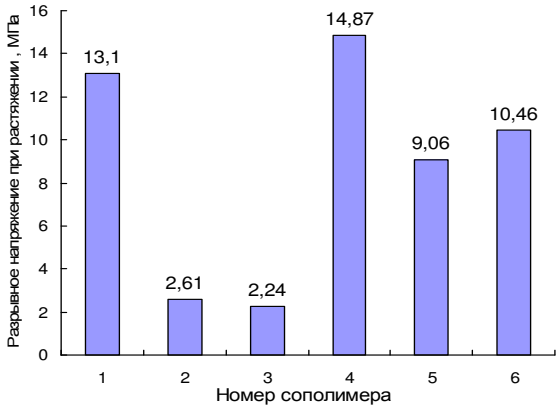


Рисунок 2. Разрывное напряжение при растяжении исходных и функционализированных севиленов, где 1 – СЭВА 11306, 2 – Эватан 28150, 3 – Эватан 3345, 4 – СЭВА 11306 функционализированный, 5 – Эватан 28150 функционализированный, 6 – Эватан 3345 функционализированный.

Как видно из диаграм на рис. 2 и 3, для всех трех СЭВА наблюдается значительное повышение разрывного напряжения (на 13,5% для СЭВА 11306 и на 367% для Эватана 3345), относительного удлинения (на 85% для СЭВА 11306 и на 215% для Эватана 3345). При этом, с ростом содержания ВА групп в сополимерах, растет доля образованных гидроксильных групп в результате алкоголиза, которые влияют на процесс структурирования сополимеров и, как видим, на их разрывную прочность и относительное удлинение. Рост разрывной прочности и относительного удлинения может быть связан, как со структурированием, снижением дефектности полимера, повышением его плотности, так и с образованием сетки водородных связей гидроксильных групп, образовавшихся в процессе алкоголиза, между цепями макромолекул сополимеров.

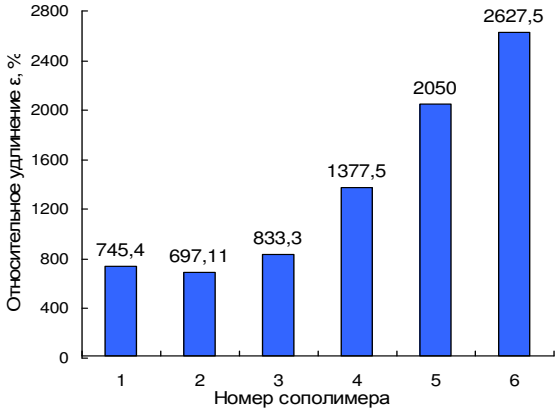


Рисунок 3. Относительное удлинение исходных и функционализированных севиленов.

По результатам проведенных исследований реакции щелочного алкоголиза сополимеров этилена с винилацетатом с различным содержанием винилацетатных групп установлены закономерности и особенности прохождения реакции щелочного алкоголиза. Показано, что в результате реакции алкоголиза степень превращения ацетатных групп в СЭВА с ростом их содержания падает, а содержание гидроксильных групп и число замещенных гидроксилом ацетатных звеньев растет. Результаты исследований физико-механических характеристик исходных и функционализированных СЭВА показали, что наличие функциональных гидроксильных групп в сополимерах способствует улучшению их прочностных характеристик - разрывного напряжения при растяжении и относительного удлинения. Полученные функционализированные СЭВА могут быть использованы как компатибилизаторы для получения полимерных композитов на основе вторичных термопластов и резиновой крошки.

СИНТЕЗ ОРГАНО-НЕОРГАНІЧНИХ МЕТАЛОСИЛСЕСКВІОКСАНОВИХ ПРЕПОЛІМЕРІВ ТА ПОЛІУРЕТАНОСЕЧОВИН НА ЇХ ОСНОВІ

В.Г. Сєров, А.В. Заскальна, Л.П. Робота, Ю.В. Савельєв

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

Поліуретани знаходять широке застосування в промисловості як захисні покриття, проте їх термічна стійкість відносно низька. Одним з сучасних напрямів розробки нових поліуретанових матеріалів є надання їм підвищеної стійкості до термоокислювальної деструкції, що дозволить розширити сфери їх використання. Введення неорганічної складової є одним з можливих способів вирішення цієї проблеми. Виходячи з цього, напрямом наших досліджень було створення металовмісних гібридних органо-неорганічних поліуретансечовиносилсесквіоксанів з підвищеною термічною стійкістю та потенційною біологічною активністю.

Синтез проводили за наступною схемою: на першому етапі синтезували органо-неорганічні преполімери на основі ацетатів металів (Zn та Cu) та алкоксисиланів золь-ґель методом та макродіізоціанати на основі ПЕГ200 і 1,6-гексаметилендіізоціанату.

Нижче приведено загальну схему реакції ацетатів металів з алкоксисиланами (схема 1).

На другому етапі проводили синтез полімерів внаслідок реакції між аміногрупами органо-неорганічних преполімерів та ізоціанатних груп макродіізоціанату (схема 2).

Особливу увагу було зосереджено на підборі каталізаторів для синтезу органо-неорганічних преполімерів (рис.1).

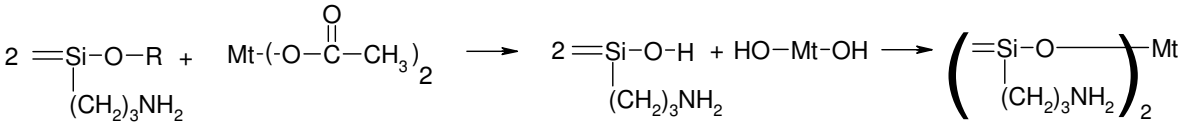


Схема 1.

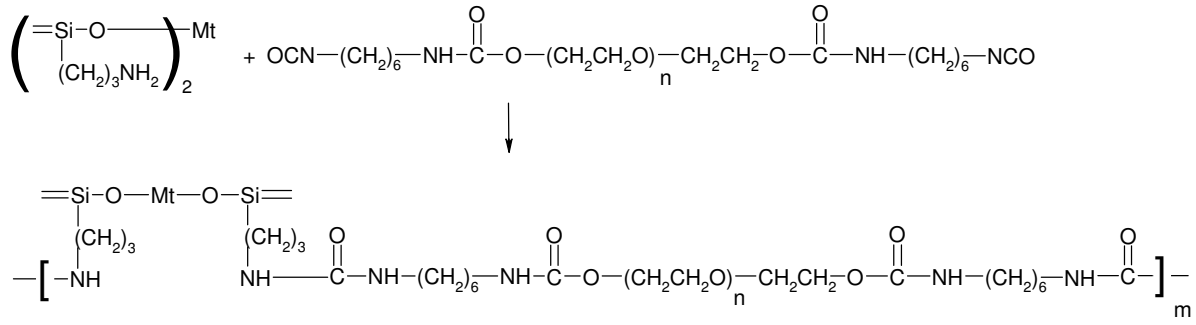


Схема 2.

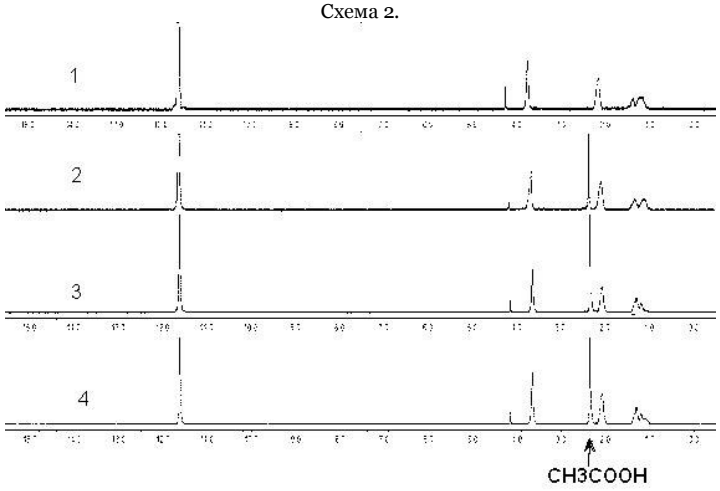


Рисунок 1. Спектри ПМР преполімерів на основі 3-(хлоропропіл)триметоксисилану та ацетату цинку, одержаних в присутності каталізаторів: 1- NaOH; 2-NH_4F; 3-оцтова ксилота; 4-HCl.

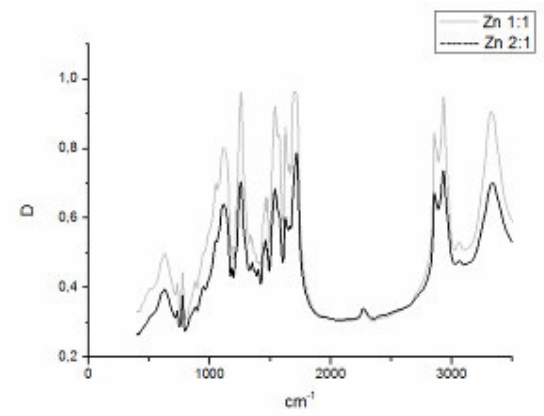


Рисунок 2. ІЧ-спектри полімерів на базі цинку у співвідношенні початкових компонентів 2:1 та 1:1.

Спектри ПМР (рис.1) отриманих зразків свідчать про відсутність резонансного сигналу при 2,4 м.ч., лише в преполімері, отриманому при лужному каталізі за участі NaOH. В інших зразках вказаний сигнал, який відповідає CH_3-групі ацетату цинку, свідчить про наявність в преполімерах залишкового ацетату цинку, що визначило вибір NaOH як ефективного каталізатора при одержанні органо-неорганічних преполімерів.

Будову отриманих полімерів вивчали за допомогою інфрачервоної спектроскопії (рис.2). Для спектрів полімерів характерна наявність смуг поглинання, які відповідають за коливання поліуретанових (1255 (δ NH), 1542 (δ N-H (N(CO)O); 1721 (ν C=O (N(CO)O) та полісечовинних зв'язків (1628 (ν C=O (N(CO)N), 3338 (ν N-H), що узгоджується з очікуваною структурою полімерів.

Синтезовано органо-неорганічні полімери, що містять атоми металів в полімерному ланцюзі. Такі полімери можуть бути використані для створення матеріалів з біологічною активністю або як плівки довільної товщини з каталітичною активністю.

МОДИФИКАЦИЯ ГИАЛУРОНОВОЙ КИСЛОТЫ И ХИТОЗАНА С ЦЕЛЬЮ СОЗДАНИЯ ЛЕКАРСТВЕННЫХ СРЕДСТВ ДЛЯ ОФТАЛЬМОЛОГИИ

Н.Н. Сигаева, Р.Р. Вильданова, И.С. Зайдуллин, О.С. Куковинец, Г.Р. Фазылова, С.В. Колесов

Российская академия наук Уфимский научный центр
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии
пр. Октября, 71, 450054, г. Уфа, Россия
gip@anrb.ru

Гиалуроновая кислота (ГК) и хитозан (ХТЗ) представляют интерес при создании лекарственных форм, обеспечивающих пролонгированное действие лекарственного препарата. Однако в организме под действием ферментов нативная ГК быстро разрушается. Поэтому возникает необходимость модификации ГК при сохранении ее биосовместимости. Кроме того, модификацию проводили с целью получения гидрогеля ГК и введения различных функциональных групп, способных взаимодействовать с митомицином С или фторурацилом, препаратами, используемыми в офтальмологии при антиглаукоматозных операциях. Для модификации ГК использовали эпихлоргидрин при варьировании соотношений компонентов, а также периодат натрия. Образцы хитозана различных ММ модифицировали янтарным ангидридом. Полученные образцы гидрогелей ГК с митомицином С или фторурацилом проходят испытание в УфНИИ глазных болезней.

Эффективность многих лекарственных препаратов значительно возрастает при использовании специальных лекарственных форм, обеспечивающих пролонгирование действия лекарственного препарата, его адресную доставку к системам и органам, а в некоторых случаях и заметный синергетический эффект действия препарата и фармакопейной основы.

Так, при антиглаукоматозных операциях избыточные экссудативно-фиброзные реакции и гиперактивная регенерация в послеоперационном периоде не только снижают эффективность хирургического вмешательства, но и приводят к тяжелым осложнениям. Одним из способов сохранения на протяжении длительного времени дренажного эффекта антиглаукоматозной операции является применение лекарственных препаратов - цитостатиков (митомицин, фторурацил) для предупреждения развития пролиферации. Использование цитостатиков обеспечивает длительный антипролиферативный эффект, но в тоже время существует вероятность развития осложнений вследствие токсического действия препарата (длительная гипотония, развитие стафиломы склеры), что ухудшает исход оперативного вмешательства. Поэтому остро стоит проблема создания лекарственной формы и лекарственной системы, воздействие которой было бы достаточно длительным во времени и в тоже время не приводило бы к развитию осложнений вследствие токсического действия препарата.

Особый интерес в этом смысле представляют биополимеры гликозаминогликанового ряда (ГАГ), в том числе - гиалуроновая кислота (ГК) и хитозан (ХТЗ), обладающие сами по себе спектром биологической активности и проявляющие высокую биосовместимость. Одним из аспектов использования ГК и ХТЗ может явиться создание на их основе лекарственных форм (гидрогель, комплексы, нанесенные на различные основы, и др.) совместно с лекарственными препаратами - митомицином или фторурацилом. При этом лекарственный препарат необходимо закрепить на носителе таким образом, чтобы обеспечить его постепенное выделение при сохранении лечебного действия и биосовместимости. Для выявления наиболее эффективного закрепления препарата использовали различные способы его связывания с полимерной основой – комплексообразование и химическое взаимодействие с различными функциональными группами. Кроме того, нативная ГК в организме под влиянием ферментов и свободных радикалов подвергается быстрой деградации, что ограничивает ее использование в случаях, требующих длительного лечебного эффекта, а большинство выпускаемых марок ХТЗ растворимо только в кислых средах, что тоже не всегда удобно. Исходя из всего сказанного, возникает необходимость разработки различных способов изменения физико-химических свойств ГК и ХТЗ, т.е. их модификации.

ГК модифицировали эпихлоргидрином в аммиачно-щелочном растворе при различных исходных соотношениях реагентов. Реакцию останавливали диализом, продукт осаждали метанолом и сушили под вакуумом. Исследования полученных образцов (ЯМР- C^{13} и H^{1} спектроскопия) показали, что модификация идет по первичной гидроксильной группе до образования простой эфирной связи и концевой хлорэтоксигруппы (схема 1).

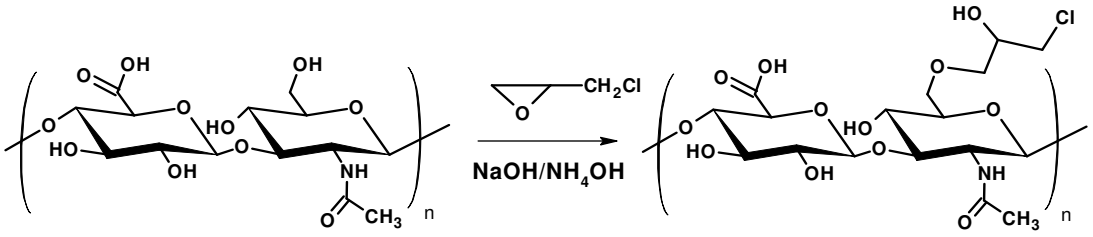


Схема 1.

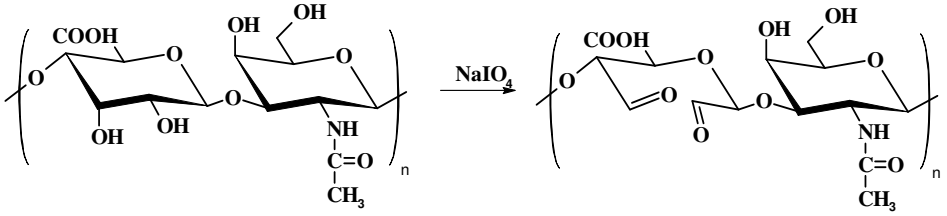


Схема 2.

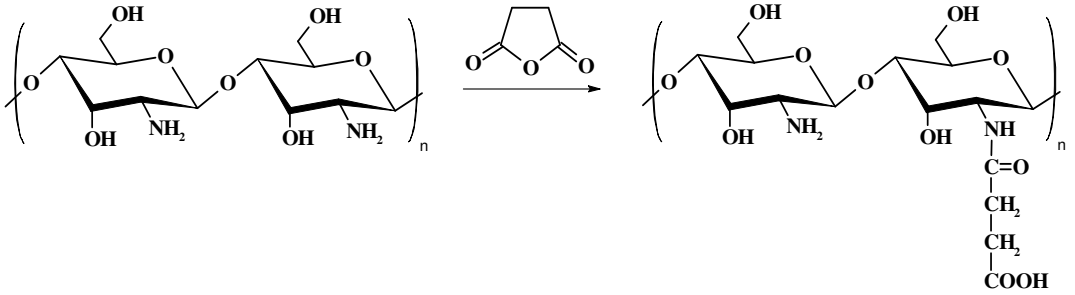


Схема 3.

В зависимости от условий проведения реакции (соотношения компонентов) получали растворимые или нерастворимые продукты. Кроме того, модификацию ГК проводили периодатом натрия. Непрореагировавший периодат инактивировали этиленгликолем. После диализа реакционной смеси полученный полимер выделяли лиофильной сушкой. При этом вицинальные гидроксильные группы ГК заменяются на две альдегидные группы (схема 2).

Замену аминогрупп ХЗ на карбоксильные проводили янтарным ангидридом в кислотно-спиртовом растворе. Образцы исходного ХТЗ различались молекулярной массой и степенью деацетиляции. В отличие от исходного ХТЗ, полученные образцы растворялись в воде и физиологическом растворе.

Результаты проведенных модификаций подтверждали данными: УФ-, ИК, ЯМР C^{13} и H^{1}-спектроскопиией. Степень модификации оценивали по реакции с нингидрином (схема 3).

Молекулярные характеристики образцов хитозана до и после модификации определяли методом скоростной седиментации: *- методом равновесия (M_z), остальные сочетанием константы седиментации и характеристической вязкости ($M_{s[\eta]}$). Степень деацетилирования оценивали потенциометрическим титрованием. Полученные результаты приведены в таблице.

Таблица

Молекулярные характеристики модифицированных и немодифицированных образцов хитозана

Образец	Степень деацетилирования, %	$[\eta]^*$	M_V 10^{-4}	ММ 10^{-4}	Модиф. продукты	Степень модификации., %	$[\eta]^*$	M_V 10^{-4}	ММ 10^{-4}
ХТЗ-1*	78,5	0,7	2,3	3,6	МХ-1	55,2	0,5	1,4	2,4
ХТЗ-2	83,6	1,9	7,4	8,8	МХ-2	60,3	1,3	4,5	5,7
ХТЗ-3	81,2	3,5	15,0	22,0	МХ-3	52,7	2,5	9,6	1,7
ХТЗ-4	80,4	4,9	22,5	31,0	МХ-4	49,5	1,6	10,0	12,4
ХТЗ-5	53,0	6,0	28,5	52,0	МХ-5	44,7	2,4	10,0	18,0

Образцы * - M_z, остальные - $M_{s[\eta]}$

В раствор модифицированной эпихлоргидрином ГК (МГК) вводили ММС в антибатных соотношениях и выдерживали в течение 2 ч. при 45°С. Взаимодействие между МГК и ММС в физиологическом растворе исследовали методом УФ-спектроскопии (рис. 1). После прогрева смеси МГК и ММС в растворе наблюдалось уменьшение интенсивности пика митомицина в области 363 нм и появление нового пика в области 310 нм, что свидетельствует о формировании комплекса. После выдержки при комнатной температуре подобного изменения спектров не происходило.

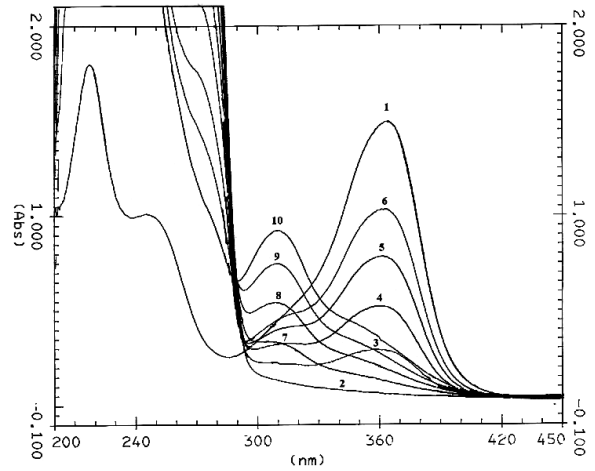


Рисунок 1. УФ-спектры в физиологическом растворе: ММС (1); МГК (2); смеси ММС:МГК состава 1:4 (3, 7); 2:3 (4, 8); 3:2 (5, 9); 4:1 (6, 10) после выдержки в течение 2 ч. при температуре 25°С (1 - 6), 45°С (7 -10). [ММС] = [МГК] = $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Смешивали раствор ГК и раствор фторурацила в антибатных соотношениях (концентрация исходных растворов $2x10^{-4}$ моль/л) и определяли оптическую плотность при 25°С. Расчет данных методом молярных соотношений подтверждает образование комплекса между ГК и фторурацилом (рис. 2, 3). Рассчитанное значение константы устойчивости комплекса составляет $7x10^5$ л/моль.

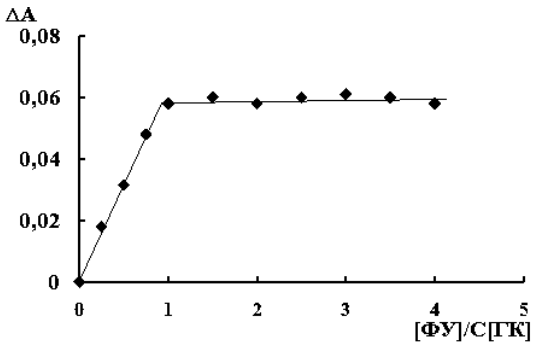


Рисунок 2. Кривая насыщения для комплекса ФУ-ГК.

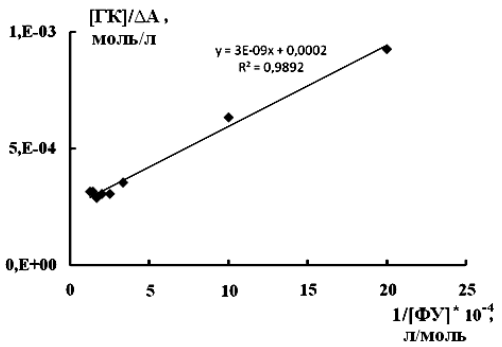
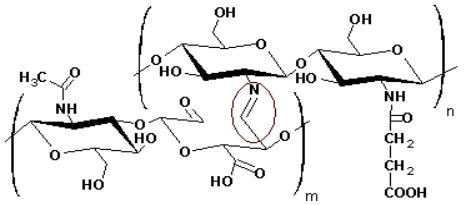


Рисунок 3. Зависимость [ГК]/ΔA от 1/[ФУ] для комплекса ФУ-ГК.

Между 2% растворами модифицированного ХЗ и ГК, окисленной периодатом натрия, проводили реакцию сшивки при комнатной температуре в течение 18 часов и вводили митомицин.



Полученные композиции исследуются в институте глазных болезней на эффективность использования в качестве лекарственного средства при операциях глаукомы.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ФТОРИРОВАННЫХ В ЯДРО АЗОСОДЕРЖАЩИХ ГИДРОКСИЛИРОВАННЫХ ДИАМИНОВ И ПОЛИУРЕТАНОВ С АЗОГРУППАМИ В ОСНОВНОЙ ЦЕПИ НА ИХ ОСНОВЕ

А.В. Сидоренко, И.М. Ткаченко, О.В. Шекера, В.В. Шевченко

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

Диазотированием фторсодержащих изомерных диаминов с последующим азосочетанием с 2-[этил(фенил)амино]этанолом синтезированы фторированные в ядро изомерные азосодержащих диолы с фрагментами тетрафторбензола (ТФБ) и октафторбифенила (ОФБ) в качестве электроноакцепторных групп. Установлено, что в синтезированных азомономерах молекулярная гиперполяризуемость (β) повышается при переходе от орто-положения азогруппы к пара-положению, при этом азомономеры с фрагментом ОФБ характеризуется более высокими значениями β. На основе синтезированных азохромофоров получены полиуретаны с азогруппами в основной цепи. Исследованы их физико-химические, оптические и нелинейно-оптические свойства. Показано, что основным фактором, влияющим на НЛО активность синтезированных азополиуретанов, является не изменение природы электроноакцепторной составляющей, а изомерия их полимерной цепи.

Среди полимеров, обладающих нелинейно-оптическими (НЛО) свойствами, особый интерес представляют полиуретаны (ПУ), содержащие в качестве хромофорной составляющей азосодержащие фрагменты [1]. Такие азополиуретаны (АПУ) превосходят в значениях коэффициента генерации второй гармоники (КГВГ) ПУ, содержащие в своем составе другие типы хромофорных фрагментов (азометиновые, метиновые и др.). Они характеризуются высокой стабильностью к лазерному разрушению, высокой оптической нелинейностью и прозрачностью, низкой диэлектрической проницаемостью, а также простотой синтеза, легкостью переработки и модификации, что выгодно отличает их от традиционно применяемых в электрооптике неорганических систем [2]. Благодаря высоким значениям температур стеклования (T_g) АПУ в их структуре реализуется возможность предотвращения быстрой релаксации хромофорных фрагментов при повышенных температурах, что в свою очередь открывает возможность получения на их основе НЛО систем с повышенной температурно-временной стабильностью КГВГ и большим сроком эксплуатации [3].

Одним из способов регулирования НЛО свойств АПУ является применение исходных азомономеров с высокими значениями молекулярной гиперполяризуемости (β). Их синтез основан на оптимизации электронного строения хромофоров путем вариации в их структуре электроноакцепторных и электронодонорных заместителей, изменении расположения функциональных групп, увеличении длины цепи сопряжения [4]. Однако реализация высокого значения β исходных азохромофоров в АПУ на их основе сталкивается с определенными трудностями. Они связаны с сильными диполь-дипольным взаимодействием полярных хромофоров, приводящее к нарушению их ассиметрической ориентации, что вызывает снижение их НЛО свойств [5].

С целью уменьшения межмолекулярного взаимодействия хромофорных фрагментов и соответственно сохранения их ассиметрической ориентации в АПУ нами предложен подход по оптимизации пространственной структуры исходных азомономеров без изменения их электронной конфигурации. В данной работе были синтезированы азомономеры с различной электронной конфигурацией с использованием в качестве электроноакцепторной составляющей фторированных в ядро фенильных и бифенильных фрагментов, а также с изомерным расположением заместителей в составе хромофоров для получения на их основе полимеров с НЛО свойствами. Поскольку введение в состав полимеров изомерных фрагментов существенным образом влияет на их структуру и свойства, можно предположить возможность реализации необходимого ассиметричного расположения хромофоров в АПУ. Иными словами, изомерный фактор должен препятствовать электростатическим взаимодействий в исходных азомономерах и реализовываться на макромолекулярном уровне. Использование таких фторированных фрагментов преследует также цель повышение термостабильности и улучшения оптических свойств (понижение значения коэффициента преломления и оптических потерь) полимеров на их основе.

Диазотированием фторсодержащих изомерных диаминов с последующим азосочетанием с 2-[этил(фенил)амино]этанолом синтезированы гидроксиэтилированные диамины, совмещающие в своем составе азогруппы и фрагменты тетрафторбензола и октафторбифенила (см. рис. 1).

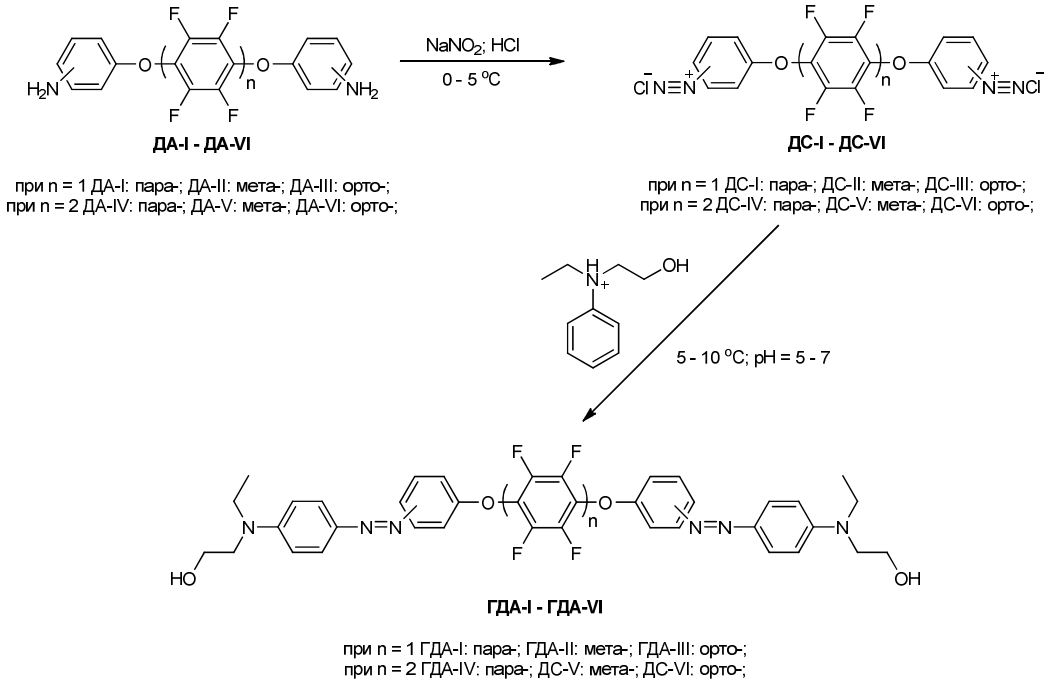


Рисунок 1. Схема синтеза фторированных в ядро азосодержащих гидроксиэтилированных диаминов (ГДА-I – ГДА-VI).

Синтезированные ГДА-I – ГДА-VI представляют собой окрашенные порошки, которые хорошо растворимы в диметилформамиде, диметилацетамиде, диметилсульфоксиде, диоксане.

Согласно данным ^{1}H ЯМР спектроскопии строение синтезированных азохромофоров соответствует предложенным нами структурам. О прохождении реакции азосочетания диазониевых солей (ДС-I – ДС-VI) с 2-[этил(фенил)амино]этанолом свидетельствует исчезновение в ^{1}H ЯМР спектрах полученных ГДА-I – ГДА-VI сигнала характерного для протонов NH_2-группы исходных диаминов (ДА-I – ДА-VI).

Квантово-химическими методами были рассчитаны значения β полученных соединений ГДА-I – ГДА-VI. Проведенные расчеты показали, что все синтезированные мономеры характеризуются достаточно высокими значениями β и тем самым могут быть использованы для получения на их основе полимеров с НЛО свойствами. Так, величины коэффициентов β для всех хромофоров находятся в интервале значений (21.59–26.14)×10^{-30} э.с.е.

Путем взаимодействия эквимолярного соотношения соответствующих гидроксиэтилированных диаминов с 4,4'-дифенилметандиизоцианатом (ДФМДИ) в инертной атмосфере при интенсивном перемешивании на протяжении 24 ч в среде диметилформамида (ДМФА) при 120 °C (концентрация исходных реагентов составляла 15%) были получены АПУ-I – АПУ-VI (Рис. 2).

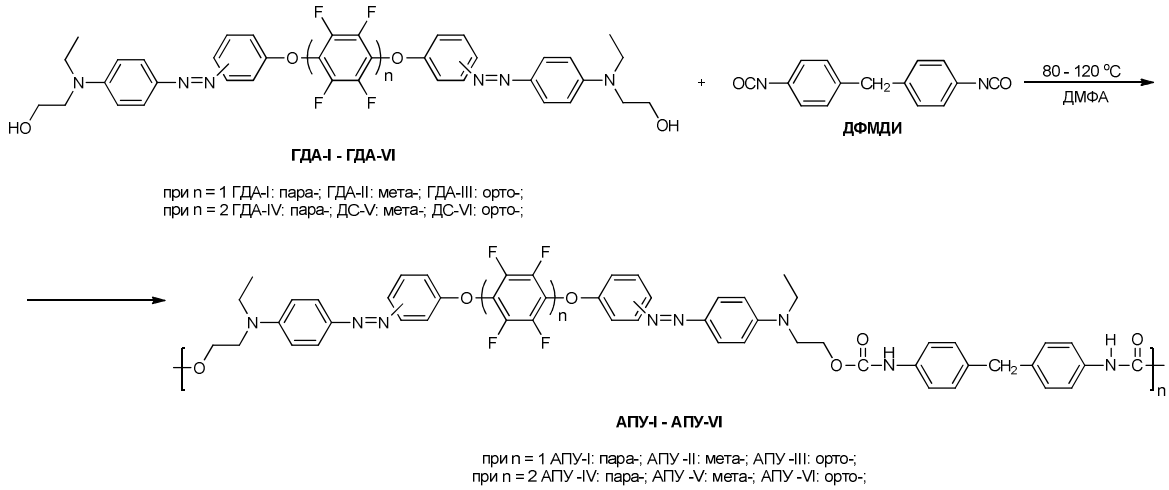


Рисунок 2. Схема синтеза фторированных в ядро АПУ-I – АПУ-VI с азогруппами в основной цепи.

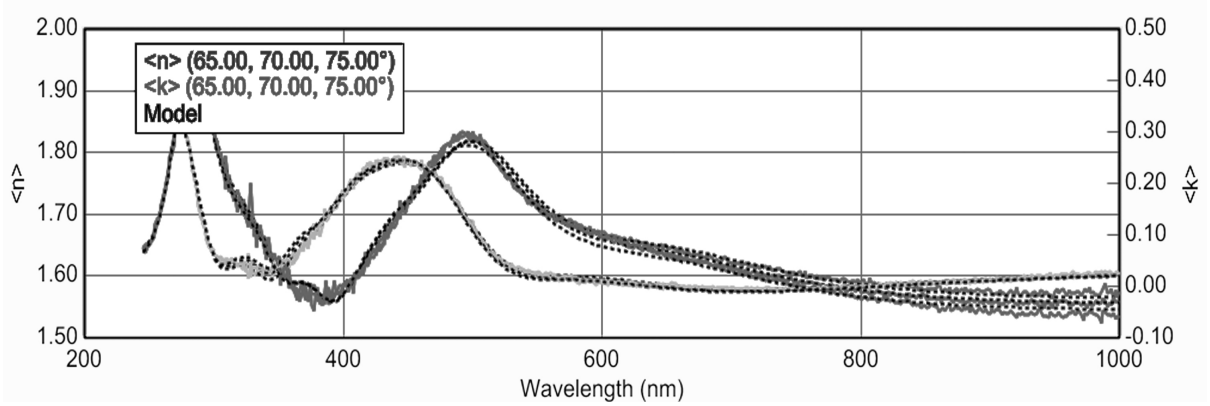


Рисунок 3. Эллипсометрические кривые АПУ-II (приведены для примера) (где <*n*> - показатель преломления при различных углах: 65, 70, и 75° соответственно; <*k*> значение мнимой части комплексного показателя преломления).

Строение полученных АПУ-I – АПУ-VI подтверждено методами ИК- и УФ-спектроскопии.

Синтезированные полимеры представляют собой окрашенные порошкообразные продукты хорошо растворимые в ДМФА и диметилацетамиде. Из растворов этих полимеров в ДМАА методом «assisted spin-coating» были сформованы полимерные покрытия на стеклянных подложках.

Согласно данных ДСК, синтезированные АПУ характеризуются аморфной структурой, а значения их T_g составляют 112 °С для АПУ-I, 116 °С – АПУ-II, 66 °С – АПУ-III, 114 °С – АПУ-IV, 141 °С – АПУ-V, 104 – АПУ-VI соответственно.

Согласно данным ТГА все АПУ обладают 5%-ной потерей массы в диапазоне температур от 250 до 280 °С что соответствует разложению уретано- и азогруп полимеров.

Путем решения обратной эллипсометрической задачи были получены данные разноугловой спектроскопической эллипсометрии (рис. 3).

Так значения мнимой части комплексного показателя преломления (k) на длинне волны в максимуме поглощения n ($\lambda_{макс.}$) находится в интервале значений 0.24 – 0.55. Значения показателя преломления для всех АПУ составляет 1.60 – 1.67, тогда как максимальное значение показателя преломления $n_{макс.}$ (при λ нм) составляет 1.82 – 2.0.

Определение КГВГ методом генерации второй гармоники показало, что все полученные работе АПУ являются НЛО активными материалами и обладают значением КГВГ (d_{33}) в пределах значений от 1 до 10 пм/В.

Таким образом, разработаны способы синтеза фторированных в ядро дигидроксилсодержащих азохромофоров V-типа с изомерным расположением азогрупп в их составе. На основе синтезированных азохромофоров получены полиуретаны с азогруппами в основной цепи. Исследование физико-химических, оптических и нелинейно-оптических свойств полученных АПУ показало, что эти свойства в большей мере зависят от изомерии полимерной цепи полиуретанов, и в меньшей степени от природы электроноакцепторной составляющей хромофорного фрагмента. Установлено, что синтезированные АПУ являются термостабильными НЛО-активными материалами, значение КГВГ которых, варьируя изомерные и фторированные фрагменты, можно регулировать в пределах от 1 до 10,0 пм/В.

1. Zhu Z., Li Q., Zeng Q., Li Z., Li Z., Qin J., Ye C. // Dyes Pigments. 2008. V. 78. № 3. P. 199.
2. Ballet W., Verbiest T., Van Beylen M., Persoons A., Samyn C. // European Polymer Journal. – 2001. – 37, № 12. – P. 2419-2424.
3. No H.J., Jang H.-N., Jin Cho Y., Lee J.-Y. // Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry. – 2010. – 48, № 5. – P. 1166-1172.
4. Xie H.-Q., Liu Z.-H., Huang X.-D., Guo J.-S. // European Polymer Journal. – 2001. – 37, № 3. – P. 497-505.
5. Li Z., Li Z., Di C., Zhu Z., Li Q., Zeng Q., Zhang K., Liu Y., Ye C., Qin J. // Macromolecules. – 2006. – 39, № 20. – P. 6951-6961.

ПОЛІМЕРНІ ФОТОНАПІВПРОВІДНИКИ І ОРГАНІЧНІ БАРВНИКИ В НАНОКОМПОЗИТАХ ДЛЯ СОНЯЧНИХ ЕЛЕМЕНТІВ

В.Г. Сиромятніков[1], Я.І. Верцимаха[2], І.С. Книжникова[1]

[1]Київський національний університет імені Тараса Шевченка
вул. Володимирська 60, 01033, Київ, Україна
svg@univ.kiev.ua
[2]Інститут фізики НАН України
проспект Науки 46, 03028, Київ, Україна

В сучасному світі все гостріше повстає проблема дефіциту енергоресурсів, а значить актуальним є пошук можливостей використання нетрадиційної енергетики, зокрема сонячної. Останнім часом йдуть активні дослідження сонячних елементів на основі органічних речовин (органічні сонячні елементи – ОСЕ). Прогнозується, що такі елементи будуть ультратонкі, гнучкі, матимуть можливість інтегрування в різноманітні пристрої і конструкції[1]. Показано, що зовнішня квантова ефективність в таких структурах досягає 6-8%. Для збільшення ефективності органічних сонячних елементів ведуться дослідження в наступних напрямах: збільшення ефективності поглинання світла, поліпшення умов фотогенерації та транспорту носіїв при збиранні фотогенерованих носіїв. Серед органічних матеріалів у якості світлочутливих середовищ найбільш використовуються спряжені (фотопровідні) полімери, особливо на основі похідних поліфеніленвінілену (PPV), полімерних похідних тіофену, дітіофену, пірролу, флуорену, карбазолу. Всі ці полімери –фотопровідники - мають електронну будову нейтральних полієнів, внаслідок чого характеризуються низькою ефективностю фотогенерації і розділення зарядів [2]. Можуть також застосовуватись полімерні фотопровідники з вузькою забороненою зоною [3]. Для підвищення ефективності фотогенерації і розділення зарядів прибігають до допування полімерів різними низькомолекулярними домішками - акцепторами, наприклад, наночастинками [4], органічними барвниками [5], зокрема ціаніновими [6]. Однак існуючі на сьогодні композити полімер-барвник мають недостатню фоточутливість у червоній і ближній ІЧ області спектра, що є основною причиною низької ефективності перетворення світлової енергії в електричну. Більш ефективними виявились фулерени [7]. Але вони дорогі і малорозчинні. Ми пропонуємо для ОСЕ більш дешеві полімерні композити, в яких використовуються розроблені нами полімери і добре розчинні акцептори – фталоціаніни [8] і поліметинові барвники [9,10]. Вони фоточутливі в широкому спектральному діапазоні, що дозволяє більш ефективно використовувати енергію сонця. На кафедрі хімії високомолекулярних сполук хімічного факультету вже багато років ведуться роботи по створенню фотоелектричних перетворювачів сонячної енергії на основі полімерних плівок з фотонапівпровідниковими властивостями. Це карболанцюгові і гетероланцюгові полімери і олігомери з дірковим і електронним типами провідності на основі похідних карбазолу та інших гетероциклів. В наших роботах по створенню фоточутливих нанокомпозитів для сонячних елементів як полімерні фотонапівпровідники використовувались крім розчинних похідних полівініленфенілену (MDMO-PPV) [8] також кополімери вінілкарбазолу та 3-йодвінілкарбазолу [9-10] з н-октилметакрилатом, що мають більш високу розчинність та кращі плівкоутворюючі властивості ніж гомополімери.

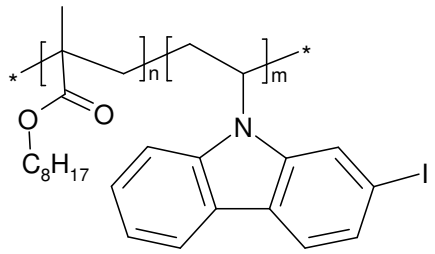


Рисунок 1. Структура кополімерів 3-йодвінілкарбазолу з октиметакрилатом.

При цьому з надлишком карбазолвмісних ланок вони зберігають високу фоточутливість. Зараз пропонуються нові матеріали з використанням ізомерних вінілбензкарбазолів, які вперше синтезував на кафедрі В.П. Найдьонов [11] і які мають більш спряжені системи в молекулах Вивчалась їх полімеризаційна здатність і найбільш активним з них виявився [c] ізомер [12], з яким було продовжено роботу.

Було одержано серії кополімерів в різних мольних співвідношеннях ланок N-вініл-7Н-бензо[c]карбазола і н-октилметакрилата, вивчена їх розчинність і плівкоутворюючі властивості, а також спектральні характеристики в розчинах (хлороформ) і плівках. Оптимальними виявились кополімери із співвідношенням ланок 1:1 (m=n).

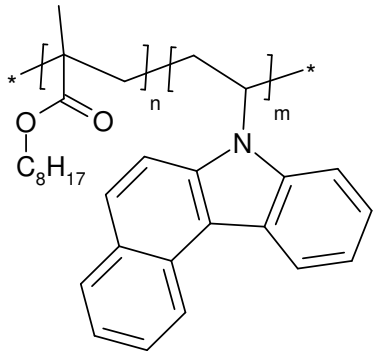


Рисунок 2. Структура кополімерів N-вініл-7Н-бензо[с]карбазола з октиметакрилатом.

Ці кополімери характеризуються більш довгохвильовим поглинаням ніж попередні і мають більші перспективи використання у фотовольтаїчних пристроях. В плівках розроблених композитів спостерігається утворення агрегатів барвників- акцепторів, які можуть розглядатись як наночастинки, що спричиняє значне підвищення фоточутливості.

1. Wanzhu Cai, Xiong Gong, Yong Cao, Solar Energy Materials & Solar Cells, 2010, 94, pp. 114-127.
2. Alex C. Mayer, et al., Materials Today, 2007,Vol. 10, Is. 11, pp. 28-33.
3. 3.R.Kroon, M.Lenes, J.C.Hummelen, P.W.M.Blom, B. De Boer. Polymer Reviews, 2008, 48, P. 531-582.
4. Brian R. Saunders, Michael L. Turner, Advances in Colloid and Interface Science, 2008, Vol. 138, Is. 1, P.1-23.
5. Dirk Veldman, at al., Thin Solid Films, 2006 Vol. 511–512, P. 581–586.
6. Kohjiro Hara, Nagatoshi Koumura, Material Matterrs, 2009, Vol. 4, No. 4, P. 92-94.
7. S. Günes, H. Neugebauer, N. S. Sariciftci, Chem. Rev., 2007, Vol. 107, P. 1324–1338.
8. I.S.Knizhnikova, V.G.Syromyatnikov, Ya.I.Vertsimakha, A.B.Verbitskii, Theoretical and Experimental Chemistry, 2012, Vol.48, Is.3, P.153-156.
9. V.Syromyatnikov, I.Pomaz, A.Verbitsky, Ya.Vertsimakha, S.Nespurek, S.Pocheraylov, Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics, 2009, Vol. 12, N 1. P. 01-07.
10. Ya. Vertsimakha, A.Verbitsky, A. Ishchenko, V.Syromyatnikov, I.Pomaz, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 2011, Vol. 536: P. 99 -106.
11. V.Naydyonov, N.Kruglyak, V.Syromyatnikov. Ukr.Khim.Journ., 1979, Vol.45, P. 1083-1086.
12. V.Naydyonov, V.Syromyatnikov.Ukr.Khim.Journ., 1979,Vol.45, P.982-986.

БЛОККОПОЛІМЕР НА ОСНОВІ КОПОЛІМЕРУ ЕТИЛЕНУ З ВІНІЛАЦЕТАТОМ ТА РЕАКЦІЙНОЗДАТНОГО ОЛІГОМЕРУ СОЄВОЇ ОЛІЇ ЯК КОМПАТИБІЛІЗАТОР КОМПОЗИЦІЙНИХ ПОЛІМЕРНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ ВТОРИННОЇ СИРОВИНИ

В.Д. Мишак, О.М. Сірик, В.К. Грищенко

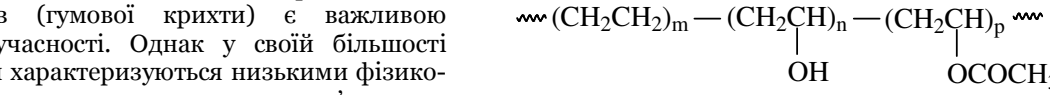
Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
Харківське шосе, 48, 02160, Київ, Україна
elena_siryk@ukr.net

Синтезовано блоккополімер на основі гідроксилвмісного кополімеру етилену з вінілацетатом та моноізоціанатуретану на основі реакційно здатних олігомерів соєвої олії, структура якого підтверджена методом ІЧ-спектроскопії та гель-проникної хроматографії. Встановлено, що отриманий блоккополімер характеризується покращеними фізико-механічними властивостями, міцність при розриві зростає на 92%, відносне видовження на 43%. Показано ефективність використання блоккополімеру як компатибілізатору для композиційних матеріалів на основі вторинного поліпропілену і гумової крихти.

На даний час проблема переробки відходів полімерних матеріалів має актуальне значення як з точки зору охорони навколишнього середовища, так і у зв'язку з тим, що в умовах дефіциту полімерної сировини пластмасові відходи стають потужним сировинним та енергетичним ресурсом. Отже створення композиційних полімерних матеріалів (гумопластів) на основі відходів термопластів і еластомерів (гумової крихти) є важливою задачею сучасності. Однак у своїй більшості гумопласти характеризуються низькими фізико-механічними показниками, що пов'язано з термодинамічною несумісністю складових. Одним із шляхів вирішення цієї проблеми є розробка та використання компатибілізаторів, які при введені в композиційні полімерні матеріалів, як правило, розміщуються на межі розподілу фаз, зменшують міжфазний натяг і покращують сумісність компонентів полімерної суміші. Як компатибілізатори використовують статистичних, блок-, привитих кополімерів або полімерів, які містять функціональні групи, близькі за хімічною природою одному або обом полімерним компонентам суміші. Перспективними сполуками для отримання блоккополімерів (компатибілізаторів) є функціоналізовані термопласти і реакційноздатні олігомери (РЗО) рослинних олій. Блоккополімери (БК) на їх основі завдяки карболанцюговій природі та наявності в будові подвійних зв'язків можуть бути використані як компатибілізатори композиційних полімерних матеріалів на основі вторинного поліпропілену (ВПП) та гумової крихти (ГК).

Мета роботи – синтез блоккополімеру на основі функціоналізованого гідроксилвмісного кополімеру етилену з вінілацетатом (КЕВА) і реакційноздатного олігомеру на соєвій олії, та використання його як компатибілізатору при створенні композиційних полімерних матеріалів на основі вторинного поліпропілену і дисперсної ГК.

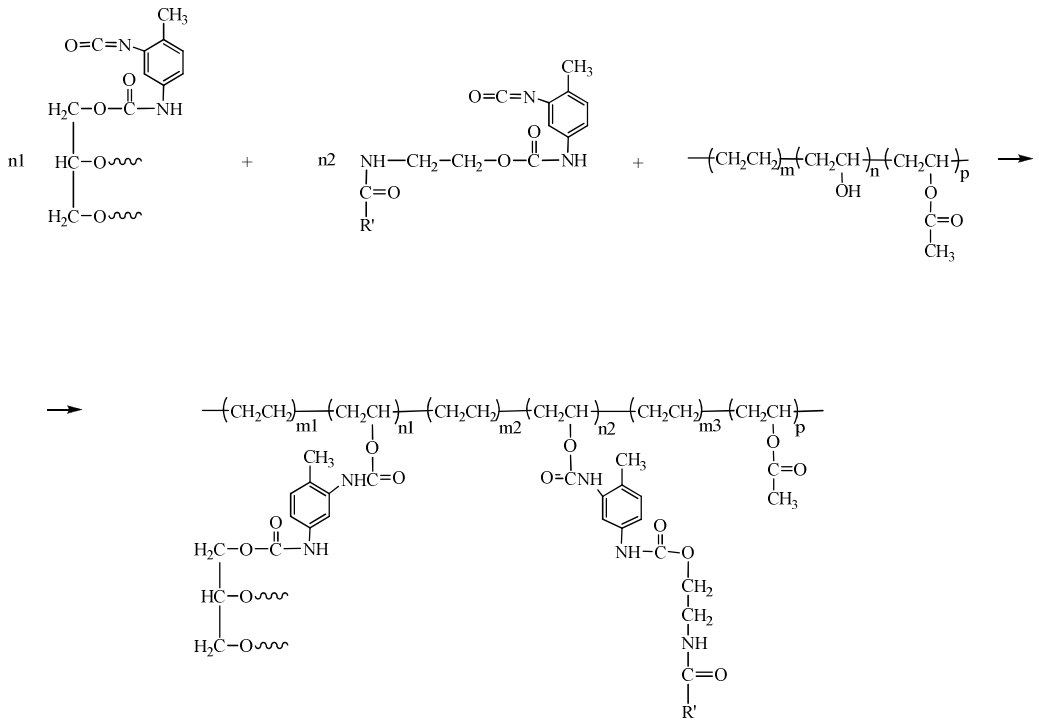
Синтез БК проводили в 4 стадії, на першій з яких було проведено аміноліз кополімеру етилену з вінілацетатом, як функціоналізуючий агент використовували моноетаноламін [1]. В результаті амінолізу отримали гідроксилвмісний кополімер (1,48 % мас. ОН-груп), склад макромолекул якого можна подати таким чином (розподіл ланок в полімерному ланцюзі статистичний):



Кількість ланок етилену в кополімері складає 82,16 %; вінілового спирту - 3,35 %; вінілацетату - 14,49 %.

На другій стадії проведено функціоналізацію соєвої олії моноетаноламіном за мольного співвідношення компонентів 1:1 за методикою описаною в роботах [2, 3]. Проходження реакції контролювали методо ІЧ-спектроскопії. Кількість ОН-груп за результатами титрування становила 3,45 % мас.

На третій стадії, в результаті взаємодії гідроксилвмісного реакційноздатного олігомеру соєвої олії з 2,4; 2,6-толуїлендіізоціанатом співвідношення 20/80 (ТДІ) синтезували моноізоціанатуретани (МІУ). Реакцію проводили за мольного співвідношення OH:NCO=1:2. Проходження реакції синтезу моноізоціанатуретанів соєвої олії та структуру отриманого МІУ досліджували методом ІЧ-спектроскопії за появою інтенсивної смугу з максимумом за 2270 $см^{-1}$, яка підтверджує наявність NCO-груп, деформаційних і валентних коливань NH-груп з максимумами за 1540, 3305 $см^{-1}$ відповідно, та зникненню плеча в області 3450-3625 $см^{-1}$ широкої смуги за 3200-3625 $см^{-1}$, яке відповідає за валентні коливання ОН-груп. Визначений методом зворотного титрування діетиламіном масовий відсоток NCO-груп у МІУ соєвої олії не суттєво відрізняється від теоретичного (9,16 % мас.) і складає 9,36 % мас.



де: $m=m_1+m_2+m_3$; $n=n_1+n_2$; R_1 – залишки жирних кислот.

Рисунок 1. Схема четвертої стадії синтезу блоккополімеру.

На четвертій стадії в результаті реакції уретаноутворення між ОН-групами гідроксилвмісного кополімеру етилену з вінілацетатом та NCO-групами МІУ соєвої олії був отриманий БК. Реакцію проводили за мольного співвідношення OH:NCO=1:1. Схема реакції наведена на рис. 1.

Методом екстракції в о-ксилолі визначали гель-фракцію отриманого БК, відсутність якої дає змогу говорити про те, що в результаті реакції відбувається утворення лінійних полімерів з прищепленими фрагментами олігомерів рослинного походження. Разом з тим не виключено проходження побічних реакцій з утворенням циклічних та розгалужених структур. Отриманий БК розчинний в ароматичних розчинниках та тетрагідрофурані.

Структуру синтезованого БК досліджували методом спектрального аналізу (рис. 2).

При суміщенні гідроксилвмісного КЕВА (крива 2) та МІУ соєвої олії (крива 1), отримали реакційну суміш (крива 3), що має широку смугу в області 3300-3500 см$^{-1}$, яка відповідає за валентні коливання ОН-групи функціоналізованого КЕВА, та інтенсивний максимум за 2270 см$^{-1}$, характерний для NCO-групи МІУ. В результаті проходження реакції уретаноутворення між ОН-групами КЕВА та NCO-групами МІУ був отриманий БК (крива 4), на спектрі якого відсутній максимум NCO-групи за 2270 см$^{-1}$ та плече в області 3450-3625 см$^{-1}$ широкої смуги за 3200-3625 см$^{-1}$, яке відповідає за валентні коливання ОН-груп. Натомість з'являються смуги валентних та деформаційних коливань NH-групи з максимумами за 3305, 1540 см$^{-1}$ відповідно (крива 4), смуги валентних коливання зв'язків С=О та С-О уретанової груп з максимумами за 1742 та 1250 см$^{-1}$ відповідно.

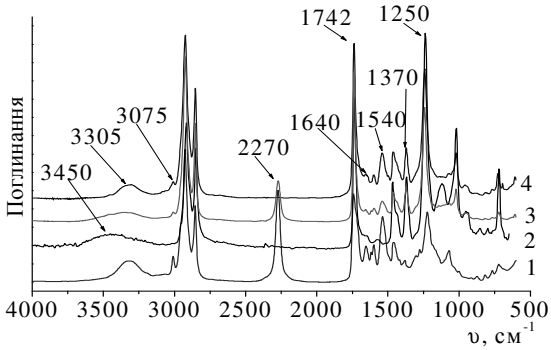


Рисунок 2. ІЧ-спектри: 1- МІУ соєвої олії; 2- гідроксилвмісного КЕВА; 3- вихідної реакційної суміші (КЕВА функц. ОН-гр. + МІУ соєвої олії) та 4- БК.

Отриманий БК був охарактеризований методом ГПХ. Встановлено, що синтезовані БК характеризуються вищою середньочисловою, середньомасовою молекулярними масами та більш широким молекулярномасовим розподілом у порівнянні з відповідними характеристиками вихідного компоненту – гідроксилвмісного КЕВА, що підтверджує

прищеплення МІУ соєвої олії до КЕВА та утворення БК (табл.).

Таблиця

Параметри молекулярно-масового розподілу гідроксилвмісного КЕВА та БК

Зразок	Пік	M_n	M_w	M_w/M_n
КЕВА функц. ОН-гр.	I	18841	31471	1,670
БК	I	20019	38296	1,913
	II	1343	1615	1,203

Характер гельхроматограми продукту взаємодії гідроксилвмісного КЕВА з МІУ соєвої олії (рис. 3) свідчить про неоднорідність за молекулярною масою молекул, що входять до складу БК. Аналіз імовірних структур, що можуть утворитись внаслідок взаємодії КЕВА з МІУ та дані ГПХ свідчать, що в результаті реакцій відбувається утворення як БК, так і продуктів взаємодії реакційноздатних олігомерерів соєвої олії.



Рисунок 3. Гельхроматограма БК на основі гідроксилвмісного КЕВА та МІУ соєвої олії.

Отриманий БК характеризується покращеними фізико-механічними властивостями: міцність при розтязі (σ_p) на 92% вище σ_p КЕВА і дорівнює 11,68 МПа; видовження (ε) в свою чергу зростає на 43% та становить 1989 %. Підвищення σ_p може бути пов'язано зі зростанням молекулярної маси кополімеру та утворенням уретанових груп в результаті прищеплення РЗО рослинної олії, зростання ε - з введенням гнучких ланок жирних кислот до складу КЕВА та з їх пластифікуючою дією.

Ефективність використання синтезованого БК як компатибілізатора вивчали шляхом оцінки фізико-механічних характеристик (σ_p і ε) зразків композиційних матеріалів на основі ВПП (60 % мас.) і ГК (40% мас.), до складу яких було введено 1, 3, 5, 10 % мас. БК. Композиційні матеріали були отримані шляхом механічного змішування ВПП, ГК і БК, з подальшою гомогенізацією отриманої суміші в одношнековому екструдері. Температура в зонах обігріву складала 140, 160, 170 °С. Отриманий екструдат подрібнювали і формували з нього методом прямого пресування (за температури 170 °С та тиску 3 МПа) зразки для подальшого визначення їхніх властивостей. Встановлено, що міцність при розриві зростає на 17% та залежить від кількості введеного БК. Найбільш ефективна концентрація БК становить 5 % мас. Зростання розривної міцності композицій при введенні БК можна пояснити наявністю у його складі блоків, які близькі за хімічною природою компонентам полімерної матриці.

1. Мишак В.Д., Грищенко В.К., Сірик О.М., Бойко В.П., Мужев В.В., Лебедєв Є.В. // Полімер. журн. - 2011. - 33, № 2. - С. 133-139.
2. Bubnova A., Gudzenko N., Barantsova A., Sysyuk V., Grishchenko V. // Scientific basis of modern technologies: experience and prospects. Monograph: edited by Shalapko Y.I., Dobrzanski L.A. – 2011. – P. 471-482.
3. Сірик О.М., Мишак В.Д., Грищенко В.К., Лебедєв Є.В. // Полімер. журн. - 2012. - 34, № 3. - С. 293-297.

КІНЕТИЧНІ ОСОБЛИВОСТІ ТЕРМІЧНОГО РОЗКЛАДУ ТЕЛЕХЕЛЕВИХ ОЛІГОПЕРОКСИДІВ У 1,4-ДІОКСАНІ

Т.В. Скорохода

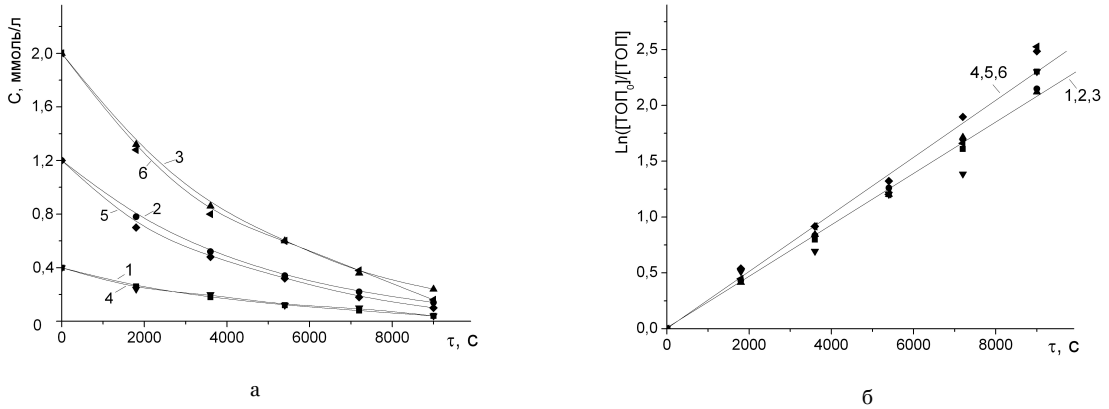
Національний університет "Львівська політехніка"
Україна, 79013, м. Львів, вул. С. Бандери, 12
tv.skorokhoda@gmail.com

Досліджено термічний розклад телехелевих олігомерів, які містять фрагмент монопероксину, у 1,4-діоксані. Результати, з високою достовірністю, свідчать про те, що розклад відбувається за мономолекулярним механізмом. Енергія активації розкладу пероксидного фрагменту у олігомері (132...133±9 кДж/моль) є меншою, ніж у випадку чистого монопероксину (164±5 кДж/моль), тож, такі олігопероксиди можуть ініціювати радикальну полімеризацію за нижчих температур і можуть бути використаними для одержання блок-кополімерів.

Проблема цільового синтезу водорозчинних поверхнево-активних нетоксичних олігомерів-носіїв із звуженим молекулярно-масовим розподілом, заданими функціональністю та реакційною здатністю для нових ефективних водних систем цільової доставки і контрольованого вивільнення ліків є надзвичайно актуальною в наш час. Науковою групою під керівництвом О. Заіченка раніше [1] було одержано, в результаті полімеризації мономерів різної природи за участю функціонального пероксидного телогену 1-ізопропіл-4-[1-(*трет*-бутилперокси)-1-метилетил]бензену (монопероксину), водорозчинні лінійні олігомери, які містять карбоксильні, естерні, третинні аміно- та інші групи в основному ланцюзі та контрольовану кількість кінцевих реакційноздатних пероксидовмісних фрагментів монопероксину. Виходячи з того, що такі олігопероксиди є потенційними ініціаторами радикальної полімеризації, доцільним є дослідження основних закономірностей їх термічного розкладу, в результаті якого утворюються вільні радикали. Також, для порівняльного аналізу впливу функціонального олігомерного ланцюга на термічний розклад фрагментів монопероксину в його структурі, досліджено термічний розклад монопероксину [2].

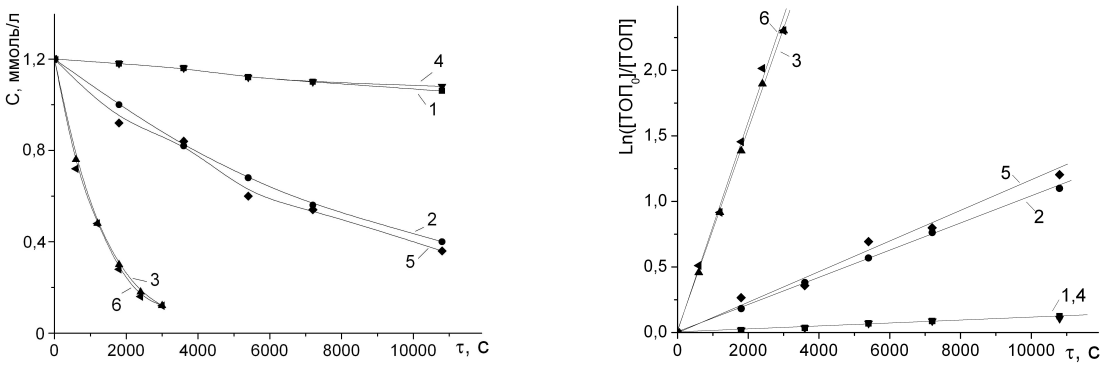
Для досліджень було обрано коолігомери вінілацетату і малеїнового ангідриду (оліго(ВА-МАНГ)-МП) та бутилакрилату і N,N-диметиламіноетилметакрилату (оліго(ДМАЕМ-БА)-МП) [1]. Розклад телехелатних олігопроксидів проводили в діапазоні концентрацій фрагментів монопероксину (МП-ф) 0,4 – 2,0 ммоль/л. Як розчинник було обрано 1,4-діоксан, який є висококиплячою сполукою, а також добрим розчинником для обох типів олігопероксидів. Попередніми дослідженнями було показано, що в діапазоні температур від 373 до 413 К 1,4-діоксан не утворює продуктів розкладу, які могли б спричинити похибку вимірювань. Використовували коолігомери зі співвідношеннями ланок 63,7:33,6:2,7 (у випадку оліго(ВА-МАНГ)-МП) та 81,1:15,4:3,5 (у випадку оліго(ДМАЕМ-БА)-МП).

Кінетичні криві розкладу та їхні напівлогарифмічні анаморфози подано на рис. 1. Як видно з рис. 1а процес розкладу оліго(ВА-МАНГ)-МП та оліго(ДМАЕМ-БА)-МП відбувається з приблизно однаковими швидкостями і для обох типів олігоелектролітів всі експериментальні точки (рис. 1б) в межах похибки досліду лягають на відповідні прямі.



а б

Рисунок 1. Кінетичні криві (а) та їхні напівлогарифмічні анаморфози (б) розкладу телехелатних олігопероксидів у 1,4-діоксані. Т=403 К, початкова концентрація МП-ф (ммоль/л):оліго(ВА-МАНГ)-МП: 1 – 0,4; 2 – 1,2; 3 – 2,0; оліго(ДМАЕМ-БА-МП): 4 – 0,4; 5 – 1,2, 6 – 2,0.



а б

Рисунок 2. Кінетичні криві (а) та їхні напівлогарифмічні анаморфози (б) розкладу телехелатних олігоелектролітів у 1,4-діоксані. Початкова концентрація МП-ф 1,2 ммоль/л, температура (К): оліго(ВА-МАНГ)-МП: 1 – 373; 2 – 393; 3 – 413; оліго(ДМАЕМ-БА-МП): 4 – 373; 5 – 393, 6 – 413.

Таблиця

Характеристики реакції термічної дисоціації пероксидного зв'язку ТОП (1,4-діоксан, 393 К)

Олігомер	Ea, кДж/моль	lnA	$\Delta H^{\neq}$, кДж/моль	$\Delta S^{\neq}$, Дж/(моль·К)	$\Delta G^{\neq}$, кДж/моль
оліго(ВА-МАНГ)-МП	132±9,0	31,1	128,5	0,7	128,2
оліго(ДМАЕМ-БА)-МП	133±9,0	31,7	130,0	1,9	129,2

Цей факт свідчить про те, що константа швидкості обох реакцій не залежить від початкової концентрації олігопероксиду, тобто про відсутність в даних системах індукованого розкладу пероксидної групи, як і у випадку розкладу монопероксину, і процес також з високою точністю можна описати кінетичним рівнянням першого порядку.

За інших досліджуваних температур кут нахилу напівлогарифмічних анаморфоз змінюється, однак лінійний характер зберігається (рис. 2б). Це дозволило використати напівлогарифмічні анаморфози кінетичних кривих для розрахунку констант швидкостей реакції.

Величина констант швидкості термічної дисоціації пероксидного зв'язку олігопероксидів свідчить про те, що швидкість розкладу кінцевого фрагменту монопероксину в олігомері є на порядок вищою, ніж у випадку розкладу самого монопероксину, що, на нашу думку, пояснюється зменшенням числа ступенів свободи при входженні монопероксину в структуру олігомерного ланцюга. У той же час вплив природи олігомерного ланцюга на швидкість розкладу у 1,4-діоксані практично відсутній.

Використовуючи отримані значення констант швидкостей за різних температур за рівнянням Арреніуса було визначено передекспоненційний множник та енергію активації досліджуваного процесу [3], а на її основі розраховано деякі інші характеристики процесу дисоціації пероксидного зв'язку монопероксину.

Енергія активації процесу термічної дисоціації пероксидного зв'язку фрагменту монопероксину, який входить в молекулу олігомеру (табл.), є значно нижчою, ніж у молекули монопероксину [2], що підтверджує висловлене вище пояснення збільшення швидкості реакції розкладу олігомерного пероксиду зменшенням числа ступенів свободи при утворенні активованого комплексу. Порівняльний аналіз значень ентропії активації процесів розкладу молекули монопероксину та кінцевого фрагменту монопероксину в структурі олігопероксиду також свідчить про істотне зменшення ентропії реакції розкладу зв'язаного з олігомерним ланцюгом фрагменту внаслідок зменшення числа ступенів свободи при утворенні активованого комплексу. Хоча позитивне значення $\Delta S^{\neq}$, обумовлене збільшенням числа ступенів вільності внаслідок утворення в процесі розкладу з одного фрагменту монопероксину двох частинок, зберігається.

Таким чином, процес термічної дисоціації –O:O– зв'язку олігопероксидів оліго(ВА-МАНГ)-МП та оліго(ДМАЕМ-БА)-МП у вказаних умовах підпорядковується кінетичному рівнянню першого порядку, і швидкість дисоціації не залежить від природи олігомерного ланцюга. При цьому енергія активації процесу термічної дисоціації пероксидного зв'язку фрагменту монопероксину, який входить в молекулу олігомеру (132…133±9 кДж/моль) є значно нижчою, ніж у власне монопероксину (164±5 кДж/моль). Це показує, що досліджувані олігопероксиди, хоча і є термічно стійкими, однак здатні ефективно утворювати вільні радикали і ініціювати радикальну полімеризацію в достатньо широкому діапазоні температур в органічних розчинах.

1. Скорохода Т. В. Синтез та властивості нових телехелатних олігопероксидів – ініціаторів радикальної

полімеризації / Т. В. Скорохода, В. Р. Лобаз, О. С. Заіченко // Вісник Національного університету “Львівська політехніка”. “Хімія, технологія речовин та їх застосування”. – 2008. – № 609. – С. 352–355.
2. Вивчення кінетики термічного розкладу 1-ізопропіл-3(або 4)-[1-(трет-бутилперокси)-1-метил-етил]бензену в рідкій фазі / [Т. Скорохода, М. Рабик, Є. Івановський, Н. Мітіна та ін.] // Вісник Національного університету “Львівська політехніка”. “Хімія, технологія речовин та їх застосування”. – 2010. – № 667. – С. 157–160.
3. Эмануэль Н. М. Курс химической кинетики / Н. М. Эмануэль, Д. Г. Кнорре. – М.: Высшая школа, 1969. – 432 с.

ФИЗИКО-ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОКРАШЕННЫХ ПОЛИУРЕТАНОВЫХ ПЛЕНОК

М.С. Стратилат[1], В.И. Безродный[2], Л.Ф. Косянчук[1], А.М. Негрейко[2], Т.Т. Тодосийчук[1]

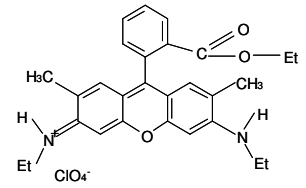
[1]Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины
Киев, Украина
[2]Институт физики НАН Украины
Киев, Украина

Окрашенные полимеры широко применяются в лазерной технике, гелиоэнергетике, оптоэлектронике. Особое внимание к оптически-прозрачным полимерам вызвано как легкостью введения и возможностью равномерного распределения в них красителей, так и их многообразием и доступностью.

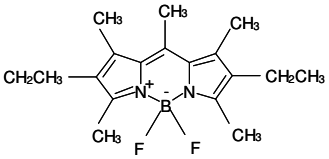
Одним из важнейших требований к окрашенным полимерным пленкам является стабильность красителей при их эксплуатации. Эффективность использования применяемых до сих пор полимеров снижалась вследствие разрушения молекул красителя.

Данное сообщение посвящено влиянию полиуретана на основе алифатического диизоцианата (АПУ) на физико-оптические свойства введенных в него красителей с целью использования их в качестве активного лазерного элемента. Для исследования были выбраны два красителя:

Родамин 6Ж



РМ 567



При исследовании фотостойкости красителей родамина 6Ж и пиррометенового 567 было показано, что этот параметр в алифатическом ПУ значительно выше, чем в хорошо изученном полиуретанакрилате (ПУА), где фотораспад красителей происходит достаточно быстро. Установлено, что падение вдвое оптической плотности родамина 6Ж в АПУ достигается при дозе облучения в 2,9 раза выше, чем того же красителя в ПУА, а красителя РМ567 – в 59,5 раз. Такой рост фотостойкости красителей в АПУ может быть обусловлен отсутствием радикалов в этом ПУ в отличие от ПУА-матрицы, которая получается радикальной полимеризацией.

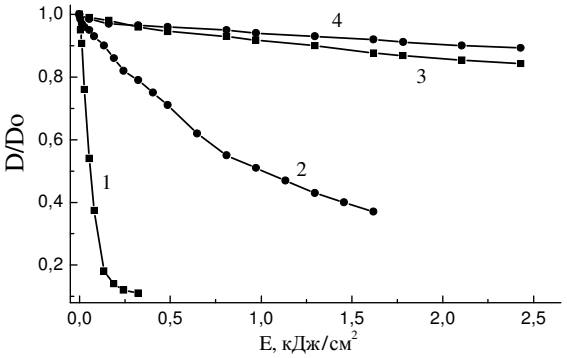


Рисунок 1. Зависимость изменения оптической плотности красителей родамин 6Ж (1,3) и пиррометен 567 (2,4) в полимерных матрицах ПУА (1,2) и АПУ (3,4) от энергии облучающего света лампой ДРК-120.

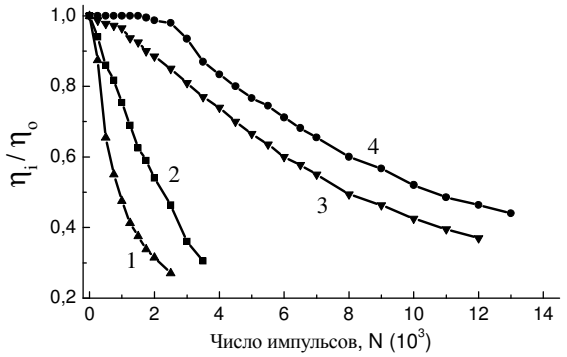


Рисунок 2. Ресурсные зависимости эффективности генерации, нормированные на начальную η_o, для родамин 6Ж (1,3 и пиррометен 567 (2,4) в ПУА (1,2) и АПУ (3,4) в зависимости от числа импульсов накачки.

Результаты исследования эффективности работы активного элемента на основе АПУ выше, что обусловлено отсутствием разложения красителей на стадии формирования АПУ в отличие от ПУА, где продукты разложения поглощают в области генерации.

Полученные данные позволяют сделать заключение о перспективности использования окрашенных полиуретановых пленок в лазерах на красителях.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ОЛИГОМЕРНЫХ АНИОНАКТИВНЫХ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ

А.В. Стрюцкий, Ю.В. Яковлев, М.А. Гуменная, Н.С. Клименко, В.В. Шевченко

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины
Харьковское шоссе, 48, 02160, Киев, Украина
strutsky@mail.ru

Разработаны методы синтеза протонных и апротонных олигомерных ионных жидкостей анионактивного типа различного химического строения и молекулярной архитектуры и исследованы их свойства. Химическое строение синтезированных соединений исследовано методами ИК- и ^1H ЯМР спектроскопии. Установлено, что проводимости полученных олигомерных ионных жидкостей определяются как природой противоионов, так и их концентрацией. Уровни проводимостей данных соединений составляет 10^{-5} См/см при 20°С и 10^{-3} См/см при 100°С.

Ионные жидкости (ИЖ) представляют собой органо-неорганические соли с температурой плавления ниже 100°С, характеризующиеся высокой химической и электрохимической стабильностью, низкой горючестью, низким давлением насыщенных паров и высокой ионной проводимостью (порядка 10^{-2} См/см при комнатной температуре) [1-3]. Однако использование таких электролитов в электрохимических устройствах ограничено вследствие возможности их утечки в процессе эксплуатации [1,3]. Решением данной проблемы является синтез полимерных ионных жидкостей (ПИЖ), сочетающих в себе свойства ИЖ с такими важными свойствами полимеров, как стеклообразное состояние (механическая стабильность) и лёгкость обработки [1]. При этом последние характеризуются низкой проводимостью (ниже 10^{-6} См/см) при комнатной температуре. Существует подход оптимизации свойств электролитов такого типа, заключающийся в сочетании ПИЖ с ИЖ, что позволяет регулировать их механическую стабильность, проводимость и ряд других физико-химических свойств [1,3]. Однако остается возможность утечки ИЖ со структуры такого электролита. Вместе с тем, в мировой литературе мало внимания уделено синтезу и свойствам олигомерных ионных жидкостей (ОИЖ), занимающих промежуточное положение между ИЖ и ПИЖ. Относительно высокая молекулярная масса ОИЖ обуславливает их высокую вязкость при сохранении приемлемого уровня их ионной проводимости, что делает их перспективными для использования в качестве электролитов.

В данной работе разработаны методы синтеза протонных и апротонных ОИЖ анионактивного типа и исследованы их свойства. При этом основным подходом при конструировании макромолекул ОИЖ было использование разных типов ионных групп, химической природы олигомерной цепи и ее молекулярной архитектуры.

Разработаны методы синтеза анионактивных протонных и апротонных ОИЖ линейного строения с олигооксиэтэленовыми фрагментами в своем составе (рис. 1). Следует отметить, что наличие оксиэтиленовых фрагментов в составе вышеуказанных соединений, способных выполнять функцию ионпроводящей среды, способствует повышению их уровня ионной проводимости. В качестве исходных соединений для синтеза линейных ОИЖ использованы продукты взаимодействия фталевого ангидрида или циклического ангидрида 2-сульфобензойной кислоты с олигооксиэтиленгликолем ММ 1000 (PEO-COOH и PEO-SO_3H соответственно).

Протонсодержащие ОИЖ [PEO-COO]$^-$[Hmim]$^+$ и [PEO-SO_3]$^-$[Hmim]$^+$ получены нейтрализацией синтезированных олигомерных кислот (PEO-COOH и PEO-SO_3H соответственно) 1-метилимидазолом. Также синтезированы апротонные ОИЖ [PEO-COO]$^-$[Mmim]$^+$ и [PEO-SO_3]$^-$[Mmim]$^+$ реакцией обмена калиевых солей олигомерных кислот PEO-COOH и PEO-SO_3H с продуктом взаимодействия метилиодида и N-метилимидазола (N,N'-диметилимидазолийиодидом).

Предложен метод синтеза полианиона разветвленной структуры, а именно гиперразветвленного сульфосодержащего полиэфира второй генерации HBP-SO_3H, в дальнейшем использованного для получения протонной ОИЖ (рис. 1). Синтез гиперрозветвленной сульфокислоты осуществляли реакцией полиэфирполиола Boltorn®H30 (содержит около 32 ОН групп) с циклическим ангидридом 2-сульфобензойной кислоты. Протонную ОИЖ [HBP-SO_3]$^-$[Hmim]$^+$ на основе данного соединения получали его обработкой 1-метилимидазолом.

Синтезированные ОИЖ охарактеризованы методами ИК- и ^1H ЯМР спектроскопии. В ИК спектрах всех полученных ОИЖ присутствуют полосы поглощения валентных колебаний С-Н связей имидазолиевого катиона при

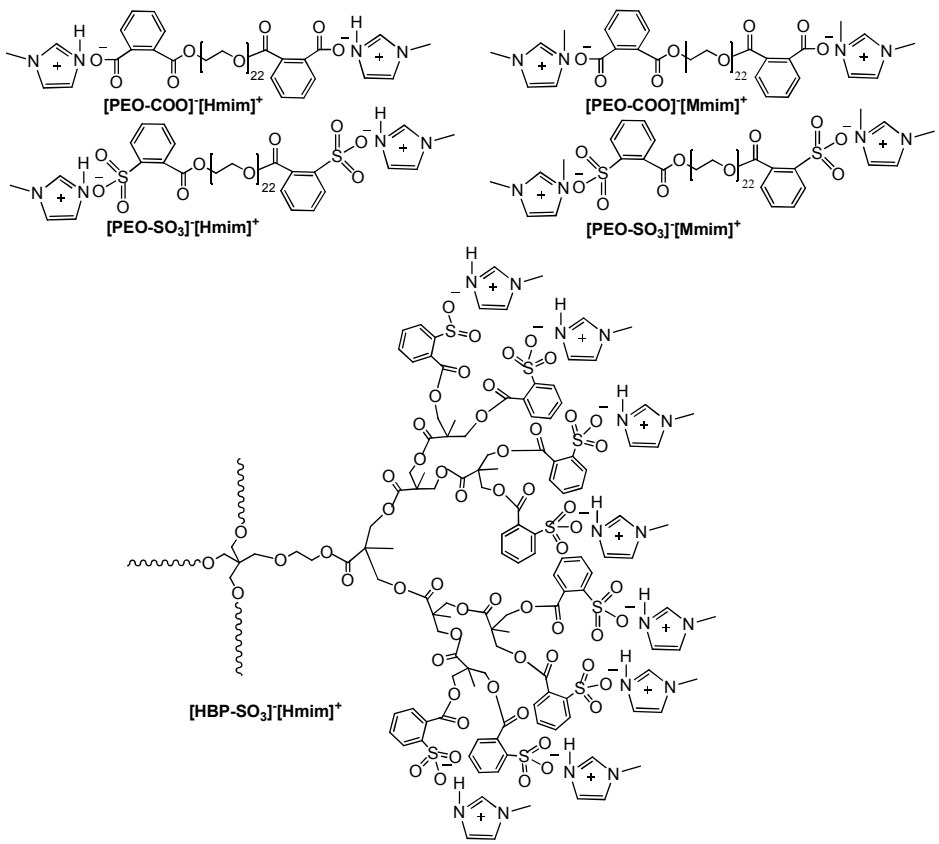
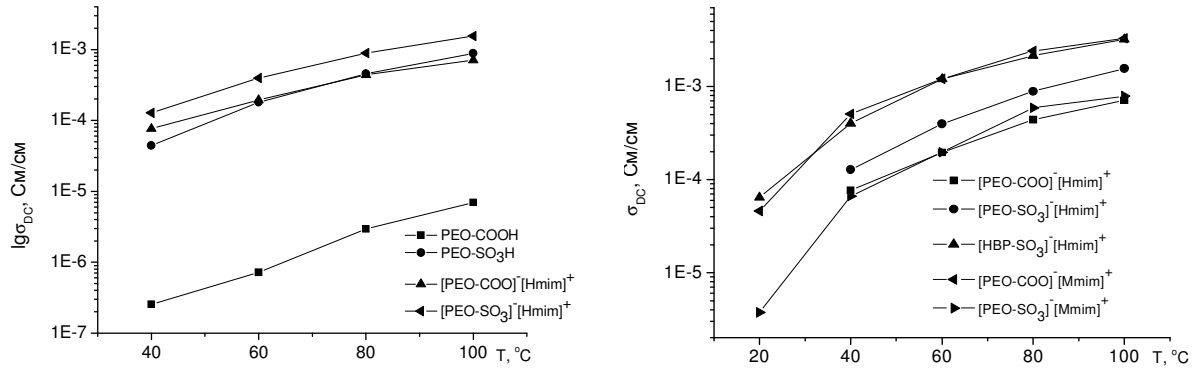


Рисунок 1. Химическое строение синтезированных ОИЖ.

3070-3090 см$^{-1}$ и 3140-3150 см$^{-1}$, а в спектрах протонных ОИЖ дополнительно присутствуют полосы поглощения валентных колебаний N^+-H связей в областях 1460-1600 см$^{-1}$ и 3000-3700 см$^{-1}$. В ^{1}H ЯМР спектрах всех соединений пристутствуют сигналы при 4,2-4,5 м.д., соответствующие протонам вышеупомянутого имидазолиевого катиона.

Ионная проводимость синтезированных соединений исследована методом диэлектрической релаксационной спектроскопии в температурном интервале (20-100)^{o}C в безводных условиях с использованием переменного тока в частотном диапазоне (0,1-100) кГц.

Согласно полученным результатам исследований проводимости синтезированных в данной работе ОИЖ повышаются с повышением температуры, что свидетельствует об их ионном характере [4] (рис.2). Ионный перенос в таких системах осуществляется как благодаря процессам ионного обмена между ионогенными группами, так и сегментальной подвижности олигоэфирных фрагментов [5-7]. Такой механизм ионной проводимости обеспечивает способность полученных систем к ионной проводимости при отсутствии влаги и исключает необходимость дополнительного введения в их состав других ионпроводящих сред.



а б

Рисунок 2. Температурные зависимости проводимостей ОИЖ.

Сравнения уровней проводимостей исходных телехелевых олигооксиэтиленовых кислот (PEO-COOH и PEO-SO_3H) с соответствующими протонными ОИЖ ([PEO-COO]$^-$[Hmim]$^+$ и [PEO-SO_3]$^-$[Hmim]$^+$) показало, что ОИЖ [PEO-COO]$^-$[Hmim]$^+$ характеризуется уровнем проводимости на 2-3 порядка выше, чем соответственная кислота PEO-COOH, а [PEO-SO_3]$^-$[Hmim]$^+$ имеет проводимость на 0,5 порядка выше, чем исходная сульфокислота PEO-SO_3H (рис.2). Следует также отметить, что карбоксилсодержащая ОИЖ имеет проводимость, сопоставимую (в 2,4 раза ниже) с таковой сульфосодержащей ОИЖ.

Апротонная линейная сульфосодержадая ОИЖ [PEO-SO_3]$^-$[Mmim]$^+$ характеризуется проводимостью в 2-4 раза ниже, чем ее протонный аналог [PEO-SO_3]$^-$[Hmim]$^+$, что связанно с большей подвижностью протона в сравнении с объемным имидазолом. Неожиданно высокий уровень проводимости показала апротонная ОИЖ [PEO-COO]$^-$[Mmim]$^+$ ($4{,}4\cdot10^{-5}$ См/см при 20^{o}C и $3{,}3\cdot10^{-3}$ См/см при 100 ^{o}C), что выше такового соответствующей протонной ОИЖ [PEO-COO]$^-$[Hmim]$^+$ и даже сульфосодержащей протонной линейной ОИЖ [PEO-SO_3]$^-$[Hmim]$^+$. Последнее может быть обусловлено с одной стороны пластифицирующим действием имидазолий-иона [Mmim]$^+$ в составе [PEO-COO]$^-$[Mmim]$^+$, а с другой стороны – большей склонностью к образованию ионных асоциатов в составе [PEO-COO]$^-$[Hmim]$^+$ и [PEO-SO_3]$^-$[Hmim]$^+$ вследствие сильных ионных взаимодействий.

Протонная гиперразветвленная ОИЖ [HBP-SO_3]$^-$[Hmim]$^+$ имеет большый уровень проводимости в сравнении с линейными протонными ОИЖ, что обусловлено высоким содержанием ионогенных групп в ее составе (концентрация ионогенных групп для данного соединения составляет 2,47 мэкв/г, 1,37 мэкв/г для [PEO-COO]$^-$[Hmim]$^+$ и 1,31 мэкв/г для [PEO-SO_3]$^-$[Hmim]$^+$). Следует также отметить, что температурная зависимость проводимости [HBP-SO_3]$^-$[Hmim]$^+$ практически идентична таковой [PEO-COO]$^-$[Mmim]$^+$.

Наивысшие уровни проводимостей, достигнутые для синтезированных ОИЖ, составляют 10^{-5} См/см при 20^{o}C и 10^{-3}См/см при (80-100)^{o}C, которые сопоставимы с уровнем проводимости апротонной катионактивной ОИЖ на основе ароматического гиперразветвленного полиэфирполиола с концевыми 1-метилимидазолий хлоридными и 1-метилимидазолий гексафторфосфатными концевыми группами [8] ((10^{-5}-10^{-4}) См/см при 30^{o}C и 10^{-3} См/см при 80^{o}C) и апротонной катионактивной ОИЖ α,ω-диимидазолий-олиго(оксиэтилен) бромида ((10^{-6}-10^{-4}) См/см при 20 ^{o}C и (10^{-4}-10^{-3}) См/см при 60 ^{o}C [5]).

1. Vincent C.A., Scrosati B. Modern Batteries, 2nd ed., Arnold, London, 1997.-230 p.
2. Parthasarathy A., Srinivasan S., Appleby A.J. // J.Electroanal.Chem.-1992.-Vol.339, P. 101-105.
3. Opekar F. // Electroanalysis.-1992.- Vol.4.- P. 133-138.
4. Kyritsis A., Pissis P., Grammatikakis J. Dielectric relaxation spectroscopy in poly(hydroxyethyl acrylates)/water hydrogels // J. Polymer Sci. B Polymer Phys. - 1995. - Vol.33, №12. - P. 1737-1750.
5. Ito K., Nishina N., Ohno H. Enhanced ion conduction in imidazolium-type molten salts // Electrochim. Acta. - 2000. - Vol.45, №8-9. - P. 1295-1298.
6. Ghosh B.D., Lott K.F., Ritchie J.E. Conductivity dependence of peg content in an anhydrous proton conducting sol-gel electrolyte // Chem. Mater. - 2005. - Vol.17, №3. - P. 661-669.
7. Ghosh B.D., Ritchie J.E. Effect of polymer structure on ion transport in an anhydrous proton conducting electrolyte // Chem. Mater. - 2010. - Vol.22, №4 - P. 1483-1491.
8. Chen C., Fang X. Synthesis and conductivity performance of hyperbranched polymer electrolytes with terminal ionic groups // J. Appl. Polymer. Sci. - 2010. - Vol.117, №6. - P. 3539-3544.

КОМПОЗИТНІ ГІДРОГЕЛІ З РЕГУЛЬОВАНИМИ СОРБЦІЙНО-ДЕСОРБЦІЙНИМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ

О.В. Суберляк, Ю.Я. Мельник, О.З. Галишин, В.Й. Скорохода

Національний університет "Львівська політехніка"
вул. С. Бандери, 12, м. Львів, 79013
suberlak@polynet.lviv.ua

Рідкоструктуровані кополімери (мет)акрилатів і функційно активних полімерів, зокрема полівінілпіролідону (ПВП), успішно застосовуються в медико-біологічних цілях, у т.ч. у вигляді плівок для лікування ран та опіків, мембран, як полімерні носії ліків. Ефективним способом модифікування властивостей таких полімерів є введення до їх складу наповнювачів на стадії полімеризації. Метод полімеризаційного наповнення дає можливість отримувати композиційні матеріали з рівномірним розподіленням наповнювача в полімерній матриці, що забезпечує відтворюваність властивостей композитів. Наявність навколо кожної частинки наповнювача полімерної оболонки, міцно пов'язаної з нею, може призвести до нових фізичних явищ в композиційних матеріалах. При цьому властивості композиційного матеріалу залежать як від властивостей наповнювача так і від вихідного полімеру.

Досліджено кінетичні закономірності полімеризації композицій 2-гідроксі-етилметакрилату (ГЕМА) і ПВП у присутності дрібнодисперсних органічних і неорганічних наповнювачів і визначений вплив основних чинників – складу мономер-полімерної композиції, природи та вмісту наповнювача, температури – на кінетику полімеризації, структуру та властивості кополімерів.

Як наповнювачі використовували гідроксіапатит $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ (діаметр частинок d=50…160мкм; ρ=3070 кг/м^3), цеоліт $Na_2O{\cdot}Al_2O_3{\cdot}2SiO_2{\cdot}1{,}9H_2O$ (d=2…10 мкм; ρ=2061 кг/м^3), аеросил SiO_2 марки Orisil-200 (питома поверхня – 201 м^2/г; ρ=43 кг/м^3), феромагнітний колоїд Fe_3O_4 (d=5…15нм) та пористий гранульний матеріал "Сферогель" на основі прищепленого кополімеру ГЕМА-ПВП (d=400…600 мкм), який використовується як полімерний носій для контрольованого вивільнення ліків.

Досліджено кінетику полімеризації композицій ГЕМА-ПВП у присутності цих наповнювачів, ініційовану калію персульфатом. Обчислені швидкості полімеризації, константи швидкостей, порядки реакції за основними реагентами, енергії активації. Найменша енергія активації виявлена для композицій, наповнювачем у яких був гранульний матеріал "Сферогель". Очевидно, у випадку цього наповнювача, окрім ініціювання полімеризації калію персульфатом і впливу активуючого матричного ефекту ПВП додатково відбувається поверхневе концентрування мономеру на спорідненій за складом до вихідної композиції поверхні гранульного наповнювача "Сферогель".

Із метою встановлення можливості цілеспрямованого регулювання структури та властивостей композиційних матеріалів досліджували вплив режимів синтезу, складу вихідної композиції на склад і структуру кінцевого кополімеру. У присутності наповнювачів різної природи досліджували параметри прищеплення та склад кополімерів композицій ГЕМА:ПВП у водному середовищі. Ефективність прищеплення розраховували як співвідношення кількості прищепленого ПВП у кополімері до загальної кількості ПВП у вихідній композиції. Ступінь прищеплення визначали як відношення кількості прищепленого ПВП до загальної маси кополімеру. Найбільша ефективність прищеплення спостерігається під час полімеризації у присутності аеросилу (f=85 %, P=17 %), найменша – у присутності "Сферогелю" (f=57 %, P=12 %). Невисока ступінь прищеплення у випадку "Сферогелю" є непрямим підтвердженням отриманих кінетичних залежностей, коли ріст макроланцюгів поліГЕМА переважає над прищепленням ГЕМА до ПВП з вихідної композиції.

Підібрані оптимальні наповнювачі і досліджені технологічні особливості формування композитних гідрогелевих плівок на основі рідкоструктурованих кополімерів ГЕМА-ПВП. Введення пористих дисперсних наповнювачів до складу гідрогелів дало змогу отримати плівки з підвищеними деформаційно-міцнісними характеристиками, які змінюються залежно від природи наповнювача в широких межах: напруження при прориві 0,7…1,25 МПа за відносного видовження – 70…150 %.

Результати досліджень сорбційно-десорбційних властивостей синтезованих композитних гідрогелів на основі кополімерів ГЕМА-ПВП підтвердили їх перспективність, зокрема для створення терапевтичних лікувальних плівок з контрольованим тривалим вивільненням ліків. Для досліджень нами використані композитні гідрогелеві плівки, наповнені гранульним матеріалом "Сферогель", який був попередньо насичений натрію диклофенаком. Цей препарат є ефективним

протизапальним засобом, однак має високі негативні побічні дії. Тому зменшення кількості разового введення препарату без зменшення його ефективної дії є актуальним. Сорбційна здатність "Сферогелю" щодо натрію диклофенаку складає $75 \cdot 10^{-3}$ г/г. Гранульні носії ліків "Сферогель" забезпечують ефективний контроль вивільнення з постійною швидкістю протягом перших 8…10 год.

Якщо ж такі гранули помістити в гідрогелеву плівку, то під час вивільнення спостерігається індукційний період до 1 год, коли ліки дифундують з гранул через плівку, але при цьому спостерігається стабільне тривале вивільнення в середовище дії протягом доби.

ВПЛИВ КРЕМНІЙВМІСНИХ СПОЛУК НА ЗАТВЕРДЖЕННЯ ЕПОКСИДІАНОВОЇ СМОЛИ ЕД-20

М.Г. Ткаліч, Л.А. Горбач, О.О. Бровко

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
Харківське шосе, 48, 02160, Київ, Україна
drscorpi@mail.ru

Епоксидні смоли завдяки їхній невисокій в'язкості, хорошим ізоляційним властивостям навіть при високих температурах, хімічному та термічному опору широко використовують як адгезиви, покриття та матриці в полімерних композитах. Проте в деяких випадках виникає потреба у зменшенні їх крихкості та підвищенні адгезії до субстратів з низькою поверхневою енергією. Тому до епоксидної складової вводили різну кількість кремнійвмісних сполук, які містили аміно- (3-(триетоксисиліл)-пропіламін) та епокси- ([3-(2,3-епоксипропокси)-пропіл]-триметоксисилан) групи.

Для з'ясування впливу цих сполук на процес затвердження епоксидіанової смоли ЕД-20 триетаноламіном було проведено кінетичні дослідження за допомогою інфрачервоного спектрофотометра з Фур'є перетворенням «Tenzor 37» (Bruker). Спектри отримували при кімнатній температурі в діапазоні між 600 та 4000 $см^{-1}$. При підрахунках використовували зміну відносної інтенсивності смуги епоксидного оксиранового кільця (930-893 $см^{-1}$), як смугу стандарту використовували коливання -СН-зв'язків бензольного кільця (1631-1566 $см^{-1}$).

Виявлено, що присутність аміно-груп (в аміно-вмісних зразках) діє як додатковий твердник для епоксидного полімеру і зумовлює швидшу конверсію епоксидних груп, а отже і зменшення часу полімеризації. Проте, присутність додаткових епокси-груп (в епокси-вмісних зразках) уповільнює конверсію епоксидних груп, що призводить до збільшення часу полімеризації.

Хоча при додаванні різної кількості кремнійвмісних сполук затвердження мало б проходити з різною швидкістю, однак виявлено, що введення кремнійвмісних сполук не впливає на загальний вигляд кінетичних кривих.

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF NUCLEUS-FLUORINATED AROMATIC POLYETHERS CONTAINING ISOMERIC FRAGMENTS, ALLYL- AND ACETYL GROUPS

I.M. Tkachenko, Ya.L. Kobzar, O.V. Shekera, V.V. Shevchenko

Institute of Macromolecular Chemistry of the NAS of Ukraine
48 Kharkivske shose, 02160 Kyiv, Ukraine
tkachenko_im@i.ua

Novel dibromomethylene-containing monomer with a hexafluorobenzene central unit was synthesized. Several new nucleus-fluorinated aromatic polyethers containing isomeric fragments, allyl or acetyl groups were prepared by interaction of synthesized monomer with different types of the hexafluorobenzene-containing bisphenols. The structure of the synthesized compounds was determined by FT-IR, ^{1}H NMR, AND ^{19}F NMR spectrometry techniques. The molecular weight, *mechanical*, and thermal properties of the *synthesized nucleus-fluorinated aromatic polyethers were studied.*

Nucleus-fluorinated aromatic polyethers (NFAPEs) shows various excellent properties such as thermal stability, high chemical resistance, low dielectric constant, friction coefficient, refractive index, optical loss, and moisture absorption [1]. NFAPEs are synthesized via the nucleophilic substitution of the phenol hydroxyl group on the fluorine atom of the perfluorinated aromatic nucleus in the presence of alkaline. Decafluorobiphenyl (DFB) is the most used monomer in the synthesis of NFAPEs; polycondensation of DFB with bisphenols of various structures yields a wide set of polymers [1]. However, practically no data is available on NFAPEs prepared via the direct polycondensation of hexafluorobenzene (HFB) with bisphenols. The separation of HFB nuclei by various functional groups and fragments, including reactive moieties, was found to be a fruitful approach to the synthesis of high-molecular mass NFAPEs through the reaction with various bisphenols [1].

We have developed synthesis of new monomers based on HFB, in particular hydroxyl-substituted phenyl ethers with a HFB central unit. The presence of two hydroxyl groups opens the possibility of using such compounds in macromolecular chemistry for the synthesis of a wide range of nucleus-fluorinated polymers, namely, NFAPEs. Previously we have reported on the first successful synthesis of NFAPEs having both HFB and DFB units in the backbone based on said compounds and DFB [2]. For further developing of this approach we have synthesized a novel fluorinated aminomethyl-, allyl-, acetyl-, and bromo-containing hydroxyl-substituted phenyl ethers with HFB central unit [3-5]. The presence of functional groups enables appearance of new properties and offers interesting opportunities for further preparation of functionalization polymers (creation of multifunctional polymer systems).

It should be noted that the strategy of synthesis NFAPEs based on HFB typically employs a combination of two monomer units: one is individual HFB or monomer with fragments of HFB and another one with hydroxyl groups (that is bisphenol). Whereas an approach, in which both monomers have fragments HFB is not developed. In this context, the most promising monomers are above-mentioned hydroxyl-containing building blocks such as bisphenols and dibromomethylene-containing building blocks as activated dihalo-monomers, which include HFB units separated from OH or CH_2Br groups with oxyphenylene fragments.

In this work, we report on methods of synthesis and functionalization by allyl or acetyl-groups of novel nucleus-fluorinated aromatic polyethers based on the polycondensation of the different hexafluorobenzene-containing monomers. The properties of synthesized polymers, such as solubility, molecular-weight characteristics, tensile property, and thermal properties were thoroughly investigated.

In order to prepare HFB-containing NFPAEs, a method for the synthesis of novel HFB-derivatives dibromomethylene-containing monomer **2** has been developed (Figure). This monomer has been prepared through bromination of fluorinated methyl-substituted phenyl ethers **1** with N-bromosuccinimide in the presence of benzoyl peroxide.

The chemical structure of the monomer **2** was confirmed by FT-IR, ^{1}H, and ^{19}F NMR spectroscopic methods.

Polycondensation of the synthesized monomer **2** with stoichiometric amounts of different HFB-containing bisphenols were carried out in the presence of excess potassium carbonate as base in dimethylacetamide (DMAc) by analogy to conventional polyether synthesis as shown in Fig. In that way isomeric NFAPE-1 – NFAPE-3 and functionalized NFAPE-4 with allyl fragments and NFAPE-5 with acetyl fragments were obtained.

All spectroscopic data from FT-IR, ^{1}H, and ^{19}F NMR spectroscopy support the structures of the NFAPE-1 – NFAPE-5. Thus, the absence of an intense broad band due to OH groups of initial bisphenols from the IR spectra of the obtained polymers in the range of 3600–3100 cm^{-1} indicates that these groups entered into the polycondensation

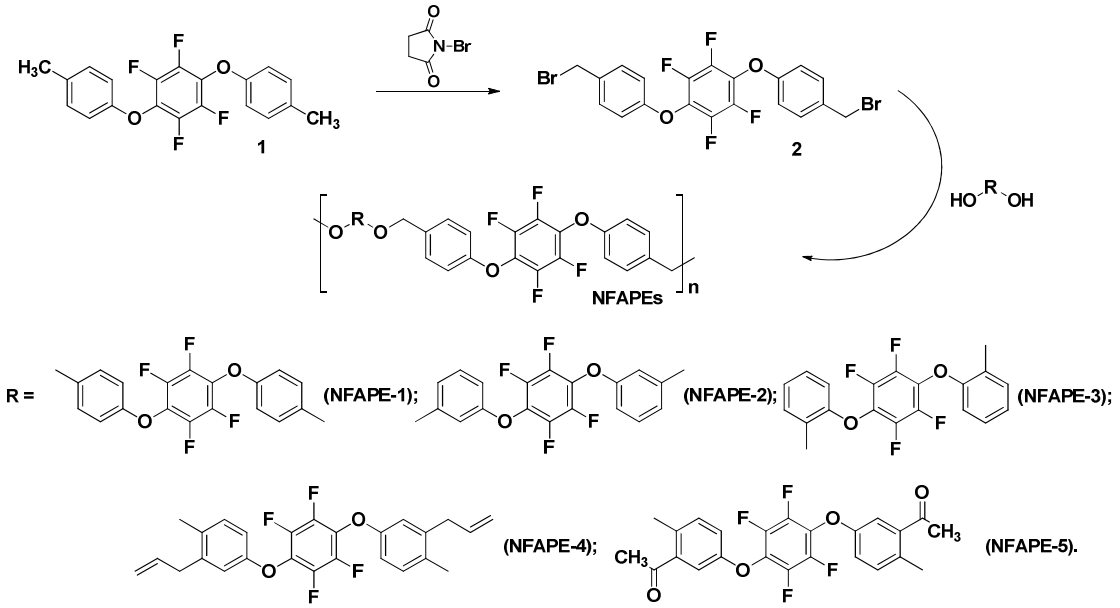


Figure. Synthesis of monomer **2** and polymers NFAPE-1 – NFAPE-5.

Table

Properties of the NFAPE-1 – NFAPE-5

Polymers	Yield, %	[η], dL/g	M_n	M_w/M_n	TS, MPa	E, %	T_g, °C	$T_{5\%}$, °C
NFAPE-1	95	0.46	[a]	[a]	[b]	[b]	110	345
NFAPE-2	90	0.69	13900	2.3	45	6	93	330
NFAPE-3	80	0.1	1700	2.6	[b]	[b]	65	310
NFAPE-4	90	0.19	12000	2.1	37	6	75	350
NFAPE-5	85	0.5	11000	2.6	35	3	116	320

[a] Polymer is insoluble in tetrahydrofurane used for GPC;
[b] brittle films.
[η] – the inherent viscosity; M_n – number-average molecular weight; M_w/M_n – polydispersity index; TS – tensile strength; E – elongation at break; T_g – the glass transition temperatures; $T_{5\%}$ - the temperature at which a 5% weight loss occurred.

reaction. ^{1}H NMR spectra of the synthesized polymers also do not show any signals corresponding to the terminal -OH groups. ^{19}F NMR-spectra of isomeric polymers NFAPE-1 – NFAPE-3 have an intensive chemical shift corresponding to the fluorine signals from the HFB fragments in the monomers **2** and from the isomeric bisphenols. As a result of the incorporation of allyl- and acetyl-fragments to the polymers NFAPE-4 and NFAPE-5 respectively, their ^{19}F NMR spectra shows two different signals of equal intensity, located next to each other, corresponding to the HFB units of the initial monomers.

The synthesized polymers are freely soluble in dimethylformamide, dimethyl sulfoxide and DMAc. With the exception of NFAPE-1, these polymers also soluble in $CHCl_3$ and tetrahydrofuran, and this allows their average molecular weight to be estimated by gel permeation chromatography (GPC) relative to polystyrene standards. Inherent viscosity and molecular weight data of polymers are reported in Table.

The inherent viscosity and molecular weight of NFAPE-3 is lower than others of NFAPEs due to the initial bisphenol for its preparing have OH groups in ortho-position. Despite the high value of the inherent viscosity NFAPE-1, the polymer NFAPE-1 forms brittle films from solvent such as dimethylformamide. At the same times the polymers NFAPE-2, NFAPE-4, and NPAFE-5 have a good the film-forming ability. The films of these polymers possess tensile strength of 35 – 37 MPa and elongations at break of 3 – 6 % (see Table).

The thermal properties of the resulting NFAPEs, which were investigated by differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetric analysis (TGA) methods, are listed in Table. The data in Table represent that T_g values of these NFAPEs ranged from 65 to 116 °C, which depend on the chemical structure of the aromatic bisphenols used. No melting endotherm peak was found from DSC curves. Thus DSC measurements revealed the amorphous nature of the NFAPEs. Among all the NFAPEs synthesized, polymer NFAPE-5 showed highest T_g of 116 °C due to the presence of acetyl groups and the ability to form hydrogen bonds. Polymer NFAPE-1 had also the high T_g value (table), which can be attributed to the rigid nonfunctionalized p-phenoxy units in the polymer backbone. On the contrary, polyethers NFAPE-2, NFAPE-3, and NFAPE-4 showed lower T_g values due to the relative flexible polymer chain.

As shown in Table, the temperature of 5% weight loss of the resulting polyethers in an air atmosphere, measured by TGA, ranged from 310 to 350°C.

We have studied and developed synthetic routes for several new nucleus-fluorinated aromatic polyethers containing isomeric fragments, allyl or acetyl groups. Optimal conditions for its preparation were found and described. The presence of nonfluorinated nuclei and functional groups offers interesting opportunities for further functionalization of such polymers (creation of multifunctional polymer systems).

1. V.V. Shevchenko, I.M. Tkachenko, O.V. Shekera, Polym. Sci. Ser. B. 52 (2010) 408-430.
2. V.V. Shevchenko, I.M. Tkachenko, Yu.P. Gomza, V.N. Bliznyuk, O.V. Shekera, Polimernyj zhurnal 32 (2010) 243-250.
3. V.V. Shevchenko, I.M. Tkachenko, O.V. Shekera, Polimernyj zhurnal 32 (2010) 355-361.
4. I. Tkachenko, O. Shekera, V. Bliznyuk, V. Shevchenko, J. Fluor. Chem. 149 (2013) 36-41.
5. I. Tkachenko, O. Shekera, V. Shevchenko, Polym. Sci. Ser. B. 55 (2013) 336-343.

СИНТЕЗ И ГАЗОТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА ФТОРИРОВАННЫХ В ЯДРО ПОЛИАРИЛОВЫХ ЭФИРОВ

И.М. Ткаченко[1], Н.А. Белов[2], П.В. Вакулюк[3], О.В. Шекера[1], Ю.П. Ямпольский[2], В.В. Шевченко[1]

[1]Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины
Харьковское шоссе, 48, 02160, Киев, Украина
tkachenko_im@i.ua
[2]Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН
Ленинский проспект, 29, 119991 Москва, Россия
[3]Национальный университет «Киево-Могилянская академия»
ул. Сковороды, 2, 04655, Киев, Украина

Взаимодействием декафторбифенила с 1,4-бис(3-гидроксифенокси)тетрафторбензолом (ФПАЭ-1) и резорцином (ФПАЭ-2) синтезировано ряд фторированных в ядро полиариловых эфиров. С целью улучшения пленкообразующих свойств ФПАЭ-2, разработан способ его синтеза с применением 4,4'-бис(3-гидроксифенокси)октафторбифенила как бисфенола вместо резорцина. Определены коэффициенты проницаемости газов He, H_2, O_2, N_2, CO_2 и CH_4 в синтезированных полимерах. Показано, что полимер ФПАЭ-2 в 1.5-2 раза более проницаем по всем газам, чем образец ФПАЭ-1, вследствие повышенной жесткости полимерной цепи ФПАЭ-2.

Перфторированные и частично фторсодержащие полимеры обладают уникальным сочетанием физико-химических свойств, благодаря чему находят широкое применение в различных отраслях промышленности, медицине и т.д. [1, 2]. Такие полимеры характеризуются также интересными мембранными свойствами, а именно повышенными селективностями разделения смесей газов, содержащих водород и углеводороды [3]. Например, для пар газов He/CH_4 и N_2/CH_4 точки, отвечающие перфторированным полимерам, формируют верхнюю границу диаграммы Рейтлингера-Робсона. Важным технологическим преимуществом перфторированных и фторсодержащих полимеров является также их слабая склонность к пластификации в парах различных растворителей и газов вследствие пониженной растворимости последних. Тем самым мембраны на основе таких полимеров характеризуются стабильными разделительными параметрами при широком варьировании составов разделяемых компонентов смеси. Последний факт может играть существенную роль при выборе полимерных материалов для газо- и пароразделительных процессов. Однако круг перфторированных и фторсодержащих полимеров достаточно ограничен и, поэтому весьма актуальной задачей является синтез их новых представителей на основе различных фторированных мономеров.

Среди таких полимеров интерес вызывают таковые, сочетающие в своем составе перфтрированные и не содержащие фтора фрагменты различного строения. Данное сочетание позволяет объединить уникальную химическую стойкость перфторированных полимеров с возможностью их дальнейшей функционализации с направленным изменением их структуры и свойств, в том числе и транспортных.

Цель работы – синтез фторированных в ядро полиариловых эфиров (ФПАЭ), содержащих в своем составе перфторированные и нефторированные в ядро фрагменты, и изучение их коэффициентов проницаемости для различных газов.

Ранее, в работе [4] нами был получен ФПАЭ с ароматическими перфторированными моно- и бифениленовыми ядрами, разделенными нефторированными ароматическими дифеноксильными фрагментами. Такой полимер (ФПАЭ-1) синтезировали взаимодействием бисфенола 1, полученного на основе гексафторбензола и резорцина, с декафторбифенилом (ДФБ) (рис. 1).



Рисунок 1. Схема синтеза ФПАЭ-1 на основе 1,4-бис(3-гидроксифенокси)тетрафторбензола и ДФБ.

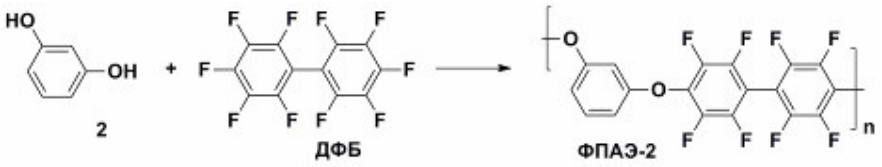


Рисунок 2. Схема синтеза ФПАЭ-2 на основе резорцина и ДФБ.

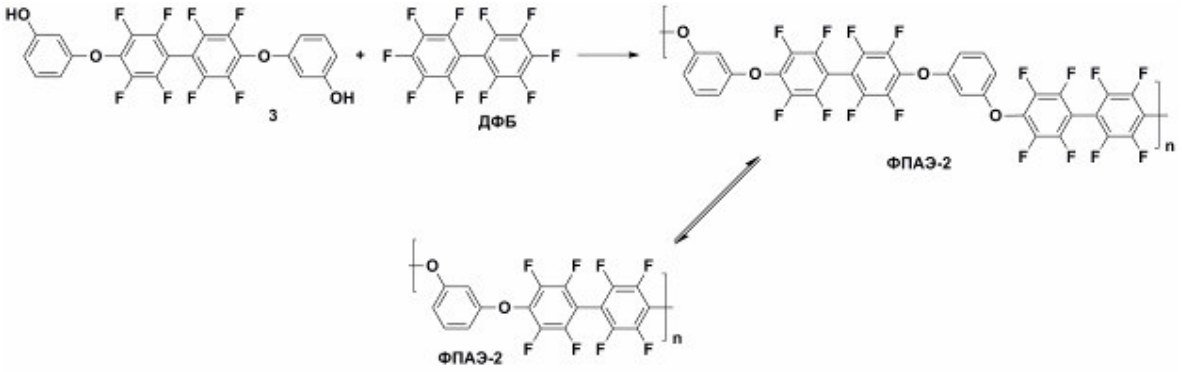


Рисунок 3. Схема синтеза ФПАЭ-2 на основе 4,4'-бис(3-гидроксифенокси)октафторбифенила и ДФБ.

ФПАЭ-1, в отличие от аналогичных изомерных ФПАЭ, характеризовался лучшей термостабильностью и пленкообразующими свойствами [4]. Поэтому, именно ФПАЭ-1, был выбран в качестве объекта для изучения его газотранспортных свойств. В тоже время в элементарном звене ФПАЭ-1 содержится четыре гибких эфирных связи. Известно, что, как правило, с увеличением жесткости цепи проницаемость полимеров должна возрастать [5]. Поэтому с целью увеличения жесткости полимерной цепи ФПАЭ, нами был синтезирован ФПАЭ-2 на основе резорцина (2) и ДФБ (рис. 2). Однако такой полимер характеризовался слабыми пленкообразующими свойствами, что не дало возможности изучить его газоразделительные свойства.

Поэтому для получения ФПАЭ-2 с необходимыми пленкообразующими свойствами нами в качестве исходного бисфенола, вместо резорцина, был выбран мономер 3, полученный в работе [6] на основе ДФБ и резорцина (рис. 3). Такой подход, связанный с изменением строения исходного бисфенола, позволил получить ФПАЭ-2 с хорошими пленкообразующими свойствами.

Полимер ФПАЭ-2 был получен впервые, его структура была доказана методами ИК, ^{1}H ЯМР и ^{19}F ЯМР спектроскопии.

Для измерения коэффициентов проницаемости (P) газов He, H_2, O_2, N_2, CO_2 и CH_4 в синтезированных полимерах ФПАЭ-1 и ФПАЭ-2 был использован прибор MKS Baratron. Эксперименты проводились при температуре 22±2 °C. Давление над мембраной варьировали в интервале 760–2300 мм.рт.ст., в то время как давление под мембраной превосходило 5 мм.рт.ст. Толщина полимерных пленок, полученных методом полива из 3%-ных растворов в ТГФ на целлофановую подложку с последующим испарением растворителя при разной температуре, составляла 20–30 мкм. Каждая точка являлась средним из трех параллельных измерений. Таким образом, были получены две пленки ФПАЭ-1: пленка ФПАЭ-1а была термически обработана при температуре 70 °C, пленка ФПАЭ-1б при 120°C; а также пленка ФПАЭ-2, термически обработанная при температуре 160 °C для полного удаления следов растворителя (диметилацетамид) в котором был получен ФПАЭ-2.

Коэффициенты проницаемости газов в мембранах синтезированных ФПАЭ представлены в таблице. Как видно, полимер ФПАЭ-2 в 1.5-2 раза более проницаем по всем газам, чем два образца ФПАЭ-1. Другими словами, как и ожидалось, увеличение жесткости макромолекулярной цепи за счет уменьшения 4-х кислородных развязок в элементарном звене ФПАЭ-1 на две таковые в ФПАЭ-2, позволяет увеличить проницаемость газов в полимере.

Таблица

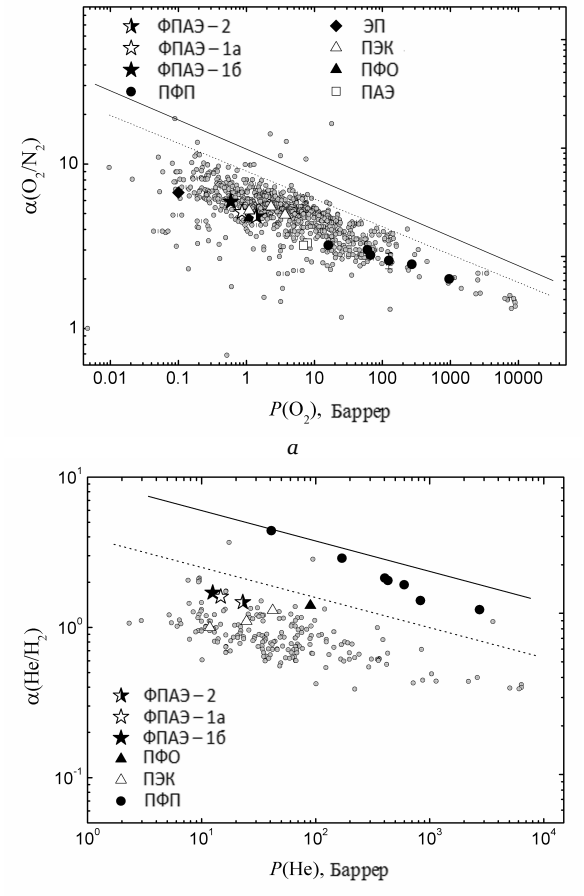
Коэффициенты проницаемости газов в изученных полимерах ФПАЭ-1 и ФПАЭ-2

Пенетрант	P (Баррер)		
	FPAE-1a	FPAE-1б	FPAE-2
He	14.7±0.1	12.5±0.1	23±1.5
H_2	9.3±0.1	7.5±0.1	15.6±0.3
O_2	0.86±0.02	0.59±0.02	1.40±0.03
N_2	0.17±0.01	0.10±0.01	0.29±0.02
CO_2	3.21±0.05	1.80±0.05	5.7±0.1
CH_4	0.11±0.01	0.049±0.004	0.23±0.03

Следует отметить, увеличение температуры термической обработки ухудшает проницаемые свойства изученных в работе газов в полимере ФПАЭ-1 (ср. ФПАЭ-1а и ФПАЭ-2а в табл.).

Учитывая то, что пленка полимера ФПАЭ-2 была обработана при самой высокой температуре (160°С), уменьшение его температуры отжига, должно еще более увеличить проницаемость ФПАЭ-2 по изученным газам.

Для сравнения полученных газотранспортных параметров синтезированных ФПАЭ с другими полимерами (полиэфиры, полиэпоксиды, перфторированные полимеры и др.) были использованы диаграммы Рейтлингера-Робсона (рис. 4).



а

б

Рисунок 4. Диаграммы Рейтлингера-Робсона O_2/N_2 (*а*) и He/H_2 (*b*) для полимеров ФПАЭ-1а, ФПАЭ-1б, ФПАЭ-2 и других полимеров: ПФП – перфторированные полимеры (аморфные тефлоны AF1600 и AF2400, Hyflon AD80, Cytop, гомо- и сополимеры гексафторпропилена); ЭП – эпоксиполимеры на основе эпихлоргидрина и бисфенола А; ПЭК – полиэфиркетоны; ПФО – полифениленоксид; ПАЭ – полиариловые эфиры на основе бисфенола AF. Точечная и сплошная линии – верхние границы дисграммы 1991-ого и 2008-ого годов.

На диаграмме O_2/N_2 (рис. 4а) точки для всех синтезированных в работе полимеров находятся в общем облаке точек, также как и данные для других полиэфиров и перфторированных полимеров. Однако, в ряду полимеров ФПАЭ-2, ФПАЭ-1б, ФПАЭ-1а наблюдается компенсационный эффект, связанный с возрастанием селективности пары O_2/N_2 при уменьшении коэффициента проницаемости O_2. Такие же закономерности наблюдаются и для пары газов He/H_2 (рис. 4б), а также для пары газов CO_2/CH_4. Причем, точки для синтезированных в работе ФПАЭ находятся вблизи верхней границы диаграммы.

Таким образом, синтезировано ряд фторированных в ядро полиариловых эфиров путем взаимодействия декафторбифенила с 1,4-бис(3-гидроксифенокси)тетрафторбензолом и резорцином соответственно. Для получения полимера на основе декафторбифенила и резорцина, с целью улучшения его пленкообразующих свойств, предложен синтетический путь с применением в качестве исходного бисфенола - 4,4'-бис(3-гидроксифенокси)октафторбифенила вместо резорцина. Определены коэффициенты проницаемости (*P*) газов He, H_2, O_2, N_2, CO_2 и CH_4 для указанных полимеров. Установлено, что в полученных в работе полимерах, увеличение жесткости полимерной цепи приводит к повышению проницаемости по всем газам. Присутствие в синтезированных полимерах нефторированных фениленовых фрагментов открывает возможности их дальнейшей функционализации и регулирования газотранспортных свойств.

1. Л. Уолл. Фторполимеры / Пер. с англ. под ред. И.Л. Кнунянца, В.А. Пономаренко. М.: Мир, 1975.
2. V.V. Shevchenko, I.M. Tkachenko, O.V. Shekera, Polym. Sci. Ser. B. 52 (2010) 408-430.
3. N.A. Belov, A.A. Zharov, A.V. Shashkin, M.Q. Shaikh, K. Raetzke, Yu.P. Yampolskii, J. Membr. Sci. 383 (2011) 70– 77
4. В.В. Шевченко, И.М. Ткаченко, Ю.П. Гомза, В.Н. Близнюк, О.В. Шекера, Полимерн. Журн. 32 (2010) 243-250.
5. C.E. Rogers. Chapter "Permeation of gases and vapors in polymers". In book "Polymer permeability", ed. by J. Comyn, Chapmann&Hall, London, 1994.
6. Т.М. Каменева, Б.Ф. Маличенко, Е.В. Шелудько, В.К. Погорелый, А.И. Шерстюк, А.Б. Роженко, Журн. Орг. Хим. 25 (1989) 576-582.

(БИО)ДЕГРАДАЦИЯ (ПОЛИ)САХАРИДСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИУРЕТАНОВЫХ ИОНОМЕРОВ

Т.В. Травинская, Е.А. Мищук, Л.П. Робота, Ю.В. Савельев

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

Введением природных соединений (моно-(ди-)сахаридов и полисахарида) в основную цепь иономерного полиуретана получены полимерные материалы с повышенной способностью к (био)деградации в условиях окружающей среды. Потеря массы образцами при их выдержке в грунте значительно превышает фактическое содержание природных компонентов. Показано, что образцы, в составе которых одновременно присутствуют фрагменты моно-(ди-)сахарида и полисахарида демонстрируют наивысший показатель численности адгезированных клеток микроорганизмов и потери массы при инкубировании в грунт и являются полностью биодеградабельными.

Создание экологически безопасных полимерных материалов и технологий – одно из приоритетных направлений полимерной химии, обусловленное поиском новых альтернативных видов сырья и разработкой безопасных способов утилизации накопленных полимерных отходов. Совмещение низкой токсичности со способностью деградировать по окончании срока эксплуатации под влиянием факторов окружающей среды – основные требования, предъявляемые к таким материалам. Одним из основных направлений развития работ в этой области является придание или повышение способности к (био)деградации синтетическим полимерам путем их совмещения с природными соединениями. В большинстве случаев в полученных механическим совмещением компонентов композициях разложению подвергается лишь природный компонент, что чаще всего является следствием отсутствия взаимодействия между компонентами системы. Очевидно, что введение природных соединений именно в состав цепи полимера должно способствовать повышению способности к (био)разложению. В связи с этим в данной работе исследовано влияние кислой и щелочной сред, УФ-излучения и повышенной температуры на свойства и деградацию синтезированных моно/ди-, полисахарид содержащих иономерных полиуретанов (ИПУ), а также их способность к биодеградации под влиянием микроорганизмов.

Ранее показано, что введение в состав синтетических полимеров фрагментов природных соединений (крахмала (Кр), глюкозы (Гл), лактозы (Лз)) приводит к получению принципиально новых материалов с новым комплексом свойств. В первую очередь это отражается на физико-механических показателях и гидрофильности пленок [1, 2]. Структура подобных соединений претерпевает существенные изменения [3, 4], что неизбежно должно находить отражение в способности полученных полимеров подвергаться (био)деградации.

Результаты кислотного и щелочного гидролиза свидетельствуют о высокой степени подверженности углеводсодержащих ИПУ (У-ИПУ) гидролитической деструкции, определяющими факторами которой являются количество и природа углеводного компонента (Табл. 1). Повышение содержания углевода приводит к увеличению потери массы, а при сравнении значений для Гл-ИПУ и Лз-ИПУ потеря массы образцом 15Гл%-ИПУ в щелочной среде составляет 44,42 %, в то время как образцы (5–15%)Лз-ИПУ подвергаются полной деструкции, благодаря наличию в цепи ß-гликозидной связи, легко подвергающейся щелочному гидролизу. Введение Кр в состав цепи У-ИПУ приводит к полной деструкции образцов в результате щелочного гидролиза (табл. 2), значения же потери массы при кислотном гидролизе в 3,5–6 раз превышают соответствующие значения для У-ИПУ.

Таблица 1

Потеря массы образцами У-ИПУ при кислотном и щелочном гидролизе.

Потеря массы, %	Гл-ИПУ				Лз-ИПУ			
	% мол Гл				% мол Лз			
	1,5	5	10	15	1,5	5	10	15
HCl	0,69	0,91	1,11	1,67	0,67	0,80	1,10	1,80
KOH	33,81	34,92	37,36	44,42	35,01	полная дестр-я	полная дестр-я	полная дестр-я

Таблица 2

Результаты кислотного и щелочного гидролиза образцов У-ИПУ/Кр

Потеря массы, %	Гл-ИПУ/1,5%Кр	Гл-ИПУ/5%Кр	Лз-ИПУ/1,5%Кр	Лз-ИПУ/5%Кр
HCl	4,02	4,98	5,03	6,15
KOH	***	***	***	***

*** – полная деструкция образца

Исследования влияния УФ-излучения и повышенной температуры на У-ИПУ и У-ИПУ/Кр показали, что длительное воздействие как УФ-излучения, так и повышенной температуры вызывает протекание деструкционных процессов – разрушение системы физических и химических связей, что проявляется в изменении окраски пленочного материала и ухудшении его физико-механических свойств. Действие УФ-излучения на У-ИПУ и У-ИПУ/Кр приводит к полной потере прочностных свойств и первоначального вида. По истечении 300 часов экспозиции происходит падение физико-механических показателей вплоть до нулевого значения, причем характер изменения и прочности и относительно удлинения одинаков. При воздействие повышенной температуры (даже по истечении 300 ч опыта) образцы У-ИПУ и У-ИПУ/Кр сохраняют свой первоначальный вид, т.е. являются термопластичными полимерами, что можно объяснить повышенной термической стабильностью за счет разветвленной структуры этих полимеров.

Проведенные ИК-исследования подтверждают произошедшие значительные структурные изменения в полимерах под действием тепла и УФ-излучения (см. рисунок): исчезновение полос поглощения NH мочевинной группы 1627 (для 15%Лз-ИПУ; для 15%Лз-ИПУ/1,5%Кр она отсутствует) и связи CON и C=O 1577 $см^{-1}$, повышение интенсивности поглощения связи C=O свободных от водородного связывания уретановых групп 1720 $см^{-1}$, появления плеча 1020 и 1030 $см^{-1}$, ответственного за колебание свободных от водородных связей COH Кр, что свидетельствует о деструкции уретановых и мочевинных групп, а также водородных связей, образованных ими с OH-группами Кр, а также разрушение β-гликозидной связи, что на ИК-спектре отражается в практически полном исчезновении полосы поглощения связи COC в Лз.

Способность У-ИПУ и У-ИПУ/Кр к биоразложению подтверждается достаточно высокими показателями адгезии *B.sub*., причем показатели для Гл-ИПУ несколько выше по сравнению с Лз-ИПУ, что можно объяснить избирательностью процесса адгезии, т.к. использованный штамм МО способен усваивать Гл лучше чем Лз. Введение Кр в структуру У-ИПУ приводит к повышению численности адгезированных МО к их поверхности на порядок.

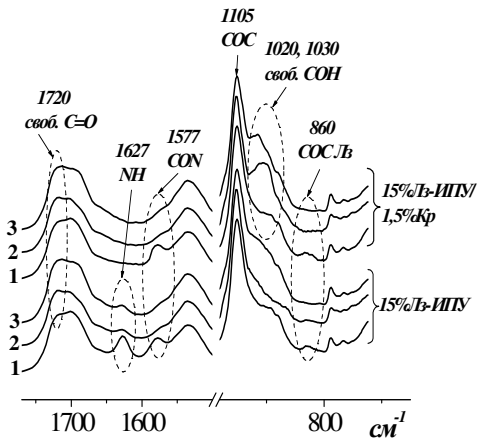


Рисунок. ИК-спектры пленок 15%Лз-ИПУ и 15%Лз-ИПУ/1,5%Кр: 1 – исходный, 2- после УФ - облучения, 3- после действия повышенной температуры.

Потеря массы образцами при инкубировании в грунт превышает суммарное содержание природных компонентов (моно-(ди-)сахарида и полисахарида) уже через 3 мес опыта, а по истечение 6 мес происходит фрагментация Кр-содержащих образцов. Следует отметить, что по истечении 6 мес для образца потеря массы Гл-ИПУ и Гл-ИПУ/Кр превышает содержание природных компонентов в 2,8 – 8,4 раза, Лз-ИПУ и Лз-ИПУ/Кр – в 2,7 – 4,5 раз, что подтверждает способность полученных полимерных материалов к биоразложению, «спусковым крючком» к которому является наличие в их составе природных компонентов. Окрашенность образцов свидетельствует о значительном поражении их поверхности метаболитами (органическими кислотами) почвенных МО, использующих инкубированные образцы в качестве источника питания, что подтверждается понижением уровня pH грунта после проведения опыта.

ИК-спектры выдержанных в грунте образцов показали понижение полосы поглощения эфирной связи COC 1105 $см^{-1}$, что не наблюдалось ни для одного из вышеперечисленных образцов. Следовательно, в случае У-ИПУ/Кр возможно протекание не только частичной, но и полной биодеструкции.

При сравнительном анализе полученных результатов исследования процессов деструкции в модельных средах установлено, что в наибольшей степени биоразложению подвержены У-ИПУ/Кр – полимеры, содержащие в своем составе одновременно фрагменты моно-(ди-) и полисахарида, о чем свидетельствуют данные микробиологических исследований. Однако, в то же время, они в меньшей степени в сравнении с ИПУ/Кр и У-ИПУ подвержены деструкции под действием абиотических факторов: действии УФ-излучения и повышенной температуры. Таким образом, показана возможность создания новых полимерных материалов, стойких при эксплуатации и способных к деградации в условиях окружающей среды путем изменения компонентного состава и способа получения.

1. Получение и свойства (био)разлагаемых материалов на основе иономерного полиуретана и полисахарида / Т.В. Травинская, Е.А. Мищук, Л.Н. Перепелицына, Ю.В. Савельев // Полімерний журнал. – 2010. – Т. 32, № 1. – С. 66–74.
2. Углеводсодержащие иономерные полиуретаны: получение и свойства / Т.В. Травинская, Е.А. Мищук, Л.П. Робота, Ю.В. Савельев // Полімерний журнал. – 2010. – Т. 32, № 4. – С. 362–366.
3. Структура крахмалсодержащих иономерных полиуретанов / Савельев Ю.В., Мищук Е.А., Травинская Т.В., Бабкина Н.В., Штомпель В.И., Усенко А.А. // Український хімічний журнал. – 2011. № 6, С. 168 – 175.
4. Структурна організація полімерних систем на основі синтетичного і природного полімерів / В.І. Штомпель, О.А. Мищук, Т.В. Травінська, Ю.В.Савельєв // Вісник Київського національного університету технологій та дизайну. – 2010. – № 4. – С. 148–154.

ПЛІВКОВІ МАТЕРІАЛИ З ВЛАСТИВОСТЯМИ ГІДРОГЕЛІВ НА ОСНОВІ КОПОЛІМЕРІВ N–ВІНІЛПІРОЛІДОНУ

Т.Г. Тюріна[1], В.В. Зайцева[1], В.В. Бурховецький[2]

[1]Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка НАН України
вул. Р. Люксембург,70, 83114, Донецьк, Україна
t_tiurina@mail.ru
[2]Донецкий фізико-технічний інститут ім. А.А. Галкіна НАН України
вул. Р. Люксембург,72, 83114, Донецьк, Україна

Отримані плівкові матеріали на основі полі(N-вінілпіролідону) та ПВС, кополімерів N-вінілпіролідону (ВП) з малеїновим ангідридом (МА) або з метилметакрилатом, в тому числі з вмістом лікарських препаратів (фурациліну, новокаїну, йоду), придатні для застосування в медичних цілях. Для отриманих зразків плівок з товщиною 0.03-0.15 мм знайдено масову частку гелю, ступінь набрякання і рівноважний вміст води (водопоглинання). Показано можливість отримання плівок на основі кополімеру ВП з МА та ПВС з часткою гелю в кінцевому продукті від 54 до 97% та ступенем набрякання від 490 до 200 %.

Останнім часом гідрофільні полімерні гелі (гідрогелі) привертають увагу дослідників завдяки своїм унікальним властивостям, які роблять перспективним їх застосування в області медицини, наприклад, в якості перев'язок для ран, контактних лінз або систем доставки лікарських препаратів [1, 2]. Включення в структуру гідрогелів азотовмісних гетероциклічних фрагментів приводить до підвищення абсорбційної здатності до водних розчинів електролітів [3]. Тому полі(N-вінілпіролідон) (ПВП) і його кополімери, які проявляють значні ступені набухання у водному розчині завдяки їх гідрофільньним функціональним групам, а також відносяться до біологічно сумісних матеріалів, дуже часто використовують у якості основи гідрогелів для медицини [1-5].

Плівкові матеріали на основі (ко)полімерів N-вінілпіролідону (ВП), придатні для застосування в медичних цілях, ми отримували за декількома методиками. По-перше, проводили зшивку ПВС (ММ 72000, AppliChem GmbH, Germany) та ПВП (ММ 50000) або кополімера ВП з МА (КПЛ 1, [ВП]:[МА] = 1:1, ММ ~ 35000) у водному розчині в присутності персульфату амонію, подібно [5], в тому числі з вмістом лікарських препаратів (фурациліну, новокаїну). Після висушування матеріали (табл. 1) представляють собою прозорі плівки. Для отриманих зразків знаходили масову частку гелю (G), ступінь набрякання (DS) і рівноважний вміст води (EWC) або водопоглинання за рівняннями [1, 5, 6]:

$$G = W_c/W_o \times 100 \quad (1)$$
$$DS = (W_н - W_c)/W_c \times 100 \quad (2)$$
$$EWC = [(W_н - W_c)/W_н] \times 100 \quad (3)$$

де W_o, $W_н$ і W_c - маса зразка перед зануренням у воду, набряклого і висушеного відповідно.

Температура сушки 323 К недостатня для зшивання полімерів, плівка, отримана в такому режимі (зр. 1), повністю розчинна. Більш жорсткий режим - висушування при 423 К (зр. 2) і додаткове введення в суміш персульфата з витримкою розчину при 353 К на протязі 5 год (зр. 3) дають плівки, що містять ~ 70 і 75 % зшитого продукту відповідно (див. табл.), однак плівка 2 є більш жорсткою, бо величина ступеня набрякання для неї приблизно в 2 рази менше, ніж у плівки 3: 338 і 746 %.

Таблиця

Умови отримання і властивості гідрогелевих плівок на основі (ко)полімерів ВП

Зразок	Вихідні полімери	Час витримки розчину при 353 К (год)	Режим сушіння	Частка гелю, %	Товщина плівки, мм
1	ПВП:ПВС (18:82 мас. %)	4	24 ч ~323 К	0	0.04
2			+ 5ч ~423 К	70.3	0.04
3		9	24 ч ~323 К	75.5	0.04
4	СПЛ 1:ПВС (18:82 мас. %)	4	3 ч ~323 К, 3 ч ~373 К	96.2	0.09
5			3.5 ч ~323 К	53.5	
6/1			7.5 ч~323 К, 15 ч ~353 К	80.8	0.03
6/2[1)]				95.1	0.03
7			+7 ч~333 К[2)]	96.5	0.03

[1)] плівки з двох поливів, однаковий режим висушування; [2)] додаткова термообробка зразка 6/2.

Для введення в плівкові гідрогелеві матеріали груп, здатних до іонізації або подальшої функціоналізації, замінили ПВП на кополімер ВП з МА (КПЛ 1), що містить ланки комономерів у співвідношенні 1:1 (зр. 4-7 у таблиці). Плівка, висушена у відносно жорсткому режимі (зр. 4) практично не втрачала масу при набуханні і мала досить низькі показники ступеня набрякання і водопоглинання - 203 і 67 % відповідно. З того ж вихідного розчину були отримані плівки 5-7, які висушували в більш м'яких умовах із збільшенням тривалості сушки. Знайдено, що частка гелю, тобто зшитого полімеру при цьому зросла від 53.5 (зр. 5) до 96.5 % (зр. 7), а ступінь набрякання і водопоглинання - знизилася від 490 до 200 % і від 87 до 67 % відповідно.

Для отримання плівкових матеріалів з добавкою фурациліну і новокаїну вводили ці препарати до розчину ПВП і ПВС та проводили висушування 1 год при ~ 313 К, а потім 7.5 год при 323 К (зр. 8), а також додатково 15 год при 343-353 К (зр. 9). За такими ж рецептурою і режиму обробки при заміні ПВП на КПЛ 1 отримані зр. 10 і 11. При витримці зразків 8 і 11 у воді протягом 2 год розчин набував жовтого забарвлення і ставав дещо в'язким, тобто відбувався вихід в рідке середовище лікарських речовин і частини полімерної основи, але плівки зберігали цілісність (частка гелю 72 і 56 % відповідно), ступінь їх набрякання складав 420 і 767 %.

При повторному зануренні у воду зразків, висушених після першого циклу набрякання, виявилося, що їх здатність до поглинання води у другому і третьому циклі знаходиться практично на тому ж рівні, що і в першому. Знайдено (рис. 1), що час досягнення рівноважного стану в процесі набрякання становить 1-1.5 год, а за 15 хв досягається 75-90 % від максимального ступеня набрякання.

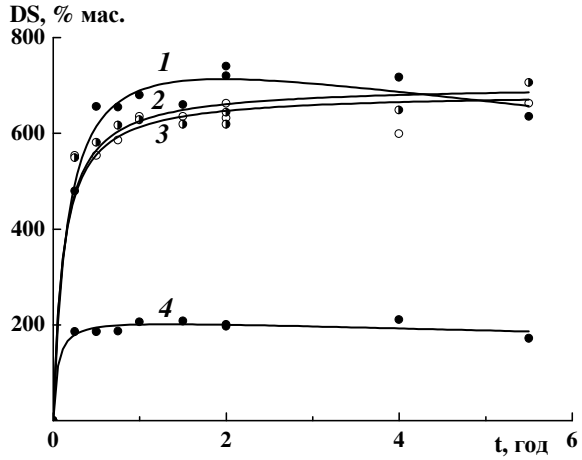


Рисунок 1. Залежність величини ступеня набрякання (DS) від тривалості витримки у воді для зразків плівок 3 (1), 6/1 (2), 7 (4) та 11 (3) на основі ПВС та ПВП (1), ПВС та кополімеру ВП з МА (2-4).

Показники ступеня набрякання і водопоглинання обр. 8 і 11 при повторній витримці у воді дещо знижуються, що пов'язано з відмиванням водорозчинних речовин в першому циклі, за рахунок чого в плівці залишається 97 % зшитого полімеру. Хід набрякання зразків 6/1 і 11, які отримані при однаковому режимі сушки, протягом 2 год практично збігається (рис. 1, криві 2 і 3). Це дозволяє вважати, що основним фактором, що обумовлює показники отриманих зшитих плівкових матеріалів на основі кополімеру ВП з МА і ПВС, є спосіб висушування.Поверхня та торцевий скол зразків вивчені методом растрової електронної мікроскопії за допомогою н.с. В.В. Бурховецького. Застосування цього методу виявило, що отримані полімерні матеріали мають глобулярну структуру, що особливо добре видно на торцевому сколі (рис. 2).

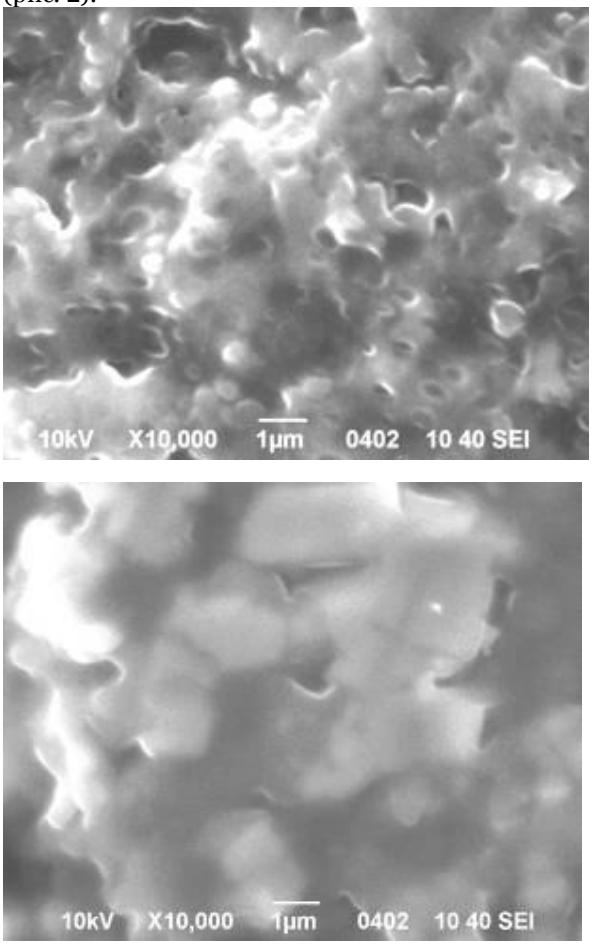


Рисунок 2. Мікрофотографії торцевого відколу плівки на основі КПЛ 1 та ПВС (зразок 6/2 - *а*), а також з добавками фурациліну і новокаїну (зразок 11 - *б*), отримані за допомогою растрового електронного мікроскопа JEOL JSM-6490LV при напиленні вуглецем.

Введення лікарських препаратів, як видно з порівняння мікрофотографій зразків 6/2 і 11 (рис. 2, *а* і *б*), супроводжується збільшенням

розміру глобул, що свідчить про зв'язування лікарських засобів полімерною основою.

В якості плівкоутворючої основи був випробуваний також кополімер ВП з ММА (КПЛ 2, [ВП] : [ММА] = 29:71, ММ ~ 3×10^5) при співвідношенні КПЛ 1 : КПЛ 2 1:4 (по масі) у вигляді розчинів у ДМФА. Після добавки до них спиртового розчину I_2 (подібно зміцненню плівок кополімерів ВП з ММА [7]) утворюється тонка плівка товщиною 0.08 мм. При набуханні у воді протягом 2 год вона має показники: частка гелю - 59%; ступінь набухання - 115%; водопоглинання - 54%.

Ці результати показали можливість отримання плівок, здатних до багаторазового зворотнього набухання у воді (гідрогелів) на основі кополімеру ВП з МА та ПВС з часткою гелю в кінцевому продукті від 54 до 97% та ступенем набухання від 490 до 200%. Це вказує на можливість застосування отриманих плівок як перев'язувальних матеріалів для ран, оскільки з їх допомогою здійснюється поступовий вихід лікарських засобів, виділення (ко)полімерів ВП, що мають властивість створення антимікробного бар'єру [1, 6], а також поглинання раневого ексудату. Отримані попередні результати передбачається використати при створенні лікарських плівкових матеріалів.

1. Darwis D. // Atom Indonesia. 2009. Vol. 35. № 2. P. 85 – 104.
2. Alpesh Patel, Kibret Mequanint. Hydrogel Biomaterials, Biomedical Engineering - Frontiers and Challenges, Ed. R. Fazel. InTech, 2011. http://www.intechopen.com/books/biomedical-engineering-frontiers-and-challenges/hydrogel-biomaterials.
3. Анненков В.В., Круглова В.А., Казимировская В.Б., Лещук С.И., Москвитина Л.Т., Бойко Н.М., Ананьев В.А. // Хим.-фарм. журн. 1995, № 1. С.38-40.
4. Lee J. Development of an anisotropic swelling hydrogel for tissue expansion: control over the degree, rate and direction of hydrogel swelling. Thes. Degree Doctor of Philosophy. 2008 USA (Georgia)
5. Lakouraj M.M., Tajbakhsh M., Mokhtary M. // Iran. Polym. J. 2005. V. 14. № 12. P. 1022-1030.
6. Пат. 2369888 РФ, МПК[8] G 02 C 7/04, C 08 F 226/10 / В.Д. Жевняк, В.Х. Пак **(РФ)** ; заявитель Кемеровский гос. ун-т (РФ). – № 2008121056/04 ; заявл. 26.05.2008 ; опубл. 10.10.2009. – 4 с. – Режим доступа : http://www.fips.ru.
7. Пат. 2065751 РФ, МПК[6] A 61 L 15/22, A 61 L 27/00 / С.И. Белых, А.Б. Давыдов, О.Б. Волкова, О.П. Гурова, Н.М. Перова, Ю.М. Полоус **(РФ)** ; заявитель С.И. Белых **(РФ).** – № 5020312/14; заявл. 29.12.1991 ; опубл. 27.08.1996. – 3 с. – Режим доступа: http://www.fips.ru.

В'ЯЗКІ ВЛАСТИВОСТІ КОНЦЕНТРОВАНИХ РОЗЧИНІВ ПОЛІВІНІЛОВОГО СПИРТУ

О.В. Хорольський, О.П. Руденко, С.А. Стеценко

Полтавський національний педагогічний університет імені В.Г. Короленка
вул. Остроградського, 2, 36000, Полтава, Україна
khorolskiy.alexey@gmail.com

Експериментально досліджені густина і кінематична в'язкість розчинів полівінілового спирту у воді та диметилсульфоксиді з концентраціями 5, 10, 15 і 20 мас.% в інтервалі температур 293-363 К. Для дослідження механізму в'язкої течії розчинів ПВС у воді та ДМСО застосована активаційна теорія Ейрінга. Аналіз отриманих результатів для систем ПВС–вода і ПВС–ДМСО може вказувати на те, що диметилсульфоксид формує молекулярно дисперсні розчини ПВС, у яких відсутня агрегація, і у термодинамічному смислі є кращим розчинником для полівінілового спирту, ніж вода.

Дослідження фізико-хімічних властивостей розчинів полівінілового спирту мають особливе значення з огляду на їх використання для потреб різних галузей промисловості, фармацевтики та медицини. Зокрема, полівініловий спирт (ПВС) застосовують як плівкоутворювач при покритті таблеток і як пролонгатор в краплях для очей, при пересадці тканин і як носій для точкової доставки лікарських засобів [1-3]. Хоча ПВС є добре вивченою сполукою, важливість його використання для створення нових композицій із заданим властивостями важко переоцінити. Тому систематичні дослідження реологічних властивостей водних і неводних розчинів полівінілового спирту в широкому діапазоні концентрацій і температур є актуальними.

Полівініловий спирт відноситься до полімерів аліфатичного ряду і містить у макромолекулах гідроксильні групи, що обумовлює сильні внутрішньо- і міжмолекулярні взаємодії, які здійснюються за рахунок водневих зв'язків. При збільшенні концентрації полімеру в розчині зменшується середня відстань між макромолекулами, ускладнюється переміщення сегментів ланцюгів один відносно одного, що може призводити до виникнення агрегатів і молекулярних сіток. Як правило, основним розчинником для ПВС є вода [1]. Проте спостерігається зростання в'язкості концентрованих водних розчинів ПВС з часом – відбувається незворотний процес гелеутворення, який у розчинах ПВС аналогічний кристалізації [4]. Виходячи з цих міркувань, експериментальні дослідження проводились відразу після розчинення полімеру та повільному охолоджені до температур вимірювань.

Експериментально досліджені густина і кінематична в'язкість розчинів полівінілового спирту у воді та диметилсульфоксиді з концентраціями 5, 10, 15 і 20 мас.% в інтервалі температур 293-363 К. Густина (ρ) вимірювалась пікнометричним методом з похибкою 0,05%; коефіцієнт кінематичної в'язкості (ν) отриманий за допомогою методу капілярної віскозиметрії з похибкою не більше 2%. Використовували полівініловий спирт марки Mowiol 3-85 (Kuraray) зі ступенем гідролізу $85{,}2 \pm 1{,}0$ мол.%. У якості розчинників брали двічі дистильовану воду та диметилсульфоксид фармацевтичної якості, доочищений зневоднюванням і перегонкою при пониженому тиску.

Середньов'язкісну молекулярну масу ($\overline{M}_\nu$ =15 кг/моль) та ступінь полімеризації ($\overline{p}$ =300) визначали віскозиметричним методом для розбавлених розчинів ПВС ($\varphi = 0{,}2 \div 0{,}8$ мас.%) з використанням рівняння Марка-Куна-Хаувінка [5]:

$$[\eta] = K_\eta \overline{M}_\nu^{\alpha}, \qquad (1)$$

де $[\eta]$ – характеристична в'язкість, K_η – константа для даної системи полімер-розчинник, яка залежить від температури; α – величина, що пов'язана з гнучкістю ланцюгів і характеризує форму макромолекул у розчині. Для розчинів полівінілового спирту у воді та диметилсульфоксиді (ДМСО) константи при T=303 K відповідно дорвінюють: $K_\eta^{H_2O} = 6{,}5 \cdot 10^{-4}$ дл/г і $K_\eta^{DMSO} = 0{,}26 \cdot 10^{-4}$ дл/г, а також $\alpha^{H_2O} = 0{,}63$ і $\alpha^{DMSO} = 0{,}79$ [5].

Аналіз експериментальних даних показує, що температурні залежності густини водних розчинів ПВС носять нелінійний характер (на відміну від розчинів ПВС у ДМСО) і зі зниженням концентрації все більше нагадують температурну залежність густини, характерну для води.

Для опису температурної залежності коефіцієнта зсувної в'язкості та дослідження механізму в'язкої течії розчинів полімерів шляхом аналізу поведінки термодинамічних параметрів в'язкої течії нами застосована активаційна теорія Ейрінга [6], згідно якої:

$$\eta = \rho\nu = \frac{hN_A}{V_\mu}\exp\left(\frac{\Delta E_\eta^{\neq}}{RT}\right), \qquad (2)$$

де ρ – густина, ν – кінематична в'язкість розчину, h – стала Планка, N_A – стала Авогадро, V_μ – молярний об'єм, $\Delta E_\eta^{\neq}$ – удавана енергія активації в'язкої течії. Аналіз експериментальних результатів температурної залежності зсувної в'язкості та розрахованих удаваних енергій активації в'язкої течії дає можливість припустити, що в'язкість розчинів ПВС у ДМСО вища за рахунок власної в'язкості ДМСО, яка майже вдвічі більша, ніж у води, проте в'язкість концентрованих розчинів ПВС більшою мірою визначається особливістю міжмолекулярних взаємодій між гідроксильними групами та молекулами розчинника. Цікавим є той факт, що на відміну від водних розчинів ПВС, у розчинів ПВС в ДМСО в межах похибок експерименту відсутня зміна реологічних властивостей з часом, тобто процес гелеутворення не спостерігається.

Як правило, для математичного опису концентраційної залежності зсувної в'язкості використовують співвідношення Фуджите-Касімото, яке грунтується на понятті вільного об'єму системи [5]:

$$-\frac{1}{\ln a} = f(T,\varphi_1^*) + \frac{f(T,\varphi_1^*)}{\beta(T)}\frac{1}{\varphi-\varphi^*},$$

причому

$$a = \frac{\eta(T,\varphi_1)}{\eta(T,\varphi_1^*)}\frac{(1-\varphi_1^*)}{(1-\varphi_1)}, \qquad (3)$$

де $\eta(T,\varphi_1)$ і $\eta(T,\varphi_1^*)$ – в'язкість розчинів з концентраціями $\varphi_1 = 1-\varphi$ (ДМСО) і φ_1^* (вода) при температурі T, $f(T,\varphi_1^*)$ – доля вільного об'єму водного розчину, $\beta(T)$ – функція взаємодії полімеру з розчинником. Проте використання співвідношення (3) на даному етапі досліджень унеможливлене відсутністю чіткої визначеності функції $\beta(T)$.

Розраховані величини приведеної в'язкості концентрованих розчинів полівінілового спирту в диметилсульфоксиді та воді за формулою:

$$\tilde{\eta} = \frac{\eta-\eta_0}{\eta_0\cdot\varphi}, \qquad (4)$$

де η – в'язкість розчину, η_0 – в'язкість розчинника, φ – концентрація розчину. На відміну від розбавлених розчинів, для яких характерна лінійна залежність приведеної в'язкості від концентрації, зростання приведеної в'язкості концентрованих розчинів ПВС зі збільшенням концентрації носить нелінійний характер. Зі зростанням температури значення приведеної в'язкості стрімко спадають. Таку поведінку можна пояснити виходячи з наступних уявлень. Агрегати і макромолекули, взаємодіючи один з одним, з пониженням температури можуть утворювати просторові структури, що утруднюють течію. При збільшенні швидкості течії ці структури руйнуються і в'язкість розчинів полімеру знижується [7]. Підвищення температури збільшує інтенсивність молекулярного і сегментного руху і перешкоджає утворенню структур, отже, знижує в'язкість розчинів ПВС.

Таким чином, аналіз отриманих експериментальних даних температурних і концентраційних залежностей густини і кінематичної в'язкості систем ПВС–вода і ПВС–ДМСО може вказувати на те, що диметилсульфоксид формує молекулярно дисперсні розчини ПВС, у яких відсутня агрегація, і у термодинамічному смислі є кращим розчинником для полівінілового спирту, ніж вода.

1. Ушаков С.Н. Поливиниловый спирт и его производные. В 2 томах / С.Н. Ушаков. – М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1960. – Т. 1. – 553 с.
2. Рябцева А.А. Некоторые современные гипотензивные препараты для лечения офтальмогипертензии и глаукомы / А.А. Рябцева, Шейх М.Х. Рахман // Клиническая офтальмология. – 2001. – № 2. – С. 70-73.
3. Изучение физико-химических свойств супрамикроструктурированного поливинилового спирта / Е.Т. Жилякова, О.О. Новиков, М.А. Халикова, Н.Н. Попов, Н.Н. Сабельникова, Л.М. Даниленко // Научные ведомости Белгородского государственного университета. Серия: Медицина. Фармация. – 2010. – Т. 22 (93), Вып. 12-2. – С. 47-51.
4. Бабаевский П.Г. Влияние воды на физические превращения и вязкоупругие свойства поливинилового спирта / П.Г. Бабаевский, П.А. Козлов, Е.Б. Тростянская // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 1986. – Т. 28, № 2. – С. 426-431.
5. Геллер Б.Э. Практическое руководство по физикохимии волокнообразующих полимеров / Б.Э. Геллер, А.А. Геллер, В.Г. Чиртулов. – М.: Химия, 1996. – 432 с.
6. Глестон С. Теория абсолютных скоростей реакции / С. Глестон, К. Лейдер, Г. Эйринг. – М.: ИЛ, 1948. – 490 с.
7. Малкин А.Я. Реология в процессах образования и превращения полимеров / А.Я. Малкин, С.Г. Куличихин. – М.: Химия, 1985. – 240 с.

ВПЛИВ СПІВВІДНОШЕННЯ КОМПОНЕНТІВ НА КІНЕТИКУ АДСОРБЦІЇ ІЗ СУМІШІ НЕПОЛЯРНИХ ПОЛІМЕРІВ

В.М. Чорна, Т.Т. Тодосійчук, Г.Я. Менжерес

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
Харківське шосе, 48, 02160, Україна
todos@ihvs.nas.gov.ua

Методом ІЧ-спектроскопії досліджена кінетика адсорбції із розчинів суміші неполярних полімерів (полібутадієновий каучук і полістирол) в залежності від співвідношення компонентів в розчині з урахуванням термодинамічної гнучкості полімерних ланцюгів та спорідненості до поверхні адсорбенту.

Розраховані нами значення частки зв'язаних сегментів для полістиролу (ПС) і полібутадієну (ПБ) свідчать про те, що гнучкі неполярні макромолекули формують адсорбційні шари з незначною кількістю контактів з поверхнею адсорбенту, в той час як більша частина полімерного ланцюга залишається в розчині не зв'язаною з твердою поверхнею. При цьому інтенсивні процеси кластероутворення в розчинах ПБ сприяють адсорбції макромолекул і кластерів з невеликим числом контактів з активними центрами адсорбенту (p = 0,25–0,2). Адсорбовані макромолекули ПС| знаходяться на поверхні адсорбенту в більш розгорнених конформаціях (p = 0,5–0,45).

Виконані адсорбційно-кінетичні дослідження в системі ПС-ПБ-CCl_4-аеросил дозволили встановити наявність процесів витіснення та заміщення макромолекул різної хімічної природи при встановлення адсорбційної рівноваги. В роботі показано, що компонентом, який переважно адсорбується, є ПС – полімер з більшою теплотою адсорбції та жорсткістю полімерних ланцюгів.

При вивченні впливу співвідношення компонентів на кінетику адсорбції неполярних полімерів було показано, що при більшому вмісті в суміші ПБ, який адсорбується у меншій мірі, в перші хвилини контакту з адсорбентом його адсорбція зростає. Проте, в процесі встановлення адсорбційної рівноваги адсорбція ПС, як компонента з більшою спорідненістю до поверхні, стає переважною.

Процеси витіснення і заміщення при адсорбції з суміші наочно ілюструють подані на рисунку зміни в часі параметра переважної адсорбції f_1^p. На початку адсорбційного експерименту із зростанням вмісту ПБ переважна адсорбція ПС зменшується. Надалі спостерігається закономірне збільшення її значення при всіх концентраціях і співвідношеннях компонентів.

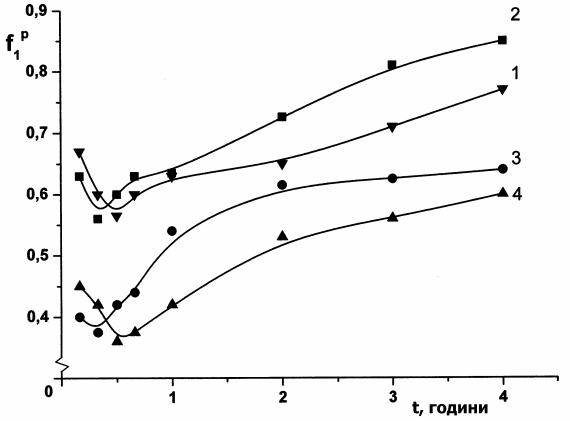


Рисунок. Зміна в часі параметра переважної адсорбції f_1^p при різних співвідношеннях ПБ:ПС: 1 – 1:1 (0,3:0,3); 2 – 1:1,5 (0,05:0,075); 3 – 1,5:1 (0,075:0,05); 4 – 2:1 (0,1:0,05) г/100 мл.

Таким чином, адсорбційні шари, які формуються при адсорбції із розчинів сумішей двох полімерів, мають мозаїчну структуру з переважним вмістом компонента, який має більшу спорідненість до адсорбенту за рахунок енергетичного фактора (теплоти адсорбції) та термодинамічної гнучкості (жорсткості) полімерного ланцюга. Такі структурні особливості – результат термодинамічної несумісності двох, в даному випадку, неполярних полімерів.

РЕОЛОГІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ РОЗЧИНУ ПОЛІАМІДОКИСЛОТИ НАПОВНЕНОГО КАРБОНАНОТРУБКАМИ

Т.А. Шанталій, І.Л. Карпова, К.С. Драган, І.П. Гетьманчук, В.П. Шумський

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
Харківське шосе, 48, 02160, Київ-160, Україна
shantalii_t@mail.ru

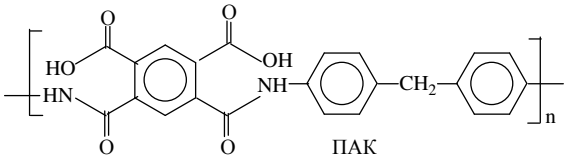
Досліджені реологічні властивості наповнених карбонанотрубками розчинів поліамідокислоти. Встановлено реологічний поріг перколяції 0,2 мас. %. При більш високих концентраціях система стає в'язкопластичною рідиною з в'язкістю ~1000 Па·с. При зберіганні ПАК їх в'язкість зменшується.

Ароматичні полііміди (ПІ) займають перше місце в загальному обсязі виробництва високотермостійких полімерів спеціального призначення [1]. Їх одержують через проміжну стадію утворення поліамідокислот (ПАК) з послідовним перетворенням у ПІ в процесі виготовлення виробів. Оскільки, розчини ПАК безпосередньо використовують для переробки в плівки, волокна та інше, їх стабільність та вплив на неї різноманітних факторів має дуже велике практичне значення.

ПІ дуже широко використовуються в якості полімерної матриці для одержання композиційних матеріалів. Відомо, що останнім часом значна увага приділяється карбонанотрубкам (КНТ), завдяки унікальній комбінації структурних, термічних, електричних, механічних властивостей [2]. Нами були одержані ПІ наповнені КНТ та досліджені термічні, діелектричні та структурні особливості цих систем [3]. Для одержання композитів нами був використаний метод полімеризації «in situ» у присутності КНТ, які вводилися на стадії мономеру.

В роботі було досліджено реологічні властивості ПАК, одержаної у присутності КНТ для прогнозування технологічних властивостей таких систем.

Для одержання наповнених поліімідів нами був використаний двохстадійний метод синтезу [1], коли на першій стадії утворюється поліамідокислота (ПАК), а потім протікає її циклодегідратація з перетворенням в поліімід. Вихідними компонентами були піромелітовий діангідрид та 4,4'-діамінодифенілметан. Попередньо готували суміш вихідного діамінодифенілметану з необхідною кількістю карбонанотрубок диспергуванням в невеликій кількості розчинника - диметилацетаміду протягом 5 хвилин на диспергаторі УЗІ 22/44. Цю суміш загружали в реактор, додавали таку кількість розчинника, щоб концентрація одержаного розчину поліамідокислоти складала 20 %. Далі до розчину, при інтенсивному перемішуванні, порціями додавали піромелітовий діангідрид, потім розчин перемішували протягом 3 годин і одержували ПАК з відповідним вмістом КНТ (0,03; 0,1; 0,2; 0,3, 0,5%). Схема одержаної наповненої ПАК наведена нижче:



ПАК

В'язкість вихідного і наповненого розчину ПАК вимірювали у широкому діапазоні швидкості зсуву γ від 0,123 $с^{-1}$ до 1073 $с^{-1}$ на ротаційному віскозиметрі Reotest 2.1, з використанням робочого вузла циліндр–циліндр.

Для отримання зразків наповненої ПАК були використані КНТ з щільністю 2100 кг/$м^3$, контурною довжиною 1-1,5 мкм, зовнішнім діаметром ≈20нм, питомою поверхнею 196000 $м^2$/кг [4].

Основні результати експерименту надані на рисунку 1 у вигляді залежності ефективної в'язкості η (б) у подвійних логарифмічних координатах для вихідного розчину ПАК (крива1) і наповнених розчинів з різною концентрацією КНТ (криві 2-8). Як видно з рисунка, вихідний 20% розчин ПАК в широкому діапазоні швидкості зсуву поводить себе при течії як ньютонівська рідина з в'язкістю ~1 Па·с. Враховуючи низьку молекулярну масу (~1000), можна вважати, що 20%-ний розчин ПАК в диметилацетаміді є розбавленою і виключно в'язкою рідиною. У розбавленому олігомерному розчині "час життя" рідкісних тимчасових контактів між олігомерними молекулами мізерно мало в порівнянні з часом експерименту, тому реальна сітка контактів (зчеплень) в такому розчині відсутня. Виходячи з викладеного, можна вважати, що розглянуті нижче особливості реологічної поведінки дисперсій КНТ у вибраному розчині обумовлені цілком структурною організацією нанотрубок і її модифікацією в процесі зсувної течії.

При введенні в розчин до 0,2% КНТ (криві 2-4) змінюється характер течії: на кривих течії при високих γ з'являються ділянки, де ефективна в'язкість зменшується від швидкості зсуву. При

таких низьких концентраціях контакти між частинками КНТ можливі, але вони локальні і не утворюють просторову структурну сітку. Тому єдиною причиною неньютонівської поведінки розведених дисперсій КНТ в області високих швидкостей зрушення може бути деформація (розпрямлення) або орієнтація частинок наповнювача, або його нанорозмірних агрегатів в потоці, так що зміна їх форми приводить до зменшення гідродинамічного опору при високих γ.

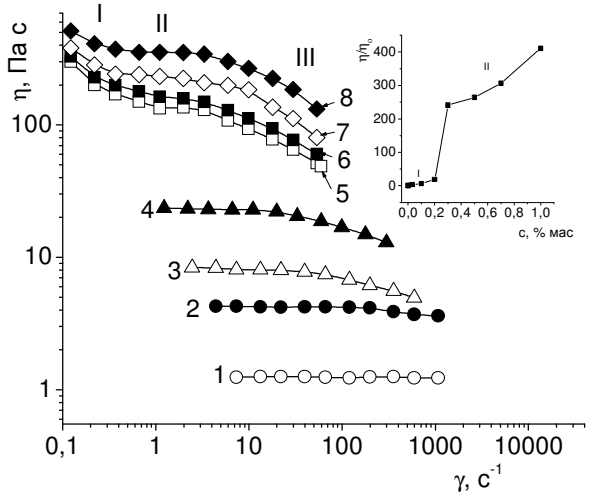


Рисунок 1. Залежність в'язкості від швидкості зсуву для вихідного розчину ПАК (криві 1) і дисперсій КНТ в розчині (криві2-8). Концентрація наповнювача (мас. %): 0,03 (2); 0,1 (3); 0,2 (4); 0,3 (5); 0,5 (6); 0,7 (7) і 1,0 (8). Вставка: Залежність відносної в'язкості від вмісту КНТ при γ = 0,123 с-1.

При введенні в розчин наповнювача більше 0,2% (криві 5-8 на рис. 1) на залежності в'язкості від швидкості зсуву можна виділити три ділянки, які відповідають трьом різним механізмам перебігу таких дисперсій. На ділянці I в'язкість збільшується, а напруга зрушення τ виявляє тенденцію до появи плато, при зменшенні швидкості зсуву. Така поведінка є типовою для в'язкопластичних дисперсних систем [5], гелів [6] і розчинів РК-полімерів [7] і пов'язано з переходом до межі плинності і формуванням внутрішньої структури при деякій критичній концентрації компонентів. При концентрації вище критичної наповнена система переходить в стан, що характеризується дуже високою в'язкістю до 109 Па·с [5] у разі використання наповнювачів з високою питомою поверхнею. При напругах вище межі текучості, що характеризує міцність структури коагуляції, остання крихко руйнується (що характерно для твердих тіл), в'язкість катастрофічно знижується у вузькому діапазоні τ практично до в'язкості низькомолекулярного дисперсного середовища. Індивідуальність дослідженої нами дисперсної системи розчин ПАК - КНТ полягає в тому, що в ній при надзвичайно низькій концентрації нанонаповнювача формується податлива структура "м'якого дисперсного гелю" з в'язкістю трохи вище 103 Па·с (як і у м'яких гелів [6]). Структура такого гелю руйнується (швидше модифікується) при зміні швидкості зсуву практично на порядок. Відомо, що для таких протяжних і порожнистих вуглецевих ниток з діаметром *d* порядку декількох нм і довжиною *l*, яка перевищує 1 мкм неминуче повинно існувати критичне співвідношення *l/d,* вище якого вуглецева нанонитка стає гнучкою, здатна під дією теплового руху згортатися, переплітатися з собі подібними або жорсткими нитками, що мають *l/d* нижче критичного. Тому КНТ, ймовірно, формують структурну сітку, вузлами якої є не тільки контакти нанониток одна з одною, але і їх зчеплення або переплетення. У зсувному полі при напругах вище межі текучості податлива структурна сітка з КНТ модифікується (жорсткі нанонитки відриваються одна від одної в місцях контактів, а гнучкі нитки прослизають одна щодо іншої в місцях зачеплень або переплетень) до певного рівня. Це призводить до зниження в області I щільності вузлів сітки до рівня, що відповідає значенню в'язкості в області II на кривій течії. Реально область II характеризується квазіньютонівською ефективною в'язкістю при концентраціях КНТ 0,3-1,0%. Зниження в'язкості в області Ш може бути пов'язано з орієнтацією вільних від вузлів сітки вуглецевих ниток.

Як видно з графіку залежності відносної в'язкості η / ηо від вмісту наповнювача (с), який представлений на вставці рис.1, можна виділити дві області особливої реологічної поведінки системи: область I до критичної концентрації с*, яка характеризує концентраційну залежність в'язкості неструктурованої дисперсної системи на основі розчину ПАК, а область II - те ж для структурованої системи

Важливою з точки зору технологічних властивостей є стабільність розчинів ПАК при зберіганні, тому нами було досліджено зміну в'язкості розчинів ПАК з КНТ протягом 50 діб, при температурі 25°С. Як видно з рис.2, спостерігається зменшення в'язкості при зберіганні (криві 1а, 2а, 3а).

Цей факт пояснюється тим, що при зберіганні відбувається гідроліз та взаємодія з розчинником, в результаті чого ПАК деструктує. Гідроліз відбувається за рахунок води, яка виділяється при частковій імідизації в процесі зберігання, а також за рахунок вологи, яка вноситься вихідними речовинами та розчинником. Внаслідок гідролізу утворюються солі амінів і в результаті сольватації іонів розчинником, ділянки макромолекул, які деструктовані відходять один від одного, що приводить до зменшення в'язкості.

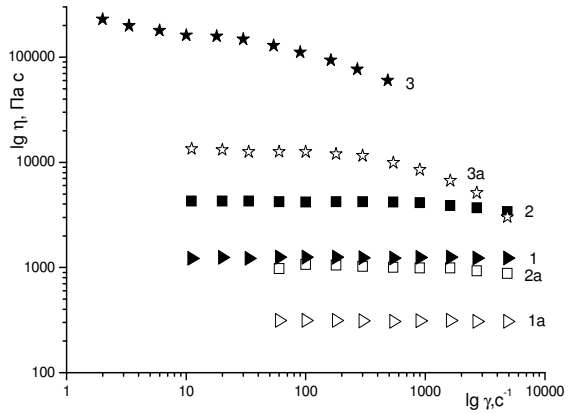


Рисунок 2. Залежність в'язкості від швидкості зсуву для вихідного розчину ПАК (1) та після витримування протягом 50 діб при 25°С (1а) і дисперсій КНТ в розчині : вихідних та після витримки при концентрації наповнювача 0,03 (2, 2а); 0,5 %(3, 3а).

Таким чином, проведені дослідження реологічних властивостей наповнених нанотрубками розчинів поліамідокислоти дозволяють зробити наступні висновки. Реологічний поріг перколяції c^* для даної системи складає 0,2 мас. %. Він виявився нижчим порога перколяції для діелектричної проникності, що складає 0,5 мас.% [3]. Це можна пояснити тим, що для реологічного перколяційного структурування системи достатньо не лише безпосереднього контакту частинок нанонаповнювача, а й зближення їх у всьому обсязі матеріалу на відстань, що забезпечує обмеження рухливості молекул олігомеру в розчині, для чого і потрібна менша кількість КНТ. При концентраціях з > c^* система стає в'язкопластичною рідиною з в'язкістю ~ 1000 Па с. При зберіганні ПАК їх в'язкість зменшується.

1. Бюллер К.-У. Тепло- и термостойкие полимеры. – Москва: «Химия», 1984. – 1056с.
2. M.Moniruzzaman, K.I.Winey. Macromol. - 2006. –Vol.39. – P. 5194-5205.
3. Гомза Ю.П. та інш. // Полімерний журнал. – 2011. – Т.33, № 3. – С.244-247.
4. Лемеш Н.В.и др.// Український хімічний журнал.- 2010. – Т.76, № 5. – С.29-36.
5. Малкин А.Я., Исаев А.И. Реология: концепции, методы, приложения.–Санкт-Петербург: "Профессия", 2010. – 557 с.
6. Ильин С.О. и др. //Коллоидный журнал.- 2011. - Т. 73.- № 5. - С.641-646.
7. Шумский В.Ф. и др.// Высокомолек. соед. Сер. А. – 2004. – Т. 46, №12. – С. 2059–2071.

НАНОКОМПОЗИТИ НА ОСНОВІ ПОЛІІМІДУ ТА ТЕТРАЕТОКСИСИЛАНУ

Т.А. Шанталій, Ю.П. Гомза, А.О. Фоменко, К.С. Драган, В.В. Клепко

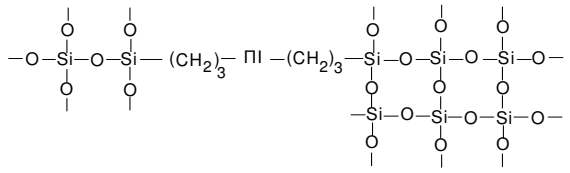
Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
Харківське шосе, 48, 02160, Київ-160, Україна
shantalii_t@mail.ru

З використанням золь-гель технології синтезовані термостійкі нанокомпозити на основі поліімід та тетраетоксисилану. Показано, що використання золь-гель технології дозволяє отримувати термостійкі пористі матеріали на основі поліімідної матриці з пониженою (ε'=2,93-2,98) діелектричною проникністю. Дослідження структури нанокомпозитів методом рентгеноструктурного аналізу показало, що при введенні мінімальної кількості неорганічної складової підвищується контраст просторово-впорядкованої структури поліімідної матриці. При подальшому збільшенні вмісту неорганічного компонента спостерігається порушення малокутової періодичності і формування анізодіаметричних включень, збагачених SiO_2.

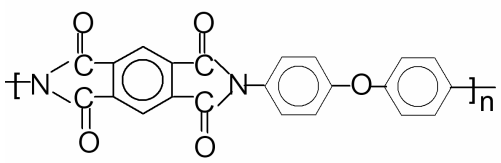
Унікальний комплекс властивостей поліімідів (ПІ) - висока термічна стійкість, деформаційно-міцнісні властивості, які зберігаються у широкому інтервалі температур [1] сприяє їх використанню для одержання різних полімерних матеріалів, в тому числі і нанокомпозитів [2]. Одним з методів одержання нанокомпозитів є золь-гель технологія, завдяки якій забезпечується рівномірний розподіл неорганічних наночастинок в полімерній фазі [2]. Саме цей метод був застосований нами для одержання органо-неорганічних нанокомпозитів на основі поліімід та тетраетоксисилану.

Синтез композитів на основі ПІ та тетраетоксисилану (ТЕОС) здійснювали за методикою, яка описана нами раніше в [3]. На першій стадії синтезували поліамідокислоту (ПАК) з кінцевими етоксисилановими групами при взаємодії 4,4'-діамінодифенілового ефіру з піромелітовим діангідридом у присутності 3-амінопропілтриетоксисилану (для контролю довжини ланцюга поліімідного блоку і утворення функціональної кінцевої групи). Для одержання нанокомпозитів з різним вмістом SiO_2 до розчину додавали різну кількість ТЕОС (0, 5, 20, 40, 50, 100 % від маси вихідної ПАК). Після проведення реакцій гідролізу та термічної імідизації отримували нанокомпозити з вмістом неорганічної складової 2,4, 3,97, 8,43, 13,8, 16,2 та 26,6 %, відповідно. Основними реакціями в системі є реакція імідизації ПАК з утворенням ПІ та реакції гідролізу і конденсації ТЕОС, які приводять до утворення неорганічної сітки $(SiO_2)_n$. Завдяки наявності кінцевих функціональних груп поліамідокислоти сітка $(SiO_2)_n$ хімічно зв'язана з поліімідною матрицею.

Схематично хімічну будову одержаних нанокомпозитів можна зобразити наступним чином:



де поліімідний блок має таку будову:



Хімічна будова одержаних нами композитів підтверджена ІЧ-спектроскопією. В спектрах усіх зразків присутні смуги характерні для коливань карбонільної групи імідного циклу при 1780 та 1720 $см^{-1}$, смуги характерні для коливань C-N зв'язку поліімід при 1380 $см^{-1}$, смуги валентних коливань Si-O-Si зв'язку при 1100 та 800 $см^{-1}$.

На рис. 1 наведені криві ширококутового розсіювання вихідним поліімідом та композитами на його основі з різним вмістом неорганічної складової, з якого видно, що вихідний ПІ характеризується наявністю центрального дифузного максимуму при $2\theta \approx 18{,}2^{o}$ та плеча при $2\theta \approx 25{,}6^{o}$ і, судячи з наявності кристалічних піків на фоні вищевказаного аморфного гало, має аморфно-кристалічну структуру. Слід зазначити, що інтенсивний дифракційний максимум з вершиною при куті розсіяння біля 5.6^{o} відповідає бреггівській періодичності 1,58 нм і тому описує впорядкованість більш високого, ніж ближня впорядкованість, рівня, яка пов'язана з просторово-впорядкованим розподілом ароматичних фрагментів молекулярного ланцюга поліімід. Введення кінцевих алкоксисиланових груп в поліімід, що відповідає вмісту неорганічної складової 2,4%, приводить до помітних змін ширококутових дифрактограм композитного матеріалу. При цьому зменшується півширина головного дифузного максимуму та більш чітко проявляється максимум на його схилі з вершиною при $26{,}5^{o}$. При подальшому збільшенні вмісту SiO_2 в композитах до 13,8 та 26,6 % вираженість останнього максимума послідовно збільшується.

Даний ефект можна віднести до впливу підвищення вмісту неорганічної нанофази [4].

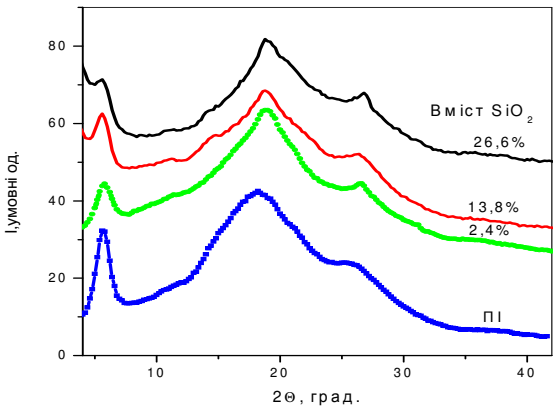


Рисунок 1. Криві ширококутового розсіювання рентгенівських променів ПІ та нанокомпозитів на його основі.

На рис. 2 наведені криві малокутового розсіювання вихідним поліімідом та композитами на його основі, з якого видно, що вихідний поліімід характеризується наявністю дискретного максимуму з вершиною при значенні хвильового вектора розсіювання q = 0,95 нм$^{-1}$, який відповідає періодичності 6,6 нм.

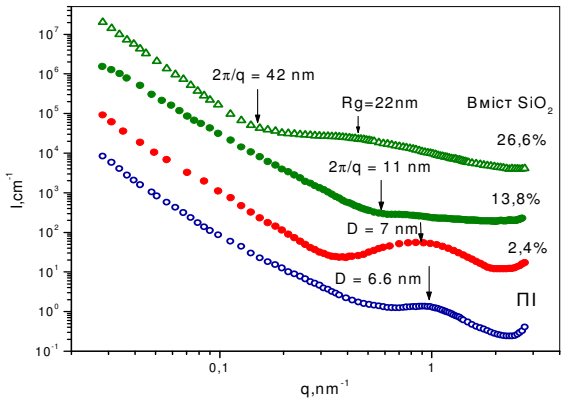


Рисунок 2. Криві малокутового розсіювання рентгенівських променів ПІ та нанокомпозитів на його основі.

Дані малокутового розсіювання (рис. 2) свідчать, що при введенні мінімальної кількості SiO_2 значно підвищується контраст просторово-впорядкованої структури поліімідної матриці – підвищується загальний рівень розсіяної інтенсивності, при цьому спостережена періодичність збільшується від 6,6 до 7 нм, а інтенсивність дискретного максимума зростає. Збільшення вмісту неорганічного компонента до 13,8 % призводить до повного зникнення малокутової періодичності. Малокутова дифрактограма, що відповідає даному матеріалу, демонструє в подвійних логарифмічних координатах наявність двох лінійних ділянок з точкою перегину при q = 0,56 нм$^{-1}$, що відповідає просторовим розмірам поблизу 11 нм. Перша лінійна ділянка свідчить про наявність в даному матеріалі анізодіаметричних включень, з розмірами від 2 до 11 нм. При подальшому зростанні вмісту SiO_2 до 26,6% середні розміри мікрообластей, збагачених даним компонентом, зростають приблизно до $2R_g$ ~ 44 нм, а ступінь їх анізодіаметричності, на яку вказує значення нахилу відповідної лінійної ділянки кривої, зменшується.

Таким чином, аналіз профілів розсіювання досліджених зразків композитів показує, що інтенсивність прояву інтерференційного максимуму найбільш змінюється при введенні кінцевих алкоксисиланових груп у структуру поліімід, що відповідає вмісту неорганічної складової 2,4%. Ці результати наводять на думку про збільшення структурної неоднорідності через появу нових об'єктів, які сильно розсіюють (можливо, утворень полімер-наночастинка і мікропорожнин), що підтверджується даними отриманими при вивчені діелектричних властивостей цих систем [3].

Значення ε’ при температурі 20 °С і частоті 1 кГц для нанокомпозитів різного складу представлені в таблиці. Як видно з таблиці, із збільшенням вмісту неорганічної фази значення комплексної діелектричної проникності зменшуються в порівнянні з ε’ для вихідної полімерної матриці, що є наслідком поруватої структури композиту, оскільки значення ε’ для вихідної поліімідної матриці (ε’=3,18) і фази SiO_2 (ε’=3,8) більше ніж значення ε’ для досліджених композитів.

Таблиця

Дані діелектричних досліджень та водопоглинання

TEOC, %	SiO_2, %	$\varphi^{(1)}$, (об.дол.)	$\varphi^{теор}$, (об.дол.)	$\varepsilon'^{(2)}$	$\varepsilon'^{теор}$
0	0	0,040	-	3,18	-
5	3,97	0,064	0,075	2,93	2,93
20	8,43	0,068	0,081	2,94	2,94
50	16,2	0,070	0,092	2,98	2,96
80	22,8	0,076	0,098	3,00	2,98
100	26,6	0,086	0,120	2,97	2,95

(1) Експериментальні значення об’ємної долі пор φ, визначених з даних по водопоглинанню.

(2) Експериментальні значення ε’, визначені при температурі 20 °С і частоті 1 кГц. Похибка вимірювань ε′ складала 2%.

Аналіз результатів експериментальних даних діелектричної проникності показав, що зміна ε’ в залежності від складу композитів є неадитивною. Це може бути наслідком непропорційної залежності об’ємної частки пор φ (див. табл.) від вмісту неорганічної фази в композиті.

Як видно з таблиці, розраховані значення $\varphi^{теор}$, є близькими до значень об’ємних часток φ, визначених експериментально з даних для водопоглинання, що підтверджує припущення

про непропорційність об'ємної долі пор φ в композитах від вмісту SiO_2. В досліджених системах на основі ПІ та ТЕОС φ не перевищує 10%, в той час як для раніше вивчених систем на основі метилтриетоксисилану ця величина складає 30%, що свідчить про більш пухке пакування таких систем. Максимальна поруватість (8,6%) для зразків на основі ПІ та ТЕОС спостерігається для системи з вмістом неорганічної складової 26,6%, мінімальна діелектрична проникність (ε'=2,93) для зразка з мінімальним вмістом SiO_2 3,97%.

Дані термогравіметричного аналізу для вихідного ПІ та нанокомпозитів показали, що температура початку розкладу для чистого ПІ складає 590°С, в той час як для нанокомпозитів вона знаходиться в інтервалі 570-590°С і практично не залежить від складу.

Таким чином, з використанням золь-гель технології синтезовані термостійкі нанокомпозити на основі поліміду та тетраетоксисилану, що характеризуються низькою діелектричною проникністю, яка в залежності від вмісту неорганічної складової змінюється неадитивно. Цей факт пов'язаний з непропорційним збільшенням частки пор з ростом вмісту неорганічної складової. Встановлено, що структура вихідного поліміду характеризується наявністю макроградки, зумовленої просторово-періодичним розподілом в аморфній матриці кристалітів з підвищеною електронною густиною. При введенні мінімальної кількості SiO_2 значно підвищується контраст просторово-впорядкованої структури поліімідної матриці. При подальшому збільшенні вмісту неорганічного компонента спостерігається порушення малокутової періодичності і формування анізодіаметричних включень, з розмірами від 2 до 11 нм. При максимальному вмісті SiO_2 (26,6%) середні розміри мікрообластей, збагачених даним компонентом, зростають приблизно до $2R_g \sim 44$ нм, а ступінь їх анізодіаметричності зменшується.

1. Бюллер К.-У. Тепло- и термостойкие полимеры. – Москва: «Химия», 1984. – 1056с.
2. Zhang C. // Composites Science and Technology.– 2007.- 67.- P.380-389.
3. Т.А. Шанталий и др.//Полімер.журн.-2009.- Т.31.-№ 4.- С.353-357.
4. Гинье А. Рентгенография кристаллов. Теория и практика. – М.:Физматгиз, 1961.-604с.
5. Han M., Soon S.// Polymer.- 2001.- Vol. 42, Issue 17.- P. 7449-7454.

ОТВЕРДІННЯ АНГІДРИДНО-ЕПОКСИДНИХ КОМПОЗИЦІЙ У ПРИСУТНОСТІ КОМПЛЕКСІВ ТРИФТОРИДУ БОРУ З АМІНАМИ

О.М. Швед, М.А. Сінельникова, Ю.М. Беспалько, М.М. Олійник

Донецький національний університет
Університетська, 24, 83001, Донецьк, Україна
shved_e@yahoo.com

Проведено дослідження реакції ангідридного затвердіння епоксидної смоли ЕД-20 у присутності комплексів трифториду бору з амінами в температурному інтервалі 303 ÷ 393 К. Оцінено вплив основності аміну в комплексі на швидкість протікання процесу. На основі отриманих кореляцій структура каталізатора - температура складені епоксидні композиції з заданим температурно-часовим режимом затвердіння і необхідним набором фізико-механічних властивостей.

Розвитку сучасних технологій в електроніці, електротехніці, будівництві, медицині сприяють сучасні матеріали із заданим комплексом фізико-механічних властивостей, які відповідають умовам експлуатації та області застосування [1-4]. Властивості полімерних матеріалів на основі епоксидів в значній мірі визначаються вибором затверджувачів та умовами твердіння. Епоксидні смоли, затверджені ангідридами карбонових кислот, мають більш високу температуру склування, більш низьку усадку, є менш токсичними, ніж при затверджені амінами [1-6]. Затверджувачі даної групи дають флексібілізовані затверділі композиції з високою вібро-і ударостійкістю, добрими діелектричними властивостями, високою термо- і вологостійкістю [4,5]. Ангідридне отвердіння в порівнянні з аміном - менш екзотермічний процес [6]. Для зменшення часу ангідридного отвердіння і зниження температури в систему вводять каталізатори - азотвмісні сполуки або їх комплекси з трифторидом бору. Залежно від активності затверджувача і температури повне отвердіння може бути досягнуто за час від декількох секунд до 2-3 год [7].

Метою даної роботи є вивчення впливу температури і структури каталізаторів - комплексів амінів з трифторидом бору на час ангідридного затвердження епоксидної смоли ЕД-20 і властивості отриманих композицій.

В якості об'єктів дослідження обрані: епоксидна смола ЕД-20 на основі дігліциділового ефіру 2,2'-біс-(4-оксифеніл) пропану, затверджувач - ізометилтетрагідрофталевий ангідрид (ІМТГФА). Масове співвідношення епоксидна смола - затверджувач складає 1:0,8 та відповідає промисловому. В якості каталізаторів затвердження обрані комплекси трифториду бору з амінами, зміст яких складає ~ 3% від маси композиції. У даній роботі досліджено ряд амінів різної природи (аліфатичні і ароматичні, первинні, вторинні і третинні) з широким діапазоном pK_aH_2O (-0,29 ÷ 11,22). Для отримання гомогенних композицій в систему вводять пластифікатор - триетиленгліколь. Процес отвердіння проводять у температурному інтервалі 30 ÷ 120 ° С. В якості характеристики швидкості отвердіння вибрано час желатинізації (tg), яке обернено пропорційно константі швидкості реакції. Відповідно до теорії Флорі [8] ступінь конверсії епоксидних груп у точці желатинізації незалежно від структури каталізатора і температурного режиму становить 60-70%. Таким чином, коректним є використання даної величини для розрахунку кінетичних параметрів реакції затвердження (табл. 1).

У разі реакційної серії жирноароматичних амінів (пор. (10) - (13) у табл.1) час же латинізації зменшується при зниженні основності аміну в досліджуваному діапазоні температур, в той час як для амінів аліфатичного ряду спостерігається зворотна залежність (пор. (14) і (15)). Для оцінки впливу природи аміну на каталітичну активність їх комплексів з BF_3 за даними табл. 1 розраховане емпіричне співвідношення Бренстеда [9]:

$$\lg(1/t_g)=\lg G+\beta p K_a^{H}2^{O} \qquad (1)$$

де $K_a^{H}2^{O}$– константа кислотності сполученої до аміну основи; β - коефіцієнт рівняння Бренстеда.

Відомо, що рівняння (1) виконується, як правило, у випадку сполук східної будови. Тому подальшу оцінку впливу основності аміну в комплексі проводили для окремих реакційних серій.

Залежність, отримана для ряду первинних ароматичних амінів (3), (4), (6) - (8) при 50 °С має лінійний характер з задовільним коефіцієнтом кореляції:

$$\lg(1/t_g)=(-1,7\pm0,3)+(-0,348\pm0,085)p K_a^{H}2^{O}$$
$$r=0,920 \quad SD=0,351 \quad N=5 \qquad (2)$$

Невисоке значення β в рівнянні (2) вказує на незначну чутливість реакції ангідридного затвердження до зміни основності анілінів.

У разі третинних ароматичних амінів (10) - (12) швидкість реакції не залежить від основності диметиланіліну (70 ° С):

Таблиця 1

Час желатинізації (t_g, хв) реакції затвердження ЕД-20: ІМТГФА у присутності комплексів амін • BF_3 при різних температурах

Амін в комплексі амін·BF_3	pK_a [9]	T, °C	t_g, хв	Амін в комплексі амін·BF_3	pK_a [9]	T, °C	t_g, хв
$C_6H_5CH_2NH_2$ (1)	9,33	100	9	$C_6H_5NHCH_3$ (9)	4,85	100	3,5
		80	40			85	18
		70	75			70	35
$C_6H_5CH_2N(CH_3)_2$ (2)	9,02	120	35	$C_6H_5N(CH_3)_2$ (10)	5,06	120	50
		110	55			100	70
		100	85			70	180
$C_6H_5NH_2$ (3)	4,58	70	6	4- $CH_3OC_6H_4N(CH_3)_2$ (11)	5,85	120	55
		60	35			100	85
		50	65			70	270
4-$ClC_6H_4NH_2$ (4)	4,15	60	8	4- $BrC_6H_4N(CH_3)_2$ (12)	4,23	120	35
		50	18			100	55
		40	49			70	210
4-$BrC_6H_4NH_2$ (5)	3,91	90	3	3- $NO_2C_6H_4N(CH_3)_2$ (13)	2,63	50	2
		80	7			40	7
		70	13			30	12
3-$NO_2C_6H_4NH_2$ (6)	2,5	50	2	Пиперидин (14)	11,22	120	30
		40	6,2			110	45
		30	11,7			100	70
4-$NO_2C_6H_4NH_2$ (7)	1,02	50	1,67	N –Метилпиперидин (15)	10,08	120	40
		40	4,33			110	70
		30	21			100	95
2-$NO_2C_6H_4NH_2$ (8)	-0,29	50	1	Изохинолин (16)	5,42	100	120
		40	3				
		30	4				

$$\lg(1/t_g)=(-3{,}8\pm0{,}4)+(-0{,}066\pm0{,}088)pK_a^H2^O \quad (3)$$
$$r=0{,}602 \qquad SD=0{,}100 \qquad N=3$$

Різний вплив основності амінів у комплексі може бути пояснений стеричними перешкодами біля атома азоту. Для оцінки внеску стеричного фактора проведена кореляція для ряду амінів: первинний (3)-вторинний (9)-третинний (10) аніліни при 70 °С:

$$\lg(1/t_g)=(11{,}5\pm0{,}8)+(-3{,}07\pm0{,}16)pK_a^H2^O \quad (4)$$
$$r=0{,}999 \qquad SD=0{,}053 \qquad N=3$$

Високе значення коефіцієнта β дозволяє судити про істотний вклад стеричного фактора біля атома азоту в порівнянні з його нуклеофільністю. Спостерігаємо аномальна поведінка в ряду аліфатичних амінів (пор. (1) і (2), (14) і (15)) пов'язана, ймовірно, з можливістю їх вступати в конкуруючі реакції амінного затвердження, що менш характерно в разі жирноароматичних амінів [4].

Істотно на швидкість затвердження впливає температура. Тому важливу роль при отвердінні грає оптимальний температурний режим, який можна підібрати на підставі кінетичних даних, наведених у табл. 1. Так, використання в якості каталізаторів первинних анілінів, дозволяє істотно знизити температуру затвердження в порівнянні з третинними анілінами (пор. (3) - (8) і (10) - (13)).

Отримані кореляції: структура каталізатора - температура дозволяють складати епоксидні композиції з заданим температурно-часовим режимом отвердіння і необхідним набором фізико-механічних властивостей (табл.2).

Аналіз даних табл.2 показує, що фізико-механічні властивості полімерів, отриманих з використанням комплексів як первинних, так і третинних амінів, співставні між собою. Збільшення температури призводить до підвищення руйнівного напруження при розтягуванні і в'язкості. Це вказує на утворення більш міцної структури полімеру, тобто підвищення температури призводить до подальшої полімеризації зразка.

Таблиця 2

Фізико-механічні властивості полімерів, отриманих в результаті ангідридного затвердження ЕД-20:ІМТГФА у присутності комплексу амін • BF_3 при різних температурах, і полімеру порівняння

Показник		Т, К	Прискорювач					Полімер порівняння[б)]
			$C_6H_5CH_2NH_2$	$C_6H_5N(CH_3)_2$	4-Br-$C_6H_4NH_2$	$C_6H_5NH_2$	$C_6H_5NHCOCH_3$	
Умовна в'язкість за віскозиметром, с[а)]		323	65	40	60			
		353	70	70	55			
Руйнівне напруження, МПа	при згибі	323	150	170	150			80-140
		353	140	120	130			
	при розтягуванні	323	110	120	105			40-90
		353	130	150	120			
		373				36,2	28,4	
Відносне подовження, %		373				6,46	9,12	0,5-6
Теплостійкість по Мартенсу, К		323	80	120	100			55-170

[а)] - віскозиметр ВЗ-246 (діаметр сопла – 6 мм), 293 К

[б)] – немодифікований и ненаповнений полімер на основі ЕД-20

Таким чином, наведений ряд комплексів амінів з BF_3 дозволяє підібрати каталізатор реакції «холодного» ангідридового затвердження для створення композитів із заданим комплексом властивостей, який відповідає певній технологічній схемі.

1. Бобылев В.А. // Клеи. Герметики. Технологии. 2005. № 5.
2. Кочергин Ю.С., Кулик Т.А., Григоренко Т.И. // Пластические массы. 2005. № 10. С.9-16.
3. Chang I., J. Lee // Elastomer. 2005. Vol. 40. № 1. P. 3-11.
4. Encyclopedia of Polymer Science and Tecnology. // Edited by Herman F. Mark. Willey, 2004.
5. Chemistry and technology of epoxy resins // Edited by B. Ellis. – London-Glasgow-New York-Tokyo-Melborn-Madras, 1993. P. 61-63.
6. Epoxy Polymers. Edited by Jean-Pierre Pascault and Roberto J. J. Williams 2010 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim 1-357 p.
7. Пат. 24708 А С07F5/02. Епоксидна композиція ангідридного затвердження /І.М. Серебряков, О.М. Швед, М.М. Олійник. – Заявлено 04.01.95. – Опуб. 30.10.98. – Бюл. № 5.
8. P. J. Flory, Principles of Polymer Chemistry, Cornell University Press, New York 1953.
9. A.J. Gordon, R.A. Ford. The Chemist's companion, A Wiley-interscience publication John Wiley and Sons, New York – London – Sydney – Toronto, 1972.
10. Alex A. Granovsky, Firefly version 7.1.G, www http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.htm.

СИНТЕЗ И ИНИЦИИРУЮЩАЯ АКТИВНОСТЬ ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАКРОХЕЛАТОВ НА ОСНОВЕ β-ДИКЕТОНАТОВ КОБАЛЬТА И МАРГАНЦА

О.В. Шевченко, А.С. Счастливец, И.С. Волошановский

Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова
Дворянская, 2, 65082, Одесса, Украина
volis15@ukr.net

Использование макроинициаторов (МИ) является одним из главных методов синтеза привитых полимеров с разветвленной структурой, позволяющих модифицировать полимерные материалы, с целью улучшить их физико-химические характеристики. Известны, например, МИ на основе пероксидов, азосоединений и др. В последние годы на кафедре органической химии ОНУ им. И.И. Мечникова был предложен новый тип МИ на основе винил-β-дикетонатов переходных металлов. Использование этих соединений основано на том, что они способны к одновременному проявлению функций инициатора и мономера (инимеры), а при больших концентрациях еще и ингибитора. Больший или меньший вклад определенной функции определяется варьированием определенных параметров процесса полимеризации, в первую очередь, концентрацией винил-β-дикетоната. До сих пор, были исследованы МИ, содержащие в цепи фрагменты β-дикетоната только одного металла. Если проводить полимеризацию винилового мономера в присутствии смеси двух и более хелатов, то можно получать гетерометаллические полимерные МИ.

Наибольшей инициирующей активностью в реакциях радикальной полимеризации обладают β-дикетонаты Co и Mn. Поэтому металлокомплексы именно этих металлов были взяты нами для работы. Синтезировали их реакцией взаимодействия 5-метил-5-гексен-2,4-диона с солями соответствующих металлов. Перед тем, как изучать особенности радикальной полимеризации стирола при совместном инициировании двух металлохелатов, изучили их поведение как инициаторов по отдельности. Оказалось, что Co-комплекс обеспечивает более высокие начальные скорости полимеризации. Однако, одновременно с тем, средние скорости полимеризации у него гораздо меньше, что указывает на больший ингибирующий эффект по сравнению с Mn- хелатом. Содержание металла в полимерах, полученных при одинаковых концентрациях также больше для Co. Зависимость скорости полимеризации от концентрации инициатора имеет нелинейный характер для обоих металлокомплексов. Причем для Co-инициатора она имеет более экстремальный характер, указывающий на его более сильное ингибирующее влияние, чем Mn-хелат. Изучение МИ, содержащих только один металл показало, что зависимость скорости прививки от содержания металла в МИ имеет максимум: 0,15 мас.% для Mn и 0,05 мас.% для Co.

При инициировании полимеризации стирола смесями винил-β-дикетонатов Co и Mn получены МИ, содержащие в полимерной цепи фрагменты обоих металлов. При этом скорости процесса оказались гораздо ниже, чем в случае аддитивного действия инициаторов. Было выявлено, что ингибирующая составляющая растет в большей степени, чем инициирующая и определяется не столько природой металла, сколько его суммарным количеством в полимеризующейся системе. Определяющую роль при этом играет хелат Co, как более сильный ингибитор. Чем больше в смеси доля кобальтового комплекса, тем ниже скорости полимеризации. Содержание металлов в полимере при использовании эквимолекулярных количеств β-дикетонатов близко и его можно регулировать за счет варьирования концентраций. Для увеличения количества металлов в полимере процесс провели в растворителе – метилэтилкетоне, который является донорной добавкой. При этом ингибирующее действие металлокомплексов значительно снижается, а содержание металлов в полимере увеличивается ~ в 10 раз, что приводит к образованию сшитых структур.

При изучении инициирования полимеризации стирола гетерометаллическими МИ были обнаружены зависимости, близкие к тем, которые наблюдали при инициировании стирола смесями мономерных хелатов. Скорость полимеризации, как и в случае использования смесей мономерных хелатов, не является аддитивной. Она меньше, чем сумма скоростей для МИ с одним металлом. При близком содержании марганца в полимере скорости макроинициирования возрастают с уменьшением концентрации кобальта. Наибольшую скорость полимеризации проявляет образец, в котором концентрация обоих металлов близка к концентрационному максимуму для монометаллических МИ.

Таким образом, нами получены гетерометаллические полимерные металлокомплексы, содержащие в цепи фрагменты β-дикетонатов Co и Mn и показана возможность использования их как макроинициаторов прививочной полимеризации стирола.

СИНТЕЗ БІМЕТАЛІЧНИХ ПОЛІМЕРНИХ КОМПЛЕКСІВ, ЯКІ МІСТЯТЬ ФРАГМЕНТИ β-ДИКЕТОНАТІВ МАНГАНУ (II) ТА ЦИНКУ (II)

А.С. Счастливець, О.В. Шевченко, І.С. Волошановський

Одеський національний університет ім. І.І. Мечникова
Дворянська, 2, 65082, Одеса, Україна
volis15@ukr.net

В наших попередніх дослідженням вивчена можливість синтезу монометалічних полімерних комплексів з β-дикетонатними фрагментами. Такі сполуки можуть використовуватися як ефективні макроініціатори для отримання розгалужених та прищеплених полімерів, бактерицидні матеріали та імобілізовані каталізатори органічних реакцій.

В представленій роботі на основі 5-метил-5-гексен-2,4-діонатів мангану (II)(МГД-Mn) та цинку (II) (МГД-Zn) синтезовано біметалічні полімерні металокомплекси, які містять в структурі β-дикетонатні фрагменти цих металів. Біметалічні мономерні β-дикетонати синтезувати принципово неможливо, а полімерні комплекси, які містять в макромолекулі два і більше металів можуть бути синтезовані шляхом потрійної кополімеризації різних вініл-β-дикетонатів з віниловими мономерами. Але процес кополімеризації суттєво ускладнюється, тому що вініл-β-дикетонати одночасно виконують функції комономерів, ініціаторів та інгібіторів і співвідношення цих трьох функцій залежить від багатьох факторів, що відображається на кінетичній картині процесу.

Для встановлення особливостей такої потрійної кополімеризації вивчено кінетику бінарної кополімеризації стиролу з МГД-Mn та МГД-Zn. Процес проводили без використання додаткового ініціатору. У зв′язку з тим, що МГД-Zn при концентраціях вищих, ніж $0{,}5\cdot10^{-3}$ моль/л не розчиняється в стиролі кополімеризацію проводили у блоці та розчинах диметилформаміду (ДМФА). Показано, що МГД-Mn є активним ініціатором процесу. У розчинах ДМФА початкові швидкості кополімеризації значно вищі, ніж у блоці, тому що цей розчинник є донорною добавкою. Але використання донорних добавок значно ускладнює процес полімеризації, тому що донорні добавки по-різному діють на кінетику процеса. Так в залежності від природи мономеру та металу у β-дикетонатах їх дія значно змінюється. Для деяких хелатів донорні добавки прискорюють процес, а для інших, навпаки, зменшують.

Процес потрійної кополімеризації за участю двох халатних мономерів та стиролу при різних співвідношеннях цих сполук у блоці та у розчинах проходить із значно меншими швидкостями, ніж при використанні тільки МГД-Mn. Це свідчить про суттєву інгібіруючу дію МГД-Zn. Вміст металів в полімерах в межах еквімолекулярних концентрацій $1\text{-}3\cdot10^{-2}$ моль/л складає близько 0,5 мас.%, а молекулярні маси для всіх концентрацій складають $5\cdot10^5$. Слід підкреслити, що при всіх співвідношеннях концентрацій МГД-Mn та МГД-Zn отримані кополімери, збагачені цинковим халатом. Це може бути пов′язано з константами кополімеризації цих мономерів та інгібіруючою дією Zn-хелату, на якому відбувається обрив зростаючих ланцюгів.

Для пришвидшення процесу потрійної кополімеризації та нівелювання інгібіруючої дії Zn-хелату було вивчено цю кополімеризацію з додаванням додаткового ініціатора – пероксиду бензоїлу (ПБ) з концентрацією $2\cdot10^{-2}$ моль/л. При цьому у декілька разів зростають початкові та середні швидкості полімеризації, а вміст металів у кополімерах зріс значно менше. Отримані кополімери також збагачені Zn-фрагментами. При цьому молекулярні маси продуктів зменшилися у декілька разів. При еквімолекулярних концентраціях хелатних мономерів $3\cdot10^{-2}$ моль/л молекулярна маса зменшилась більш, ніж у 10 разів, а при концентраціях $1\cdot10^{-2}$ моль/л, лише у 4 рази.

Таким чином, з метою оптимізації синтеза гетерометалічних полімерних комплексів β-дикетонатного типа вивчені кінетичні характеристики процесу, молекулярні маси отриманих полімерів та визначена кількість металів у кополімерах. Показано, що при сумісній присутності двох ініціаторів-мономерів проявляється ефект антагонізму їх ініціюючої дії. Отримані полімери при всіх співвідношеннях концентрацій халатних мономерів збагачені Zn у порівнянні з їх концентрацією в мономерній сумішші. Знайдені оптимальні умови синтезу біметалічних макрокомплексів з β-дикетонатними фрагментами Mn та Zn. Отримані розчинні кополімери з різним співвідношенням металів та різними молекулярними масами. Показана можливість регулювання властивостей синтезованих продуктів за рахунок співвідношення концентрацій комономерів та умов проведення полімеризації.

ГИБРИДНЫЙ ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ ФТОРИРОВАННОГО В ЯДРО АРОМАТИЧЕСКОГО ПОЛИЭФИРА

И.М. Ткаченко[1], Ю.Н. Кононевич[2], О.В. Шекера[1], В.В. Шевченко[1]

[1]Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины
Харьковское шоссе, 48, 02160, Киев, Украина
shekerao@ukr.net
[2]Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН
ул. Профсоюзная, 70, 117393 Москва, Россия

Гидросилилированием аллилсодержащего фторированного в ядро полиарилового эфира триэтоксисиланом в присутствие катализатора Карстедта получен полимер с триэтоксисилильными фрагментами вдоль полимерной цепи. Разработан способ проведения золь-гель метода для получения гибридного органо-неорганического материала на основе синтезированного полимера. Изучено влияние введения неорганической составляющей на механические и термические свойства в сравнении с нефункционализированным аллилсодержащим полимером.

Одновременное введение в состав полимера ароматических фторированных в ядро фрагментов и неорганической составляющей помимо термостойкости может придать полученному материалу новый комплекс уникальных свойств. При этом, если композиты на основе фторированных в ядро полимеров и неорганического наполнителя известны [1, 2], то данные об органо-неорганических гибридных материалах практически отсутствуют. Цель данной работы – получение гибридного органо-неорганического материала золь-гель методом на основе фторированного в ядро полиарилового эфира (ФПАЭ).

Ранее нами был разработан метод синтеза фторированного аллилсодержащего бисфенола на основе 4,4'-[(2,3,5,6-тетрафтор-1,4-фенилен)-бис(окси)]дифенола, поликонденсацией которого с декафторбифенилом получен ФПАЭ с аллильными группами вдоль цепи (ФПАЭ-1, рис. 1) [3]. Изучение влияния оснований K_2CO_3 и NaH при синтезе ФПАЭ-1 на его молекулярную массу и физико-химические свойства показало, что оптимальным основанием является K_2CO_3 (табл.).

Для определения возможности золь-гель метода, и соответственно влияния неорганической составляющей на свойства конечного полимера, нами в качестве исходного полимера, был выбран именно ФПАЭ-1, полученный с использованием для генерации фенолят-инов NaH.

Для реализации поставленной цели, гидросилилированием аллилсодержащего ФПАЭ-1, получен ФПАЭ-2 с триэтоксисилильными фрагментами (рис. 1). Гидросилилирование проводили в растворе толуола триэтоксисиланом с использованием катализатора Карстедта (3) при комнатной температуре (рис. 1).

Завершенность реакции гидросилилирования контролировали с помощью ^{1}H ЯМР спектроскопии по исчезновению сигналов протонов характерных для аллильных фрагментов ФПАЭ-1. Установлено, что реакция гидросилилирования полностью протекает на протяжении 20 ч.

В результате гидрофобности ФПАЭ-3, гидролиз его триэтоксисилильных групп в типичных условиях (добавление воды) приводит к частичному осаждению полимера. Поэтому гидролиз проводили влагой воздуха в отсутствие катализаторов с использованием как гигроскопичного растворителя – тетрагидрофурана. Такой подход приводит к равномерному гидролизу триэтоксисилильных групп и соответственно однородному распределению неорганической составляющей в составе фторированного полимера. После удаления тетрагидрофурана, полученную пленку гибридного органо-неорганического ФПАЭ-3 (рис. 3) дополнительно выдерживали в воде и затем термообрабатывали по 1 часу при температурах 80 и 100°C и далее 2 часа при 120°C.

Таблица

Свойства аллилсодержащего ФПАЭ, полученного в разных условиях

Полимер	Основание	Характеристическая вязкость, дл/г	M_n	M_w/M_n	Прочность на разрыв, МПа	T_c, °C	$T_{5\%}$, °C
ФПАЭ-1	NaH	0.19	7700	2.3	Хрупкая пленка	84	250
ФПАЭ-1	K_2CO_3	0.42	17500	1.8	54	103	350

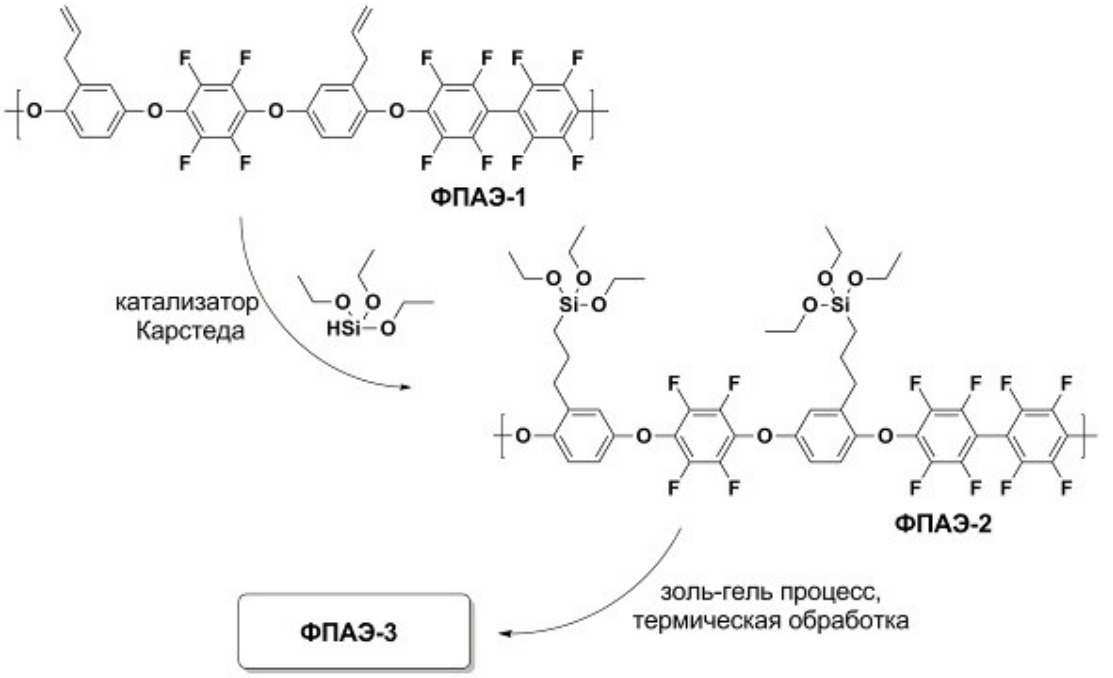


Рисунок 1. Схема синтеза органо-неорганического гибрида ФПАЭ-3.

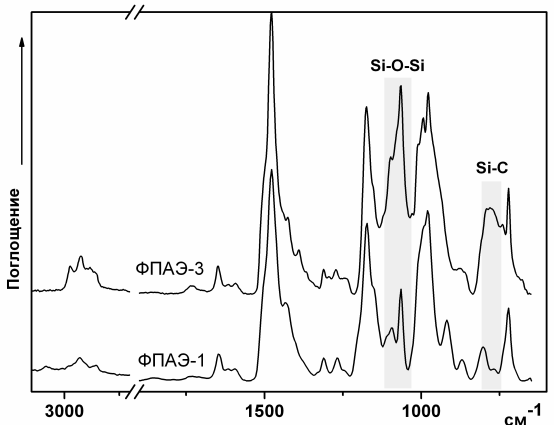


Рисунок 2. ИК спектры полимеров ФПАЭ-1 и ФПАЭ-3.

ФПАЭ-3 получен в виде пленки и является нерастворимым в органических растворителях, разбавленных растворах кислот и щёлочей. В ИК спектре ФПАЭ-3 присутствует интенсивная широкая полоса поглощения при 1065 $см^{-1}$, соответствующая валентным колебаниям Si–O–Si связей [4] (рис. 2). Помимо этого, в ИК спектре ФПАЭ-3, в отличие от ИК спектра ФПАЭ-1, появляется и полоса поглощения при 780 $см^{-1}$ указывающая на присутствие в полимере связи Si–C (рис. 2). Остальные полосы поглощения ФПАЭ-4, отвечающие за наличие связей Ar-O-Ar, C=Cаром, C-F и др. близки к таковым исходного ФПАЭ-1 и описаны в работе [3].

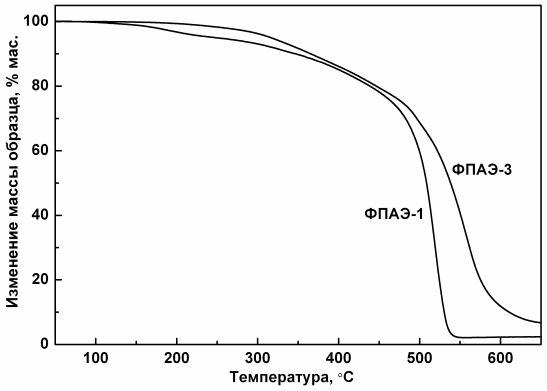


Рисунок 3. Термогравиметрические кривые полимеров ФПАЭ-1 и ФПАЭ-3.

Из таблицы видно, что измерить механические характеристики ФПАЭ-1, полученного с применением NaH, не удалось, ввиду хрупкости его пленки. Тогда как введение в состав ФПАЭ-1 неорганической составляющей, позволило придать органо-неорганическому полимеру ФПАЭ-3 достаточно хорошие механические свойства. Так, пленка ФПАЭ-3 характеризуется прочностью на разрыв 36 МПа, а относительным удлинением – 8 %.

Введение в состав ФПАЭ-1 неорганической составляющей значительным образом улучшает и его термостабильность (рис. 2). Согласно данным термогравиметрического анализа температура начала разложения ФПАЭ-1 при термоокислительной деструкции,

соответствующая 5%-ной потери массы, составляет 250˚С. Такая же потеря массы для ФПАЭ-3 наблюдается при температуре – 320°С.

Таким образом, разработан способ введения в состав фторированных в ядро полиариловых эфиров триэтоксисильных групп и получения на основе такого функционализированного полимера гибридного органо-неорганического материала. Показано, что присутствие в составе ФПАЭ неорганической составляющей (ФПАЭ-3) улучшает его химическую и термическую стабильности, а также механическую прочность в сравнении с исходным нефункционализированным линейным ФПАЭ (ФПАЭ-1).

Работа выполнена при поддержке ДФФД Украины, проект № Ф53.3/025-2013

1. Y.M. Kim, S.H. Choi, H.C. Lee, M.Z. Hong, K. Kim, H.-I. Lee, Electrochim. Acta 49 (2004) 4787-4796.
2. M.H. Woo, O. Kwon, S.H. Choi, M.Z. Hong, H.-W. Ha, K. Kim, Electrochim. Acta 51 (2006) 6051-6059.
3. I.M. Tkachenko, O.V. Shekera, V.V. Shevchenko, Polym. Sci. Ser. B. 55 (2013) 336-343.

ВПЛИВ ХІМІЧНОЇ БУДОВИ АНІОННОГО ПОЛІЕЛЕКТРОЛІТУ НА СТРУКТУРУ ПОЛІЕЛЕКТРОЛІТНИХ КОМПЛЕКСІВ

В.І. Штомпель, В.Л. Демченко, Т.А. Поліщук, Ю.Ю. Керча

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

За допомогою методів рентгеноструктурного аналізу досліджена структура поліелектролітних комплексів на основі гідрохлориду полі-4-вінілпіролідону та Na-солі карбоксиметилцелюлози або поліметакрилової кислоти. Показано, що поліелектролітні комплекси на основі Na-карбоксиметил-целюлози мають шаристу структуру і аморфно-кристалічну структуру, а на основі Na-солі поліметакрилової кислоти – аморфну структуру зі слабким проявом кристалічної структури.

В останні три десятиліття один із основних напрямів дослідження полімерів присвячений поліелектролітним комплексам (ПЕК). Це обумовлено тим, що ці полімерні системи мають широке практичне застосування, зокрема, їх використовують в сільському господарстві для захисту грунту від ерозії, в целюлозно–паперовій промисловості в ролі флокулянтів для очистки води, у хімічній промисловості в ролі первапораційних мембран для видалення води з розчинників при їх однакових температурах кипіння, у фармацевтиці для виготовлення ліків пролонгованої дії, в нанотехнології в ролі багатошарових надтонких плівок та інших аспектах [1]. В залежності від мольного співвідношення аніонного і катіонного поліелектролітів (незалежно від їх іонної сили) утворюються стехіометричні ПЕК при еквімольному співвідношенні комплементарних груп протилежно заряджених поліелектролітів або нестехіометричні ПЕК у випадку інших мольних співвідношень цих груп в макроланцюгах поліелектролітів.

Незважаючи на чисельний масив наукових публікацій, присвячених переважно установленню факту утворення ПЕК та вивченню їх фізико-хімічних властивостей, структурні дослідження цих полімерних систем практично відсутні.

У зв'язку з цим, ставилось за мету дослідити вплив хімічної будови сильного аніонного поліелектроліту на структурну організацію поліелектролітних комплексів, в яких роль сильного катіонного поліелектроліту виконував гідрохлорид полі-4-вінілпіридину (П4ВП-Cl).

Для проведення досліджень використовували сильні аніонні поліелектроліти: Na-сіль карбоксиметилцелюлози (Na-КМЦ) та Na-сіль поліметакрилової кислоти (Na-ПМК).

Формування поліелектролітних комплексів виконували шляхом змішування 5%-их водних розчинів попередньо протонованого соляною кислотою полі-4-вінілпіролідону – П4ВП-Cl і Na-КМЦ, в одному випадку, а в іншому – П4ВП-Cl і Na-ПМК, взятих у певних мольних співвідношеннях у розрахунку на повторювальну ланку макроланцюгів катіонного і відповідного аніонного поліелектролітів. У результаті змішування 5%-их водних розчинів протилежно заряджених сильних поліелектролітів в обох випадках спостерігали практично миттєве утворення згустків, як прояв "молекулярного упізнавання" та самозбірки комплементарних макроланцюгів, що випадали в осад в результаті витримки суміші розчинів протилежнозаряджених поліелектролітів протягом 2 годин при 60°С. Цей осад і є ПЕК. Після промивки осадів водою до pH=6,8-7,0 їх виливали на скло, після висушування яких при 22 °С утворювались досить тверді безформні зразки, тому їх досліджували у вигляді порошків.

Структурні дослідження ПЕК виконували методами широко- і малокутового розсіювання рентгенівських променів за допомогою дифрактометрів ДРОН-4-07 та КРМ-1. Дослідження проводили в CuK_α-випромінюванні, монохроматизованому Ni-фільтром.

При проведенні аналізу ширококутових рентгенівських дифрактограм першого типу ПЕК встановлено, що незалежно від мольного співвідношення П4ВП-Cl і Na-КМЦ (мольної частки катіонного поліелектроліту), отримані на їх основі поліелектролітні комплекси виявляють шарувату структуру. На це вказує прояв на всіх рентгенівських дифрактограмах цього типу ПЕК дискетного дифракційного максимуму з кутовим положенням $2\theta_{max}\approx4{,}4^\circ$. Відстань d між шарами макроланцюгів, що утворюють шарувату структуру ПЕК, становить, згідно із рівнянням Брегга:

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

де n=1 (для полімерів), λ – довжина хвилі характеристичного рентгенівського випромінювання (для CuK_α–випромінювання λ=0,154 нм), а θ – половинне значення кута розсіювання (2θ), становить 2,0 нм.

Як показала оцінка контурної довжини іоновмісних бокових відгалужень макромолекулярних ланцюгів сильних

катіонного і аніонного поліелектролітів (схема), відстань між шарами протилежно заряджених макроланцюгів становить близько 2 нм, тобто шарувата структура в об'ємі цих ПЕК утворена протилежно зарядженими макроланцюгами поліелектролітів.

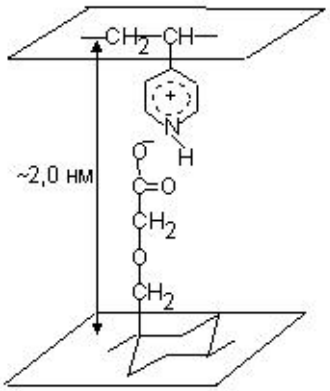


Схема. Схематичне зображення утворення шаруватої структури макромолекулами П4ВП-Cl і Na-КМЦ з величиною d~2 нм.

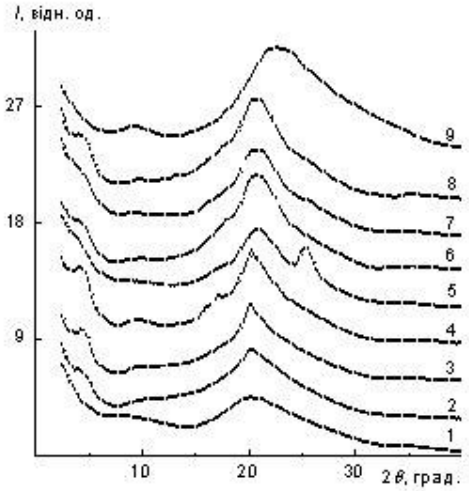


Рисунок 1. Ширококутові рентгенівські дифрактограми зразків Na-КМЦ (1) і П4ВП-Cl (9) та ПЕК, в яких мольна частка П4ВП-Cl становить: 0,05 (2), 0,08 (3), 0,25 (4), 0,50 (5), 0,80 (6), 0,89 (7) і 0,92 (8).

Із аналізу ширококутових рентгенівських дифрактограм (рис. 1) витікає, що у вихідному стані П4ВП-Cl і Na-КМЦ мають аморфну структуру, тоді як ПЕК – аморфно-кристалічну, найбільшим виявом якої характеризується стехіометричний ПЕК, для формування якого протилежно заряджені поліелектроліти взяті в еквімольному співвідношенні. На це вазує прояв на рентгенівській дифрактограмі цього зразка ПЕК чіткого дифракційного максимуму дискретного типу при $2\theta_{max}$=25,5° (крива 5). Проведена за методом Шеррера [2] оцінка величини ефективного розміру L кристалітів показала, що L≈4,6 нм.

За даними малокутової рентгенографії встановлено, що лише зразок стехіометричного ПЕК на основі П4ВП-Cl і Na-КМЦ має мікрогетерогенну структуру з ефективним розміром мікрообластей гетеро-генності (кристалітів і аморфних областей) l_p~40 нм.

При проведенні аналізу ширококутових рентгенівських дифрактограм зразків ПЕК, сформованих на основі П4ВП-Cl і Na-ПМК (рис. 2), шарувата структура не виявлена, при цьому навіть при мольній частці 0,75 катіонного поліелектроліту в ПЕК більший прояв має структура аніонного поліелектроліту. На це вказує практично незмінне кутове положення дифракційних максимумів дифузного типу, які мають місце на дифрактограмі чистого зразка Na-ПМК (крива 1) та зразків ПЕК.

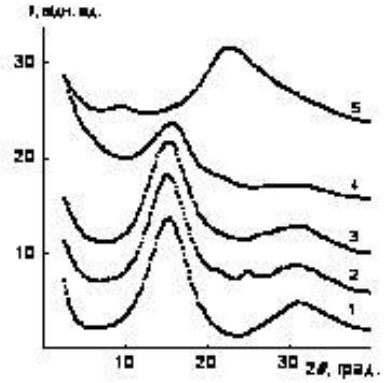


Рисунок 2. Ширококутові рентгенівські дифрактограми зразків Na-ПМК (1), П4ВП-Cl (5) та ПЕК, мольна частка П4ВП-Cl в яких становить: 0,25 (1), 0,50 (2) і 0,75.

Незважаючи на аморфну структуру вихідних П4ВП-Cl і Na-ПМК, зразки ПЕК мають прояв частково-кристалічної структури, про що свідчить дисретний дифракційний максимум при $2\theta_{max}$=25,0° (крива 2) та ще меншої інтенсивності при $2\theta_{max}$= 26,1° (крива 3). Однак ці прояви кристалічності є значно меншими, ніж в об'ємі ПЕК на основі П4ВП-Cl і Na-КМЦ. За даними малокутової рентгенографії, зразки ПЕК на основі Na-ПМК мають мікрогетерогенну структуру із середньою величиною l_p≈3 нм.

1. Кабанов В.А. //Успехи химии. –2005. –Т.74, №1. –С.5–23.
2. Гинье А. Рентгенография кристаллов. Теория и практика. –М.: Физматгиз, 1961. – 604 с.

СОРБЦІЙНА АКТИВНІСТЬ ЛІОФІЛЬНИХ ГІБРИДНИХ ОРГАНО-НЕОРГАНІЧНИХ ПОЛІМЕРНИХ СИСТЕМ

Є.П. Мамуня, М.В. Юрженко, Є.В. Лебедєв, І.М. Паращенко, Е.П. Гладкий

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
Харківське шосе 48, 02160 Київ, Україна
iurzhenko@ihvs.nas.gov.ua

В роботі синтезовано два типи органо-неорганічних систем (ОНС): А) на основі макродіізоціанату МДІ (органічна фаза) і металсилікату МС (неорганічна фаза) з утворенням еластичної рідкозшитої органо-неорганічної сітка МДІ/МС; Б) додатково містив ізоціанатвмісну модифікуючу добавку органічної фази - поліізоціанат ПІЦ. Встановлено, що кінетичні залежності сорбції води та наростання внутрішніх пружних зусиль при сорбції в ОНС двох типів підкоряються рівнянню Фіка. Модифікація ОНС приводить до зменшення швидкості надходження сорбату (води) в полімер через утворення густозшитої сітки ПІЦ/МС.

Ліофільність характеризує здатність твердих тіл до взаємодії з рідинами через міжмолекулярну взаємодію. Інтенсивна взаємодія між молекулами рідини і твердого тіла може бути охарактеризовано ліофільністю, а слабка взаємодія – ліофобністю. Найбільше ці поняття відносять до високомолекулярних сполук, а також до колоїдно-дисперсного стану твердого тіла. Ліофільні речовини добре змочуються, набухають або розчиняються у даній рідині. Кількісно ліофільність або ліофобність можна визначати декількома методами. У теплофізичному методі вимірюється кількість теплоти, яка виділилася при розчиненні, набуханні або змочуванні речовини. Також розповсюджений метод оцінки ліофільності/ліофобності по вимірюванню крайового куту каплі рідини, нанесеної на тверду поверхню. У випадку набухаючих твердих тіл ліофільність визначається по кількості і швидкості входження рідкого сорбату в об'єм твердого сорбенту. У найбільш практично важливому випадку взаємодії речовини з водою ліофільність та ліофобність називаються гідрофільністю і гідрофобністю. Міжмолекулярні сили взаємодії в при цьому визначаються силами Ван-дер-Ваальса [1].

В роботі синтезовано органо-неорганічні системи (ОНС) на основі макродіізоціанату МДІ (органічна фаза) і металсилікату МС (неорганічна фаза). Реакція полімеризації протікає за рахунок взаємодії вільних NCO-груп органічної частини з ОН-групами металсилікату. При цьому утворюється еластична органо-неорганічна сітка МДІ/МС, яка є рідкосшитою внаслідок низького вмісту NCO-груп в МДІ. Співвідношення органічна/неорганічна фази в реакційній суміші складало МДІ/МС=70/30.

Було синтезовано два види ОНС: перший тип А) містив тільки МДІ і МС у вказаному співвідношенні, другий тип Б) додатково містив ізоціанатвмісну модифікуючу добавку - поліізоціанат ПІЦ, при цьому співвідношення компонентів в реакційній суміші складало МДІ/ПІЦ/МС=60/10/30. Ціллю введення модифікуючої добавки було оцінити в якій мірі еластичні властивості полімерної матриці впливають на характер сорбції води в ОНС, тобто на її ліофільні властивості. Введення ізоціанатвмісної добавки, яка приймає участь у реакції полімеризації за рахунок наявності вільних NCO-груп, змінює характеристики полімерної матриці, залишивши властивості неорганічної фази незмінними. Порівняно з МДІ, ПІЦ має нижчу молекулярну масу (250 проти 4500) і велике число вільних NCO-груп (32% проти 3,6%). Внаслідок цього утворюється жорстка органо-неорганічна сітка ПІЦ/МС, яка співіснує поряд з еластичною сіткою МДІ/ПІЦ, тобто полімер являє собою систему з взаємопроникними сітками, еластичною і жорсткою [2]. Природньо, що механічні і сорбційні властивості таких двох ОНС, типу А і типу Б, мають розрізнятися.

Органічний і неорганічний компоненти, а також модифікуючи добавка, змішувалися протягом 5 хвилин, потім реакційна суміш виливалася в тефлонову форму, де йшла полімеризація протягом 24 годин при температурі 20±1 °С. Розмір зразку для вимірювань був у формі диску діаметром 9 мм і товщиною біля 1,5 мм. Сорбційні властивості та кінетика дії внутрішніх пружних сил досліджувалися шляхом експозиції зразку ОНС у дистильованій воді при температурі 20±1 °С за допомогою періодичного аналітичного зважування, вимірювання його геометричних параметрів (діаметру і товщини) та датчика зусиль.

Відносна кількість сорбованої води ΔP, визначалася за рівнянням:

$$\Delta P = \frac{P - P_0}{P_0} \qquad (1)$$

де P – маса зразка після експозиції у воді, P_0 – первісна маса сухого зразка.

З геометричних вимірювань вираховувалися відносні зміни об'єму зразку при набуханні:

$$\Delta V = \frac{V - V_0}{V_0} \quad (2)$$

де V – об'єм зразка після експозиції у воді, V_0 – первісний об'єм зразка.

На рис. 1 показані результати сорбції по зміні ваги зразку для обох типів ОНС, немодифікованого А і модифікованого Б. Як видно, В ОНС типу Б рівень водопоглинання значно менше. Як відмічалося вище, наявність ізоціанатвмісного модифікатора ПІЦ в цій ОНС приводить до формування більш жорсткої густо зшитої сітки, еластичні властивості якої нижчі, ніж в ОНС А, отже і сорбційна ємність менша. За 400 годин експозиції сорбція води складає 400% для ОНС-А и 210% для ОНС-Б, тобто удвічі менше.

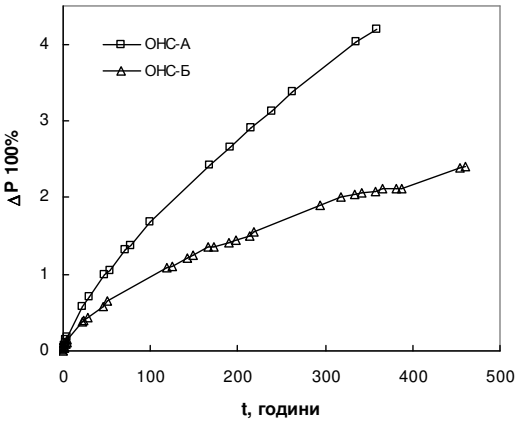


Рисунок 1. Залежність сорбції води (по вазі) від часу експозиції зразків двох типів ОНС у воді.

По цих даних можливо оцінити швидкість дифузії сорбату (води) у досліджувані системи, якщо процес сорбції підкоряється другому закону Фіка [3], який в умовах реального експерименту, коли зразок має кінцеві розміри, але його товщина l набагато менша інших вимірів, для початкової стадії дифузії може бути приведено до виду [4]:

$$\frac{P_t}{P_{eq}} = 4\left(\frac{Dt}{\pi(2l)^2}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (3)$$

де P_t – маса сорбату в полімері за час дифузійного процесу t; P_{eq} – рівноважне значення маси сорбату в об'ємі полімеру; D – коефіцієнт дифузії.

З рівняння (3) слідує, що в координатах $P_t/P_{eq} \propto t^{1/2}$ сорбційні криві повинні спрямлятися і коефіцієнт дифузії D може бути розрахований з нахилу цих прямих. На рис. 2 показана ізотерма сорбції в координатах рівняння Фіка, (при цьому P_t=ΔP). Як видно, процес сорбції води в системах ОНС-А та ОНС-Б підкоряється фіківський залежності і ізотерми сорбції є лінійними.

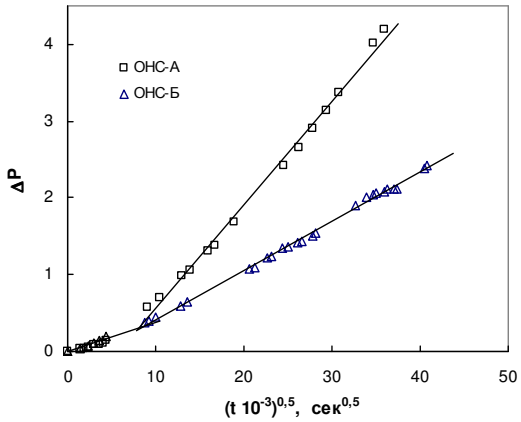


Рисунок 2. Сорбційні характеристики двох типів ОНС у фіківських координатах.

Для обох систем характерним є наявність початкової ділянки з меншим нахилом, яка займає невеликий проміжок часу (20 годин) порівняно з загальним часом дифузії (~400 годин) також підкоряється дифузійному закону сорбції. Цей ефект може бути зв'язаний з присутністю на поверхні зразку шару з більш щільною структурою, відміною від структури об'єму, за рахунок того, що при твердженні поверхня зразку контактувала з атмосферною вологою. Відомо, що твердження МДІ (без МС) в атмосферних умовах відбувається за рахунок взаємодії вільних NCO-груп з молекулами H_2O, які постачає волога повітря.

Оскільки значення рівноважної маси сорбату P_{eq} в об'ємі полімеру не досягнуто, графік даний в координатах $P_t \propto t^{0,5}$, звідки неможливо розрахувати чисельне значення коефіцієнтів дифузії, але можливо кількісно оцінити швидкість проникнення сорбату в полімер S ($c^{-0,5}$) з нахилів прямих:

$$S = \Delta P/t^{0,5} \quad (4)$$

Такий розрахунок дає наступні значення: 0,038 $c^{-0,5}$ для початкової ділянки і 0,136 та 0,064 $c^{-0,5}$ для ОНС-А і ОНС-Б, відповідно. Отже, початкова ділянка показує саму низьку швидкість надходження, що свідчить про щільну структуру поверхневого шару. Коли цей шар насичується сорбатом в результаті дифузії, густина молекулярного пакування в ньому зменшується і сорбат починає надходити до об'єму без затримки поверхневим шаром. Що стосується полімерних систем ОНС-А і ОНС-Б, то швидкість надходження сорбату до системи ОНС-А вдвічі вища, ніж до ОНС-Б, що пояснюється впливом модифікатору ПІЦ на формування більш щільної структури ОНС-Б.

Вимірювання як ваги, так і об'єму зразку при набуханні дає змогу співставити відповідність збільшення об'єму полімеру до кількості сорбованої води. На рис. 3 показана залежність відносної зміни об'єму ΔV від відносного збільшення ваги зразку ΔP внаслідок сорбції

води. Видно, що зміна об'єму є лінійною залежністю від кількості сорбованої води для обох типів ОНС, але є і відмінності. Для ОНС-Б спостерігається початкова ділянка, де зміна об'єму незначна відносно поглиненої води, тоді як в ОНС-А об'єм починає зростати пропорційно збільшенню ваги одразу. Як слідує з рівнянь (1) і (2), нахил прямої ΔV/ΔP є величиною відносного питомого об'єму:

$$\nu = \Delta V / \Delta P = \frac{(V - V_0) \cdot P_0}{(P - P_0) \cdot V_0} \qquad (5)$$

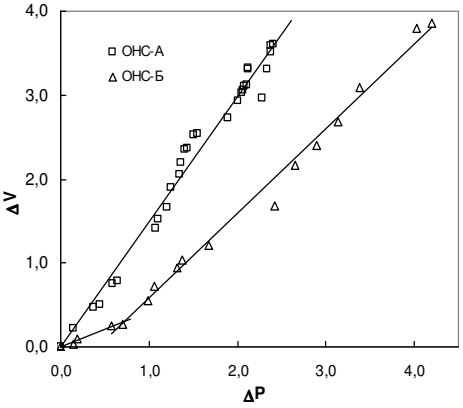


Рисунок 3. Взаємозв'язок зміни ваги і об'єму при сорбції води для двох типів ОНС.

Для ОНС-А величина ν становить 1,49, це вказує, що об'єм полімеру зростає в більшій мірі, ніж кількість сорбованої води. Для ОНС-Б величина ν = 1,0, це вказує, що збільшення об'єму зразку обумовлено виключно об'ємом сорбованої води в ОНС-Б. Слід відмітити, що для початкової ділянки ОНС-Б значення ν = 0,42, тобто збільшення об'єму полімеру є менше, ніж об'єм сорбованої води. Отже, в початковий період сорбція води супроводжується збільшенням густини зразку. В ОНС-А, навпаки, відбувається зменшення густини полімеру (відносна густина ρ = 1/ν = 0,67), що свідчить про зменшення густини пакування полімерних макромолекул і появу додаткового вільного об'єму при сорбції води. В ОНС-Б наявність жорсткої гібридної сітки ПІЦ/МС заважає цьому ефекту.

Еволюцію внутрішнього зусилля F, діючого на органо-неорганічну систему ОНС-А під час сорбції води при фіксованому первісному об'ємі зразку за час експозиції у воді відображено на рис. 4. Як видно, порівняно з сорбцією у вільному стані, насичення досягається значно раніше, вже при часі експозиції більше 150 годин. При даному розмірі зразку максимальне зусилля досягає величини 7 Н. В перерахунку на кількість сорбованої води при насиченні, це складає величину біля 85 Н/г.

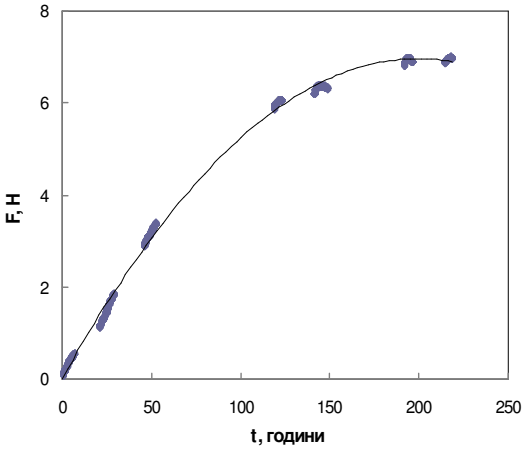


Рисунок 4. Кінетична залежність внутрішніх пружних зусиль у зразку від часу експозиції у воді.

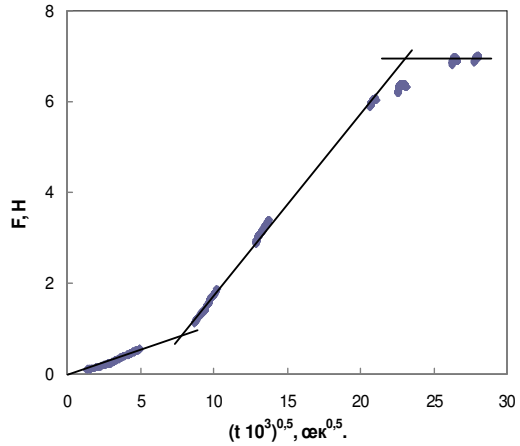


Рисунок 5. Зміна внутрішніх пружних зусиль під час сорбції у фіківських координатах.

Для того, щоб з'ясувати, чи виконується дифузійний механізм для наростання зусилля під час сорбції, ця залежність була побудована у фіківських координатах (рис. 5). Видно, що залежність складається з трьох лінійних ділянок, тобто дифузійний механізм має місце. Початкова ділянка має менший нахил і по часу (20 годин) співпадає з початковою ділянкою на сорбційній залежності на рис. 2. Подальша сорбція підкоряється фіківській лінійній залежності і нарешті зростання зусилля виходить на насичення (пересічення прямих) при експозиції 140 годин. Як видно, кінетика наростання внутрішніх зусиль корелює з сорбційними залежностями ОНС.

1. Фролов Ю. Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. М.: Химия, 1988.- 464 с.
2. Mamunya Ye.P., Iurzhenko M.V., Lebedev E.V., Ischenko S.S., Boiteux G., Seytre G. J. Non-Cryst. Sol. 2007. Vol. 353. P. 4288–4292.
3. Манин В.Н., Громов А.Н. Физико-химическая стойкость полимерных материалов в условиях эксплуатации. Л-д: Химия, 1984, 224 с.
4. Shan A.P., Gupta R.K., Gangarao H.V.S., Powell C.E. Polym. Eng. Sci. 2002. V.42, N9. P.1852-1863.

ПУБЛІКАЦІЇ

PUBLICATIONS

СРАВНЕНИЕ ДВУХ МЕТОДОВ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИАМИДА-6

В.Л. Авраменко, А.Э. Карими Язди

Национальный технический университет "Харьковский политехнический институт"
21, ул. Фрунзе, Харьков, 61002, Украина, тел. 707-61-09, факс 707-61-09
avramenko@kpi.kharkov.ua

Приведены результаты сравнительных исследований свойств нанокомпозитов на основе полиамида-6, полученных анионной полимеризацией ε–капролактама в присутствии О-ММТ и нанокомпозитов полученных экструзионным смешением полиамида-6 и О-ММТ.

Нанотехнологии – это ключевой революционный скачок 21 века в технологии и материаловедении. Многофазные композиты полимеров с наноструктурами органических, неорганических и полимерных добавок сейчас привлекают пристальное внимание ученых и практиков, прежде всего, в связи с тем, что новые материалы по сравнению с обычными композитами полимеров обладают улучшенными физико-механическими, термическими и др. свойствами. В последнее десятилетие очень активно развивается именно прикладное направление технологии получения нанокомпозитов из, прежде всего, слоистых силикатов с размером частиц 1-100 нм и различных полимеров.

Свойства композитов полимеров и органических (неорганических) наночастиц определяются природой смешиваемых компонентов и структурой получаемых композитов.

Выделяется три основных морфологических структуры нанокомпозитов и три способа (техники) смешения полимеров с наночастицами:

1. отдельно фазы полимера и наночастиц
2. с интеркаляцией – внедрением фазы полимеров в фазу наночастиц
3. с расслоением фазы наночастиц фазой полимеров

Эти типы смешения возможно достичь тремя способами, которые активно используются в полимерной промышленности в последнее десятилетие:

1. диспергированием в растворах
2. совместной полимеризацией *in situ*
3. смешением в расплаве

ПА-6 является одним из полимеров, на основе которого могут быть получены нанокомпозитные материалы как методом полимеризации in situ, так и методом смешения полимера с наполнителем в экструдере. Поэтому, для оценки эффективности влияния этих методов получения на конечные свойства полимерных нанокомпозиционных материалов, представляло интерес исследование формирования наполненных нанокомпозитных материалов на основе ПА-6 полученных анионной полимеризацией ε-капролактама in situ и сравнение свойств полученных нанокомпозитных материалов со свойствами нанокомпозитных материалов на основе ПА-6, полученных смешением в экструдере. С этой целью, в работе были изучены горючесть, и физико-механические свойства композитов на основе ПА-6.

Объектом исследования служил ε-капролактам (ф. BASF, Германия), гексаметилендиизоцианат – активатор (ГМДИ) (ф. Rhodia, Франция) и катализатор – натриевая соль ε–капролактама (Na-K) (ф. karangin, Иран). В качестве наполнителя использовали наноглину (монтмориллонит) (Cloisite 15 A) (ф. Clay Southern, США). Испытание исследуемых ПКМ на горючесть, в зависимости от природы и концентрации наполнителей, проводили по стандарту UL-94 (определение огнеопасности), ASTM D635 (определение степени горения) и ASTM D2863 (определение кислородного индекса). Из физико-механических свойств ПКМ были исследованы модуль Юнга и ударная вязкость.

В табл. 1–2 приведены исследуемые составы полученных нанокомпозитов полимеризацией in situ и экструзией, соответственно (в % масс.).

Таблица 1

Составы нанокомпозитных материалов на основе ПА-6, полученных анионной полимеризацией ε-капролактама in situ

№	Наполнитель, % масс.	Катализатор, % масс.	Активатор, % масс.	Мономер, % масс.
	оММТ			
1	-	4	4	92
2	1	4	4	92

Таблица 2

Составы нанокомпозитных материалов на основе ПА-6, полученных смешением методом экструзии

№	ПА-6, % масс.	Наполнитель, % масс.
		оММТ
1/	100	-
2/	99	1

Экспериментальные данные по определению горючести и физико-механических свойств нанокомпозитных материалов на основе ПА-6 и о-монтмориллонита полученных полимеризацией ε-капролактама *in situ* и экструзей, представлены в табл. 3–4.

Таблица 3

Горючесть и физико-механические свойства нанокомпозиций ПА-6-оММТ, полученных анионной полимеризацией ε-капролактама *in situ*

Состав	Испытания по стандарту UL-94		КИ, %	*E*, МПа	*a*, кДж/м²
1	V_2	V_2	19	1200	11.2
2	V_1	V_2	27	1330	10,6

Таблица 4

Горючесть и физико-механические свойства нанокомпозиций ПА-6-оММТ, полученных экструзией

Состав	Испытания по стандарту UL-94		КИ, %	*E*, МПа	*a*, кДж/м²
1/	V_2	V_2	19	1084	7,07
2/	V_2	V_2	26	1280	9

Как и следовало ожидать, показатели, характеризующие горючесть (стандарт UL-94 и кислородный индекс) практически не отличаются от показателей, образцов полученных обычными способами, поскольку содержание наполнителя в композициях одинаково.

Однако, по физико-механическим показателям нанокомпозиции, полученные экструзионным способом уступают показателям нанокомпозиций, полученных полимеризацией ε-капролактама *in situ*. На рисунках 1-3 представлены результаты малоуглового рентгенофазового анализа композитов ПА-6-оММТ, полученных полимеризацией ε-капролактама in situ.

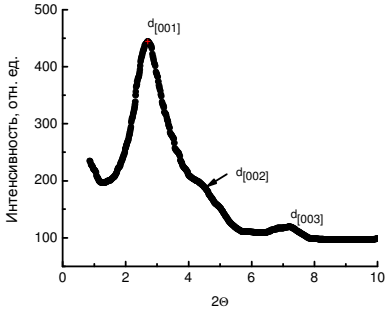


Рисунок 1. Дифрактограмма исходного оММТ.

На рисунке 1 приведена дифрактограмма исходного оММТ которая характеризуется тремя базальными рефлексами (первичным (d[001]), вторичным (d[002]) и третичным d[003]) слоистой структуры органосиликата в области исследуемых углов. Из дифрактограммы, представленой на рисунке 2 видно, что после смешения оММТ с мономером до начала реакции полимеризации происходит увеличение межслоевого пространства оММТ за счет интеркаляции в него молекул ε-капролактама, о чем свидетельствует исчезновение базальных рефлексов d[001] и d[002] и смещение рефлекса d[003] в область меньших углов.

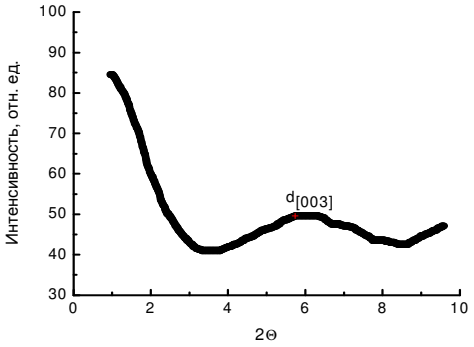


Рисунок 2. Дифрактограмма нанокомпозита ПА-6+1% оММТ до начала реакции полимеризации.

После реакции полимеризации происходит образование эксфолиированного нанокомпозита, что подтверждается дифрактограммой, приведенной на рисунке 3, которая характеризуется отсутствием любых базальных рефлексов.

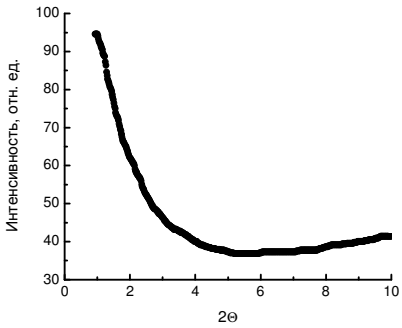


Рисунок 3. Дифрактограмма нанокомпозита ПА-6 + 1% оММТ после реакции полимеризации.

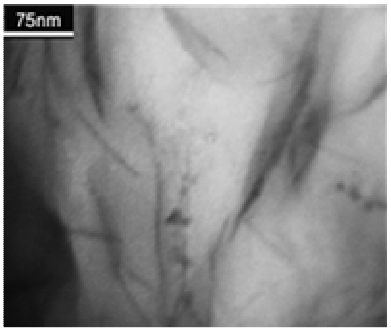


Рисунок 4. Нанокомпозит, полученный методом полимеризации ε-капролактама in situ.

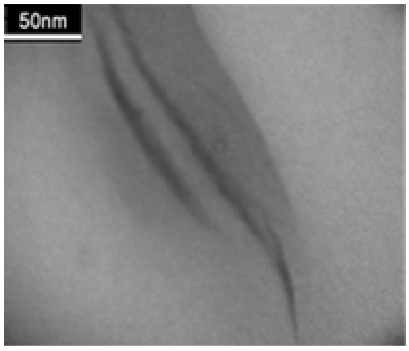


Рисунок 5. Нанокомпозит, полученный методом экструзии.

Выводы о структуре нанокомпозитов, полученных как полимеризацией in situ, так и экструзионным методом, полностью согласуются с данными, полученными методом трансмиссионнай электроннай микроскопия.

Из рис. 1-2 видно, что, в конечных нанокомпозитах, полученных как полимеризацией ε-капролактама in situ (рис.4), так и экструзией (рис.5), частички органоглины полностью расслоенные.

НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНА КОПОЛІМЕРИЗАЦІЯ ОЛІГОМЕРНИХ КАУЧУКІВ З МОДИФІКОВАНИМИ ОЛІГОЕСТЕРАКРИЛАТАМИ ТА ВЛАСТИВОСТІ КОПОЛІМЕРІВ

Ю.А. Анісімов, С.М. Фурдуй, Ю.М. Анісімов

Одеський національний університет ім. І.І. Мечникова
Дворянська вул., 2, 65026, Одеса, Україна
vant-hoff@mail.ru

Олігомерним каучуком (ОК) є полібутадієновий олігомер марки Krasol LBH з молекулярною масою 3000 відносних одиниць. Досліджено кінетику прищепної кополімеризації різних типів олігоестеракрилатів (ОЕА) – діакрилатів МГФ-9 та олігомери уретантриметакрилата (Біс-ДМГ-уретан) до ОК в залежності від складу вихідних сумішей олігомерів та ініціюючих систем при температурах 20 – 40°С. На основі попередніх дослідів запропоновано ефективну систему пероксид бензоїлу – діацетилацетонат кобальта або марганцю.

Швидкість кополімеризації суміші олігомерів зростає пропорційно масовій частці ОЕА у вихідній суміші, далі досягає максимуму для МГФ-9 при масовій долі 0,75 і далі стає сталою, для Біс-ДМГ-уретану максимум досягається при 0,83 масової долі. Встановлено, що кополімеризація характеризується досить високою швидкістю при температурах 20 – 40°С. Розраховано теоретичні значення швидкості кополімеризації на основі даних реакційної здатності олігомерів і встановлене їх задовільне сходження з експериментальними даними.

Встановлено склад ланок олігомерів у одержаних кополімерах методом ІЧ спектроскопії в порівнянні з їх складом у вихідних сумішах. На основі одержаних даних розраховані Q-e фактори для досліджених олігомерів.

Досліджено основні фізико-механічні характеристики одержаних кополімерів в залежності від складу вихідної суміші. Питома ударна міцність кополімерів зростає до складу ОЕА у вихідній суміші: для МГФ-9 до 0,75 мас. долі, для Біс-ДМГ уретану до 0,83 мас. долі. Методом екстракції одержаних кополімерів встановлено параметри: ефективність щеплення та густина сітки, які відповідають зростанню ударної міцності кополімерів. Найбільше значення цього параметра спостерігається для кополімерів на основі Біс-ДМГ уретану. Встановлені оптимальні склади кополімерів з метою одержання удароміцних композитів за умов низькотемпературної кополімеризації.

ВОДОРОЗЧИННІ ОЛІГОМЕРИ НА ОСНОВІ β-ЦИКЛОДЕКСТРИНУ ТА ЇХ ЗАСТОСУВАННЯ У БІФАЗНОМУ ОРГАНОМЕТАЛІЧНОМУ КАТАЛІЗІ

І.В. Бабич[1], N. Kania[2], С.І. Сінельніков[1], E. Monflier[2], С.В. Рябов[1]

[1]Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
Харківське шосе, 48, 02160, Київ, Україна
igorbabych4@gmail.com
[2]Unité de Catalyse et de Chimie du Solide site Artois, Faculté des Sciences Jean Perrin, Université d'Artois
Rue Jean Souvraz, SP 18-62307 Lens Cedex, France

На основі β-циклодекстрину та гідроксипропіл-β-циклодекстрину і біфункціональних ароматичних ангідридів або діізоціанатів було синтезовано кілька нових груп водорозчинних олігомерів. Було досліджено вплив даних олігомерів у біфазному органометалічному каталізі на ефективність масопереносу при декарбоксилюванні алілундецилкарбонату (реакція Цуджі-Троста). Найвищу ефективність проявили зразки на основі гідроксипропіл-β-циклодекстрину та гексаметилендіізоціанату.

Гомогенний каталіз відомий як високоактивний та селективний процес. Тим не менше, використання різних каталітичних систем має ряд труднощів, пов'язаних з відділенням каталізатора від реакційного середовища і його подальшим рециклінгом. Ця проблема вирішується шляхом використання біфазного водно-органічного каталізу з водорозчинними лігандами. Суть біфазного каталізу полягає у використанні водно-органічного середовища, де субстрат міститься в органічному шарі, який не змішується з водою, а каталізатор іммобілізований на ліганді, розчиненому у воді. При інтенсивному перемішуванні відбувається контакт субстрату у водному або міжфазному середовищі з каталізатором, а при завершенні реакції каталізатор може бути видалений декантацією. Не дивлячись на те, що для водорозчинних субстратів біфазний водно-органічний каталіз реалізовується без труднощів, у випадку гідрофобних субстратів сильно обмежується масоперенос у водне середовище. Для розв'язання проблеми розчинності у воді гідрофобних субстратів використовуються різноманітні стратегії, одна з яких – використання водорозчинних полімерів на основі β-циклодекстрину як солюбілізаторів.

Відповідно до даної стратегії нами було синтезовано кілька нових груп водорозчинних олігомерів на основі β-циклодекстрину (β-ЦД) та гідроксипропіл-β-циклодекстрину (ГП-β-ЦД) і біфункціональних ароматичних ангідридів або діізоціанатів.

Синтез водорозчинних полімерів проводили в середовищі диметилформаміду. Зразки β-ЦД–ХТМА та β-ЦД–ПМДА одержували, проводячи реакцію між β-ЦД і хлоридом тримелітового ангідриду (ХТМА) або піромелітовим діангідридом (ПМДА) в присутності 4-диметиламінопіридину чи триетиламіну. Полімер β-ЦД–2,4-ТДІ–ТМА синтезували реакцією β-ЦД з 2,4-ТДІ та подальшою модифікацією цього аддукту тримелітовим ангідридом (ТМА). Зразок ГП-β-ЦД–ГМДІ одержували взаємодією ГП-β-ЦД і гексаметилендіізоціанату. Полімер β-ЦД–ІФП одержували в дві стадії. На першій проводили реакцію поліетиленгліколю, ММ 4000 (ПЕГ-4000) з 2,4-ТДІ, а потім до одержаного ізоціанатного форполімеру (ІФП) додавали β-ЦД у різному мольному співвідношенні. Схему реакції β-ЦД і хлоридом тримелітового ангідриду наведено на рис. 1.

На ^{1}H ЯМР спектрах полімерів у D_2O присутні всі зсуви, характерні для β-ЦД: 5 ppm 7 протонів H1 та 4,3–3,3 ppm 42 протонів H2–H6. Після реакції β-ЦД з ароматичними ангідридами на спектрах з'являється зсув від ароматичних протонів в області 8,0 ppm. З площі під зсувом H1 або H2–H6 β-ЦД і площі під зсувом ароматичних протонів було обчислене співвідношення β-ЦД й ароматичних ядер. Мас-спектри MALDI ToF було знято з використанням як матриці 2,5-дигідроксибензойної кислоти. На спектрах ЦД, зшитих ангідридами, наявні піки, що за m/z відповідають молекулам ЦД, функціоналізованим 3–5 молекулами залишків ангідридів; також є піки, відповідні олігомерам, до яких входить 2–3 молекули ЦД, зшиті ангідридом. На мас-спектрах ГП-β-ЦД, зшитого 2,4-ТДІ у співвідношенні 1:0,6, наявні піки, що відповідають мольним співвідношенням 1:1, 2:3, 3:5, при реакції вихідних компонентів в мольному співвідношенні 1:1 з'являється пік, який відповідає співвідношенню 4:7. ТГА аналіз зразків β-ЦД, зшитих ХТМА, показав зниження температури розкладу глюкопіранозного кільця від 312 до 261 °C при збільшенні вмісту ангідриду від 0,3 до 6 моль в розрахунку на 1 моль β-ЦД.

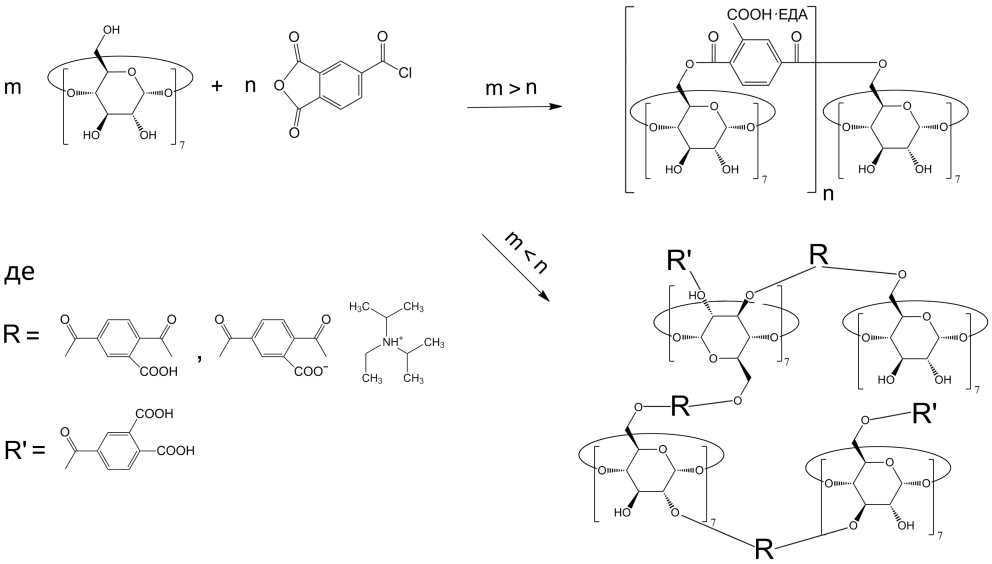


Рисунок 1. Схема реакції між β-ЦД і хлоридом тримелітового ангідриду.

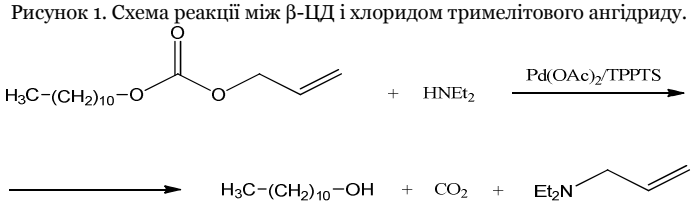


Рисунок 2. Схема реакції декарбоксилювання.

Для перевірки ефективності синтезованих полімерів у масопереносі як модельну було використано реакцію Цуджі–Троста — декарбоксилювання гідрофобного алілундецилкарбонату (рис. 2), яка застосовується для алілювання при синтезі біологічно активних сполук. Реакцію здійснювали за кімнатної температурі у присутності комплексу паладію з водорозчинним трифенілфосфінтрисульфонатом (ТФФТС) у водно-гептановому середовищі.

В органічній фазі розчиняли алілундецилкарбонат, у водній — циклодекстринвмісний полімер і каталізатор, суміш перемішували в атмосфері азоту. Хід реакції контролювали, визначаючи ступінь конверсії субстрату і швидкість реакції методом газової хроматографії.

Швидкість реакції в присутності синтезованих полімерів порівнювали зі швидкістю в присутності ГП-β-ЦД. Найвищу швидкість реакції спостерігали для полімерів β-ЦД–ХТМА та β-ЦД–2,4-ТДІ–ТМА, у присутності яких утворюється емульсія. Але утворення емульсії призводить до ускладнення при використанні таких полімерів, оскільки в такому випадку неможливо повністю декантувати водний розчин каталізатора. Для практичного використання придатними виявились зразки на основі ГП-β-ЦД і ГМДІ, що були ефективнішими за ГП-β-ЦД та не утворювали емульсії (рис. 3).

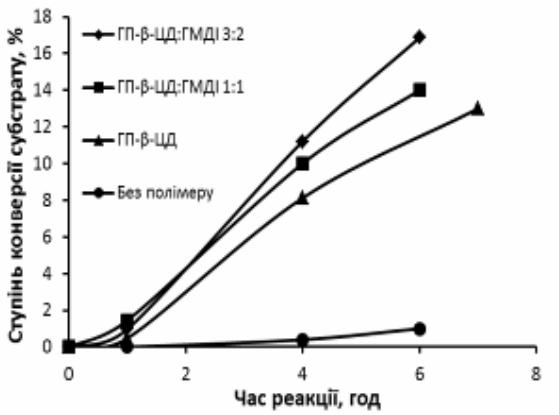


Рисунок 3. Швидкість реакції за участю полімерів ГП-β-ЦД–ГМДІ.

Каталітична система зі зразком на основі ГП-β-ЦД і ГМДІ була протестована на можливість багаторазового застосування. Після 4 год реакції декантували органічну фазу з продуктами реакції і поміщали нову, визначаючи швидкість реакції. Після п'ятиразового використання водної фази з каталізатором, тенденції до зниження швидкості реакції виявлено не було, тобто даний зразок разом із каталізатором можна використовувати циклічно.

СТРУКТУРА І ВЛАСТИВОСТІ НОВИХ ТЕРМОСТІЙКИХ ПОЛІЦІАНУРАТ/ПОЛІБУТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТНИХ НАПІВ-ВПС ТА НАНОКОМПОЗИТІВ, ОТРИМАНИХ МЕТОДОМ *IN SITU*

О.П. Григор'єва[1], О.М. Файнлейб[1], Л.В. Бардаш[1], G. Boiteux[2]

[1]Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
Харківське шосе, 48, 02160, Київ, Україна
lyubabardash@yahoo.com
[2]Université de Lyon, Lyon, F-69003, France; Université Lyon 1, IMP/LMPB Laboratoire des Matériaux Polymères et Biomatériaux, Bât ISTIL, 43 bd du 11 Novembre, Villeurbanne, F-69622, France; CNRS, UMR5223, Ingénierie des Matériaux Polymères, Villeurbanne, F-69621, France

Серія поліціанурат/полібутилентерефталатних напів-ВПС, а також їх нанокомпозити з багатостінними вуглецевими нанотрубками (МСВНТ, 0,1-0,2 мас.%) були синтезовані методом in situ і вивчені за допомогою СЕМ, ТЕМ, ДСК, ДМТА тощо. Мікрофазовий поділ компонентів мав місце в отриманих напів-ВПС. Ефективне диспергування нанонаповнювача в полімерній матриці було зафіксовано для всіх досліджених композицій. Було виявлено, що навіть незначний вміст МСВНТ (0,1% мас.) забезпечує значне підвищення термостійкості досліджених нанокомпозитів.

Останнім часом найбільш універсальними матеріалами серед полімерних композитів стають полімерні нанокомпозити на основі комерційно доступних термопластів (ТП) та вуглецевих нанотрубок (ВНТ) [1, 2], у процесі їх отримання найважливішим фактором, що впливає на досягнення синергізму властивостей нанокомпозитів, є ефективне диспергування ВНТ у полімерній матриці. Основними способами формування полімерних ВНТ-вмісних нанокомпозитів є: 1) диспергування ВНТ у розчині полімеру з наступним видаленням розчинника; 2) диспергування ВНТ у розчині мономеру з наступною полімеризацією останнього, тобто метод *in situ* полімеризації. Обидва методи, зазвичай, вимагають дорогих і токсичних розчинників та складного технологічного обладнання, включаючи обладнання для регенерації використаних розчинників, ці технології суттєво забруднюють оточуюче середовище. Для термопластів може бути застосований інший підхід, що полягає у використанні розтопу полімеру, цей метод є більш економічно вигідним в промислових умовах, однак менш ефективний на стадії диспергування ВНТ [2]. Щоб вирішити цю проблему для синтезу полімерної складової нанокомпозитів пропонується використовувати олігомери низької в'язкості, наприклад, нещодавно синтезовані алкілфталатні циклічні олігомери, такі, як олігомери циклічного етилентерефталату (ЦЕТ) чи циклічного бутилентерефталату (ЦБТ) [3], які технологічно легко перетворюються на високомолекулярні лінійні термопластичні поліетилентерефталат (цПЕТ) або полібутилентерефталат (цПБТ), при цьому полімеризація відбувається за рахунок розкриття циклу в ЦБТ (ЦЕТ) за наявності каталізаторів на основі олова або титану, що діють за механізмом координаційного обміну лігандів. Нещодавно олігомери ЦБТ стали комерційно доступними, в ряді наукових робіт досліджено полімеризацію ЦБТ та властивості синтезованих цПБТ [4, 5]. Іншими високотехнологічними мономерами низької в'язкості є диціанові естери бісфенолів, які також легко перетворюються у високо термостійкі полімерні сітки, поліціанурати [6].

Тому метою даної роботи було синтезувати нові термостійкі напів-ВПС на основі сітчастого поліціанурату (ПЦС) та лінійного цПБТ методом *in situ* з розтопів диціанового ефіру бісфенолу Е (ДЦБЕ) та суміші циклічних олігомерів бутилентерефталату (ЦБТ), отримати нанокомпозити складу ПЦС/ВНТ, цПБТ/ВНТ і ПЦС/цПБТ/ВНТ та встановити для синтезованих зразків взаємозв'язок «синтез – структура – властивості».

Для синтезу ПЦС використовували 1,1'–біс(4-цианатофеніл)етан, тобто диціановий ефір бісфенолу Е, ДЦБЕ (торгова марка "AroCy®L-10", компанія "Huntsman Advanced Materials Inc.", США). Для синтезу цПБТ використовували суміш циклічних олігомерів бутилентерефталату зі ступенем олігомеризації $n = 2 \div 5$ (торгова марка "CBT 160", компанія "Cyclics Corp.", США). Як нанонаповнювач використовували мультистінні ВНТ (МСВНТ, торгова марка "C100", компанія "Arkema", Франція), отримані методом хімічного осадження з газової фази. МСВНТ мали такі основні характеристики: питома вага 50 ÷ 150 кг/м^3; зовнішній діаметр нанотрубок 10 ÷ 15 нм; довжина нанотрубок 0,1 ÷ 10,0 мкм; аморфний вуглець – відсутній.

Було синтезовано серію зразків напів-ВПС складу ПЦС/цПБТ із вмістом цПБТ від 5 до 50 мас.%, також отримано нанокомпозити складу ПЦС/ВНТ = 99/0,2 (мас.%), цПБТ/ВНТ 99/0,2 (мас.%) та ПЦС/цПБТ/МСВНТ = 95/4,9/0,1 (мас.%). Під час синтезу зразків спочатку ДЦБЕ та ЦБТ змішували на магнітній мішалці

впродовж 10 хв за температури 100°С і швидкості обертів 600 об/хв., потім у суміш ДЦБЕ/ЦБТ додавали нанонаповнювач МСВНТ і проводили його диспергування впродовж 30 хв, використовуючи ультразвук з частотою 22 кГц, далі реакційну суміш виливали в форму, вкриту антиадгезійною плівкою, яку нагрівали в термошафі за ступеневим режимом від 150°С до 270°С впродовж ~12 год. Під час синтезу зразків складу ПЦС/цПБТ в системі проходили такі основні перетворення та хімічні реакції: 1) *in situ* поліциклотримеризація ДЦБЕ і синтез сітчастої ПЦС-матриці (T ~ 150 – 270°С); 2) плавлення ЦБТ (T = 127 – 146°С, $T_{пл}$ ~ 140°С); 3) *in situ* полімеризація ЦБТ та утворення цПБТ (T ~ 154 – 212°С); 4) плавлення синтезованого цПБТ (T ~ 222 – 237°С, $T_{пл}$ ~ 229°С); 5) мікрофазовий поділ ПЦС і цПБТ. Зразки на основі індивідуальних ДЦБЕ і ЦБТ було отримано аналогічним способом.

Структуру та властивості синтезованих зразків напів-ВПС та нанокомпозитів було досліджено методами СЕМ (“SEM HITACHI S800”, Японія), ТЕМ (“Philips CM 120”, Німеччина), оптичної мікроскопії (“Primo Star” Carl Zeiss, Німеччина), ДСК (“TA Instruments DSC 2920”, США), ДМТА “TA Instruments DMA 2980”, Німеччина), ТГА (TA Instruments TGA 2950”, Німеччина).

З даних СЕМ, ТЕМ та оптичної мікроскопії було визначено, що на відміну від індивідуальних ПЦС і цПБТ, в зразках ПЦС/цПБТ напів-ВПС присутні гетерогенні включення, з підвищенням вмісту цПБТ до 50 мас.% неоднорідність зразків зростала, що обумовлено поглибленням мікрофазового поділу компонентів системи внаслідок їх термодинамічної несумісності. В нанокомпозитах складу ПЦС/МСВНТ, цПБТ/МСВНТ і ПЦС/цПБТ/МСВНТ відсутні великі агрегати, але присутні декілька невеликих за розміром агрегатів (~2-4 мкм), більшість нанотрубок розподілені рівномірно в об’ємі зразка (до поодиноких нанотрубок), що свідчить про ефективне диспергування нанонаповнювача в реакційній суміші та збереженні високої дисперсності нанонаповнювача після синтезу відповідної полімерної матриці. Методом ТЕМ при дослідженні зовнішнього діаметру нанотрубок з застосуванням програми ”Image J” визначено, що у всіх синтезованих нанокомпозитах їх середній діаметр є значно більшим (на ~ 10 ÷ 40 нм) за середній діаметр індивідуальних МСВНТ. Це є відоме явище “обгортання” полімером вуглецевих нанотрубок, що має місце лише в системах з високою міжфазною адгезією поміж полімерною матрицею і диспергованими МСВНТ [7]. Зроблено висновок, що синтезовані нанокомпозити є наноструктурованими, сформовану наноструктуру запропоновано умовно назвати “нанохотдог”.

Методом ДМТА (графіки не наводяться) досліджено вязкопружні властивості ПЦС/цПБТ напів-ВПС із вмістом цПБТ 25 – 50 мас.% і встановлено, що зразок індивідуального ПЦС є аморфним і має високу температуру склування $T_{ск}$ ≈ 289,4 °С (за частоти 10 Гц), в той час, як зразок цПБТ є типовим напівкристалічним полімером, його $T_{ск}$ ≈ 74,9 °С (дані ДМТА) і $T_{пл}$ ≈ 220,0 °С (дані ДСК, Таблиця 1). Методом ДСК визначено, що всі синтезовані зразки напів-ВПС є аморфними, тобто за обраних умов синтезу, щільна поліціануратна сітка, що формується, перешкоджає кристалізації макромолекул цПБТ, очевидно, тому, що синтез ПЦС-матриці відбувається за температур, вищих за $T_{пл}$ цПБТ і через стеричні перешкоди (макромолекули цПБТ блокуються в жорсткій та густо зшитій ПЦ-сітці). Зразки напів-ВПС із вмістом цПБТ 25 і 40 мас.% характеризуються наявністю двох температур склування: $T_{ск1}$ ≈ 187,1 °С і $T_{ск2}$ ≈ 233,6 °С, та $T_{ск1}$ ≈ 155,9 °С і $T_{ск2}$ ≈ 194,1 °С, відповідно (Таблиця 1). Зроблено висновок, що під час синтезу даних зразків в системі відбувається фазовий поділ термодинамічно несумісних компонентів, однак фазовий поділ є незавершеним, внаслідок чого мікрофази мають змішаний або градієнтний склад, де реалізується взаємопроникнення сегментів макромолекул ПЦС і цПБТ. Очевидно, що в мікрофазах із меншою величиною $T_{ск1}$ присутність сегментів макромолекул цПБТ є більшою порівняно із мікрофазами, в яких розсклування полімерних компонентів відбувається за більш високих температур ($T_{ск2}$).

Таблиця 1

В’язкопружні (дані ДМТА, частота 10 Гц) та теплофізичні (дані ДСК) характеристики ПЦС/цПБТ напів-ВПС

Склад напів-ВПС, ПЦС/цПБТ, мас.%	Температура склування, $T_{ск1}/T_{ск2}$, °С	Інтервал склування, $\Delta T_{ск}$, °С	Висота піку $tg\ \delta$, $h_{tg\ \delta}$	Температура плавлення (ДСК), $T_{пл}$, °С	Інтервал плавлення, $\Delta T_{пл}$, °С
100 / 0	289,4	111	0,30	–	–
75 / 25	187,1 / 233,6	147	0,12 / 0,27	–	–
60 / 40	155,9 / 194,1	136	0,24 / 0,26	–	–
50 / 50	170,6	131	0,58	–	–
0 / 100	74,9	81	0,08	220,0	19

Таблиця 2

Термостійкість (дані ТГА, в гелії) синтезованих напів-ВПС

Склад зразків, мас.%	Температура максимальної швидкості втрати маси ($T_{д(max)}$) зразка, °С		Втрата маси (Δm_i) зразка, мас.%		Коксовий залишок ($m_{кокс}$), мас.%
	$T_{д1(max)}$	$T_{д2\,(max)}$	при $T_{д1\,(max)}$	при $T_{д2\,(max)}$	
ПЦС/цПБТ напів-ВПС					
100/0	–	430	–	15	50,3
95/5	–	430	–	16	44,8
90/10	–	426	–	19	42,5
85/15	397	427	10	29	33,5
60/40	392	430	24	52	24,2
50/50	397	429	27	64	12,6
0/100	401	–	65	–	1,01
Нанокомпозит ПЦС/цПБТ/МСВНТ					
95/4,9/0,1	–	445	–	25	57,0

Для напів-ВПС складу ПЦС/цПБТ=50/50 мас.% знайдено один максимум *tg* δ з вершиною при $T_{ск} \approx 170{,}6$ °С, який мав чітку асиметричну форму, що свідчить про перекривання двох максимумів *tg* δ, розміщених поруч за температурною шкалою. Інтенсивність максимуму *tg* δ для даного зразка майже вдвічі більша за інтенсивність відповідних максимумів *tg* δ для інших напів-ВПС (Таблиця 1), також у всьому інтервалі температур було зафіксовано значне падіння величин модулів пружності *E*' і їх наближення до величин, притаманних до *E*' цПБТ, отже зроблено висновок, що в даній напів-ВПС лінійний цПБТ також приймає участь у формуванні полімерної матриці, тобто в системі формується подвійна фазова неперервність. Значне розширення інтервалу склування ($\Delta T_{ск}$) в зразках ПЦС/цПБТ напів-ВПС порівняно з індивідуальними полімерами (Таблиця 1), також є результатом формування в даних напів-ВПС мікрофаз змішаного (градієнтного) складу.

Методом ТГА досліджено стійкість до термічної деструкції синтезованих зразків ПЦС/цПБТ напів-ВПС і ПЦС/цПБТ/ВНТ нанокомпозиту (графіки не наводяться). Встановлено, що характер ТГА кривих не змінюється при введенні в ПЦС-матрицю 5-10 мас. % лінійного цПБТ, оскільки їх вид, кількість стадій та основні параметри деструкції (Таблиця 2) аналогічні до зразка індивідуального ПЦС.

В області температур $T \sim 410 – 470$ °С спостерігалось найбільш інтенсивне падіння маси зразків, що пов'язане з деструкцією вуглецевого хребта сітчастої ПЦС-матриці. При підвищенні вмісту цПБТ до 15 – 50 мас.% на кривих ТГА було зафіксовано появу додаткової стадії деструкції в області температур $T \sim 360 – 410$ °С, де має місце деструкція вуглецевого хребта цПБТ-складової. Відомо, що при термодеструкції сумішей полімерів, в яких компоненти через термодинамічну несумісність формують мікрофази, збагачені одним із компонентів, деструкція складових відбувається незалежно і в області температур, близьких до $T_д$ індивідуальних полімерів. Отже, дані ТГА підтверджують висновки, зроблені на основі ДМТА і ДСК даних, щодо формування в досліджених напів-ВПС складної мікрофазової структури і наявності мікрофаз змішаного складу. Встановлено, що диспергування всього 0,1 мас.% нанонаповнювача (МСВНТ) обумовлює суттєве зростання термостійкості даного нанокомпозиту, зроблено висновок щодо високої ефективності застосування МСВНТ для підвищення термостійкості ПЦС/цПБТ/ВНТ нанокомпозитів, які за їх термічними характеристиками відносять до класу термостійких полімерних матеріалів.

Подяка. Дана робота частково профінансована в рамках проекту №6.22.3.31 Державної цільової науково-технічної програми «Нанотехнології та наноматеріали» на 2010-2014 роки.

1. Mittal V. Polymer Nanotube nanocomposites: synthesis, properties, and applications / V. Mittal. – New Jersey: Wiley, 2010. – 460 p.
2. Koo J. H. Polymer nanocomposites. Processing, characterization and applications / J. H. Koo. – New York: McGraw-Hill, 2006. – 272 p.
3. Semicristalline polymers via ring-opening polymerization: preparation and polymerization of alkylene phthalate cyclic oligomers / D. J. Brunelle, J. E. Bradt, J. Serth-Guzzo [et al.] // Macromolecules. – 1998. – Vol. 31. – P. 4782–4790.
4. Synthesis of cyclic oligoesters and their rapid polymerization to high molecular weight / R. R. Burch, S. R. Lustig, M. Spinu // Macromolecules. – 2000. – Vol. 33. – P. 5053 – 5064.
5. Properties of poly(butylene terephthatlate) polymerized from cyclic oligomers and its composites / H. Parton, J. Baets, P. Lipnik [et al.] // Polymer. – 2005. – Vol. 46. – P. 9871–9880.
6. Thermostable Polycyanurates. Synthesis, Modification, Structure and Properties, A. Fainleib, Ed., Nova Sci. Publ., New York, 2010.
7. Polymer coatings to functionalize carbon nanotubes / S. Abou Rich, M. Yedji, J. Amadou [et al.] // Physica E. 2012. – Vol. 44. – P. 1012–1020.

СТРУКТУРА І ВЛАСТИВОСТІ НАНОКОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ ПОЛІБУТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТУ, СИНТЕЗОВАНОГО З ЦИКЛІЧНИХ ОЛІГОМЕРІВ БУТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТУ *IN SITU* З МСВНТ

О.М. Файнлейб[1], Л.В. Бардаш[1], О.П. Григор'єва[1], G. Boiteux[2]

[1]Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
Харківське шосе, 48, 02160, Київ, Україна
lyubabardash@yahoo.com
[2]Université de Lyon, Lyon, F-69003, France; Université Lyon 1, IMP/LMPB Laboratoire des Matériaux Polymères et Biomatériaux, Bât ISTIL, 43 bd du 11 Novembre, Villeurbanne, F-69622, France; CNRS, UMR5223, Ingénierie des Matériaux Polymères, Villeurbanne, F-69621, France

Серія цПБТ/МСВНТ нанокомпозитів з вмістом нанонаповнювача 0,01 ÷ 2,00 мас.% було синтезовано з суміші циклічних олігомерів бутилентерефталату in situ методом реакційної екструзії. В зразках було зафіксоване ефективне диспергування нанонаповнювача в цПБТ-матриці. В ряді нанокомпозитів спостерігалася реагрегація МСВНТ і утворення значної кількості агрегатів вуглецевих нанотрубок. Очевидно, це сприяло формуванню просторової тривимірної провідної сітки, дані зразки мали найвищі показники провідності.

В останні роки в літературі особливу увагу приділяють синтезу та дослідженню нанокомпозитів на основі полібутилентерефталату (ПБТ) та мультистінних вуглецевих нанотрубок (МСВНТ), відомо, що ПБТ найчастіше з відомих термопластичних поліефірних смол використовується для виготовлення матеріалів та деталей, наприклад, для автомобілів, електричних та електронних приладів, що зумовлено легкістю процесу формування ПБТ, а також його цінним комплексом фізико-хімічних властивостей, термічною та хімічною стійкістю тощо [1]. В роботах [2-6] синтезовано та досліджено ВНТ-вмісні нанокомпозити, в яких полібутилентерефталат (цПБТ) було синтезовано з циклічних олігомерів бутилентерефталату (ЦБТ), в роботах [7-14] синтезовано нанокомпозити складу ПБТ/ВНТ на основі промислового ПБТ та досліджено їх деякі фізико-хімічні властивості. Однак дотепер в літературі недостатньо досліджено вплив вмісту нанонаповнювача та методів формування зразків нанокомпозитів (наприклад, з розтопу) на морфологічні особливості цПБТ/МСВНТ нанокомпозитів та їх електричні властивості.

Метою даної роботи було синтезувати та дослідити морфологію та електричні властивості нанокомпозитів на основі полібутилентерефталату, цПБТ, який синтезували з циклічних олігомерів бутилентерефталату, ЦБТ, методом реакційного екструзії *in situ* з мультистінними вуглецевими нанотрубками, МСВНТ, в залежності від вмісту нанонаповнювача та методів формування зразків нанокомпозитів.

Для синтезу цПБТ використовували суміш циклічних олігомерів бутилентерефталату зі ступенем олігомеризації $n = 2 \div 5$ (торгова марка "CBT 160", компанія "Cyclics Corp.", США). ЦБТ було використано для синтезу полімерної матиці, оскільки дані олігомери мають відносно низьку в'язкість розплаву, що є важливим для якісного диспергування МСВНТ. Як нанонаповнювач використовували МСВНТ (торгова марка "C100", компанія "Arkema", Франція), отримані методом хімічного осадження з газової фази. МСВНТ мали такі основні характеристики: зовнішній діаметр нанотрубок 10 ÷ 15 нм; довжина нанотрубок 0,1 ÷ 10,0 мкм; питома вага 50 ÷ 150 кг/м^3; аморфний вуглець – відсутній. Диспергування МСВНТ та синтез цПБТ вели безпосередньо в двошнековому мініекструдері за таких умов: температура $T \approx 230$ °C, швидкість обертання шнеків – 100 об/хв, час диспергування МСВНТ в ЦБТ та синтезу цПБТ – 10 ÷ 15 хв. Були синтезовані нанокомпозити цПБТ/МСВНТ з вмістом МСВНТ 0,01 ÷ 2,00 мас.%. Після синтезу зразки нанокомпозитів для подальших досліджень формували декількома методами: 1) отримували в вигляді стренг з екструдера; 2) формували плівки методом гарячого пресування екструзійних стренг; 3) отримували пластини методом лиття під тиском.

Структуру та властивості синтезованих зразків нанокомпозитів було досліджено методами СЕМ ("SEM HITACHI S800", Японія), ТЕМ ("Philips CM 120", Німеччина). Визначення електропровідності при $T \sim 25$ °C та постійному струмі (σ_{DC}) проводилось дво-електродним або чотирьох-електродним методами, струм (I, А) та напругу (U, В) визначені за допомогою вольтметру "Keithly 2400 Sourcemeter", перераховували в електропровідність (σ_{DC}, См/см) з урахуванням геометричних розмірів зразків.

Методом СЕМ досліджено морфологічні особливості всіх синтезованих зразків нанокомпозитів і встановлено, що більшість нанотрубок розподілені рівномірно в об'ємі зразка (до поодиноких нанотрубок), що свідчить про ефективне диспергування нанонаповнювача в ЦБТ і, відповідно, в синтезованому цПБТ, при

цьому діаметр нанотрубок на ~5 ÷ 25 нм є більшим за діаметр вихідних МСВНТ. Це відоме явище "обгортання" полімером вуглецевих нанотрубок, що має місце лише в системах з високою адгезією між полімерною матрицею і ВНТ [15]. Методом ТЕМ досліджено зразки цПБТ/МСВНТ нанокомпозитів із вмістом наповнювача 2 мас. %, сформованих різними методами. Знайдено, що в об'ємі зразка, сформованого як екструзійна стренга, присутні поодинокі нанотрубки та їх агрегати. Для зразка, отриманого методом гарячого пресування стренги, спостерігалась найбільша кількість агрегатів МСВНТ порівняно зі зразками, отриманими литтям під тиском та у вигляді екструзійної стренги. Зроблено висновок щодо реагрегації (вторинної агрегації) нанотрубок в процесі гарячого пресування внаслідок дії Ван-дер-Ваальсових сил між нанотрубками. Подібне явище зафіксовано в роботах Alig з співавторами [16] для систем полікарбонат/ВНТ при їх витримці при температурах вище плавлення полімерної матриці (тобто фактично в процесі їх відпалу), внаслідок чого відбуваються процеси зворотної агрегації ВНТ. В зразку цПБТ/МСВНТ нанокомпозита, сформованого методом лиття під тиском, фіксувалось також орієнтування поодиноких МСВНТ та їх агрегатів в напрямку течії розтопу цПБТ/МСВНТ. Зроблено висновок, що обираючи спосіб формування зразків цПБТ/МСВНТ нанокомпозитів можна контрольовано змінювати їх морфологію.

До останнього часу вважалось, що для того, щоб досягти максимальних переваг при використанні ВНТ як ефективного нанонаповнювача для високотехнологічних нанокомпозитів, нанотрубки повинні бути добре диспергованими і не утворювати агрегати [17]. Безумовно, це спрацьовує в разі, коли необхідно підсилити механічні властивості ВНТ-вмісних нанокомпозитів. Однак, як було відмічено вище, в роботах останніх років [16, 18] визначено, що вторинна агрегація (реагрегація) диспергованих в полімері ВНТ, яка виникає в результаті дії на зразок високих температур при синтезі, або під час формування полімерних матеріалів, веде до посилення електропровідності композита. Для нанокомпозитів цПБТ/МСВНТ, отриманих різними методами формування, була визначена їх електропровідність (Таблиця) і встановлено, що найбільшу електропровідність мають зразки, сформовані методом гарячого пресування (σ ~ 6,97·10^{-3} См/см), що пояснюється утворенням трьохвимірної перколяційної провідної сітки за рахунок реагрегації вуглецевих нанотрубок в процесі гарячого пресування під дією високих температур і тиску. Зразки, сформовані методом лиття під тиском, зовсім не проводять електричний струм (σ ~ 2,04·10^{-8} См/см), що є дуже незвичним для нанокомпозитів з таким високим вмістом МСВНТ (2 мас. %). Цей факт можна пояснити орієнтацією вуглецевих нанотрубок в процесі лиття в напрямку течії розтопу цПБТ/МСВНТ, що підтверджено даними ТЕМ мікроскопії. Очевидно, що орієнтація нанотрубок перешкоджає формуванню трьохвимірної перколяційної провідної сітки, як результат дані зразки не здатні проводити електричний струм.

Електричні властивості серії зразків, отриманих методом гарячого пресування, було проаналізовано згідно теорії перколяції [19], за якою за низького вмісту наповнювача електропровідність матеріалу визначається полімерною матрицею [20], при певній критичній об'ємній долі електропровідного наповнювача досягається поріг перколяції (p_c), внаслідок чого величина провідності раптово і стрімко зростає на багато порядків, навіть за дуже незначного підвищення вмісту наповнювача. За вмісту наповнювача нижче, ніж величина p_c, в системі немає так званих провідних каналів (тобто не утворюється просторовий перколяційний кластер), однак коли вміст наповнювача є більшим за p_c, формується велика кількість неперервних каналів провідності, в результаті чого утворюється просторовий перколяційний кластер і композит набуває електропровідних властивостей. Класична теорія перколяції передбачає, що провідність (σ) повинна описуватись експоненційним законом в діапазоні концентрацій вищих за p_c [19]:

$$\sigma = \sigma_0 (p - p_c)^t$$

де σ_0 – масштабний фактор, p_c – величина порогу перколяції, t – універсальна експонента, яка залежить лише від розмірності і топології системи (t = 1,33 для двовимірної системи, t = 2,0 для тривимірної системи [21]).

Таблиця

Електропровідність плівкових цПБТ/МСВНТ (98/2 мас. %) нанокомпозитів, сформованих різними способами

Метод формування зразка	Умови формування зразка	Електропровідність, σ_{DC}, См/см
Реакційна екструзія (екструзійна стренга)	$T \approx 230$ °C; час диспергування МСВНТ і синтезу цПБТ $t \approx 10 \div 12$ хв	$3{,}02 \cdot 10^{-4}$
Лиття під тиском	$T \approx 200$ °C; тиск вприску $p \approx 265$ МПа; час формування зразка $t \approx 1 \div 2$ хв	$2{,}04 \cdot 10^{-8}$
Гаряче пресування	$T \approx 240$ °C; тиск пресування $p \approx 6$ МПа; час пресування зразка $t \approx 8$ хв	$6{,}97 \cdot 10^{-3}$

Було встановлено, що функція $lg\sigma_{DC} = f(C_{МСВНТ})$ проявляє перколяційну поведінку, а саме в області малих концентрацій МСВНТ ($C_{МСВНТ}$ ~ 0,01 – 0,2 мас.%) величина σ_{DC} практично не змінюється і становить σ_{DC} ~10^{-16} См/см. При збільшенні в нанокомпозитах концентрації МСВНТ електропровідність σ_{DC} стрибком зростає на 10 десяткових порядків в вузькій області концентрацій ($C_{МСВНТ}$ ~ 0,2 ÷ 0,3 мас.%). Подальше підвищення концентрації МСВНТ обумовлює повільне зростання величини σ_{DC} на ~3 десяткових порядка в інтервалі концентрацій $C_{МСВНТ}$ ~ 0,3 ÷ 2,0 мас.%. Експериментально визначено, що для досліджених зразків цПБТ/МСВНТ $p_c \approx 0{,}22$ % (або 0,0022); $t \approx 2{,}68$. Проведено теоретичні розрахунки величини порогу перколяції p_c і величини критичної експоненти t, і знайдено, що теоретичні і експериментальні дані добре узгоджуються між собою: $p_{c(теор)} \approx 0{,}0022$; $t_{(теор)} \approx 2{,}0$.

Таким чином, новий підхід до синтезу ВНТ-вмісних нанокомпозитів з низьков'язких циклічних олігомерів бутилентерефталату дозоляє отримувати нанокомпозити з низьким порогом перколяції p_c і, отже, покращеними електричними властивостями. Такі низькі значення порогу перколяції в даних нанокомпозитах забезпечуються специфічними характеристиками вуглецевих нанотрубок (розвинена активна поверхня зовнішніх стінок) і формуванням тривимірної провідної перколяційної сітки.

Подяка. Дана робота частково профінансована в рамках проекту №6.22.3.31 Державної цільової науково-технічної програми «Нанотехнології та наноматеріали» на 2010-2014 роки.

1. D.J. , J.E. Bradt, J. Serth-Guzzo, T. Takekoshi, T.L. Evans, E.J. Pearce, P.R. Wilson, *Macromol.***31**, 4782 (1998).
2. J. Baets, A. Godara, J. Devaux, I. Verpoest, *Compos.: A.* **39**, 1756 (2008).
3. J. Baets, A. Godara, J. Devaux, I. Verpoest, *Polym. Degrad. Stab.* **95**, 346 (2010).
4. F. Wu, G. Yang, *J. Appl. Polym. Sci.* **118,** 2929 (2010).
5. F. Wu, G. Yang, *Polym. Adv. Technol.* **22** (2011).
6. Z. Antar, J.F. Feller, H. Noel, P. Glouannec, K. Elleuch, *Mater. Let.* **67**, 210 (2012).
7. J. Kim, *J. Appl. Polym. Sci.* **112**, 2589 (2009).
8. G. Broza, M. Kwiatkowska, Z. Rosłaniec K. Schulte *Polymer.* **46**, 5860 (2005).
9. M.C. Garcia-Gutierrez, A. Nogales, D.R. Rueda, C. Domingo, J.V. García-Ramos, G. Broza, Z. Roslaniec, K. Schulte, R.J. Davies, T.A. Ezquerra, *Polymer*. **47**, 341 (2006).
10. D. Wu, L. Wu, G. Yu, B. Xu, M. Zhang, *Polym. Eng. Sci.* **48**, 1057 (2008).
11. A. Nogales, G. Broza, Z. Roslaniec, K. Schulte, I. Sics, B.S. Hsiao, T.A. Ezquerra, *Macromol.* **37**, 7669 (2004).
12. F. Ania, G. Broza, M. F. Mina, K. Schulte, Z. Roslaniec, F.J. Balta-Calleja, *Compos. Interfaces.* **13**, 33 (2006).
13. M. Kwiatkovska, G. Broza, K. Schulte Z. Roslaniec, *Rev. Adv. Mater. Sci.* **12**, 154 (2006).
14. G. Broza, J.P. Hong, J.M. Rhee, H.S. Lee, C. Nah, *Polym. test.* **24**, 712 (2008).
15. V. Mittal *Polymer Nanotube nanocomposites: synthesis, properties, and applications* (New Jersey: Wiley: 2010).
16. I. Alig, T. Skipa, D. Lellinger, P. Pötschke, *Polymer.* **49**, 3524 (2008).
17. J. N. Coleman, U. Khan, W. J. Blau, Y.K Gun'ko, *Carbon.* **44**, 1624 (2006).
18. T. Skipa, D. Lellinger, W. Böhm, M. Saphiannikova, I. Alig, *Polymer.***51**, 201 (2010).
19. M. Sahimi *Applications of percolation theory* (London: Taylor & Francis editor : 1994).
20. D. Stauffer, A. Aharony *Introduction to percolation theory* (London: Taylor & Francis : 1992).
21. W. Bauhofer, J. Z. Kovacs, *Comp. Sci. Tech.* **69**, 1486 (2009).

СТРУКТУРУВАННЯ ЕПОКСИ-ОЛІГОЕСТЕРНИХ СУМІШЕЙ В ПРИСУТНОСТІ КАРБОКСИЛЬНОЇ ПОХІДНОЇ ПЕРОКСИДНОГО ОЛІГОМЕРУ

Б.Б. Башта, О.Т. Астахова, А.В. Стрижачук, М.М. Братичак

Національний університет "Львівська політехніка"
вул. Ст. Бандери 12, 79013, Львів, Україна
mbratych@polynet.lviv.ua

У роботі розглянута можливість структурування епокси-олігоестерних сумішей на основі епоксидної смоли ЕД-20 та олігоестеракрилату ТГМ-3 в присутності карбоксильної похідної пероксидного олігомеру (КПО). Як затвердник вибрали поліетиленполіамін. Кількість КПО у сумішах складала від 9 до 40 масових частин. Структурування проводили ступінчасто: спочатку за кімнатної температури протягом однієї доби, а далі за нагрівання за 383, 403 або 413 К протягом 15, 30, 45, 60, 75 хвилин. З метою встановлення хімізму процесу структурування вивчали залежність вмісту карбоксильних груп від умов структурування.

В останні роки при створенні виробів на основі епокси-олігоестерних сумішей як активний компонент використовують пероксидні похідні епоксидних смол (ПО) [1]. В таких системах ПО виконує роль як структуруючого так і модифікуючого агенту [2,3]. Причому, особливістю використання ПО в епокси-олігоестерних сумішах є те, що він дає можливість хімічно зв'язати між собою молекули олігоестеракрилату з епоксидною смолою[4]. Збільшення функційності сполуки, яка застосовується для зв'язування компонентів суміші, на нашу думку, повинна приводити до покращення експлуатаційних властивостей виробів на основі такої системи.

У роботі розглянута можливість структурування епокси-олігоестерних сумішей на основі промислової епоксидної смоли ЕД-20 та олігоестеракрилату ТГМ-3 в присутності карбоксильної похідної пероксидного олігомеру (КПО) – рис. 1.

КПО синтезували у дві стадії. Як вихідну сполуку використовували діанову епоксидну смолу ЕД-24, модифіковану трет-бутилгідропероксидом (ТБГП).

На першій стадії за відомою методикою [5] отримували ПО, який містив –О–О– зв'язок і вільну епоксидну групу (рис. 2).

На другій стадії ПО обробляли адипіновою кислотою (АК) за рівнянням, наведеним на рис. 3.

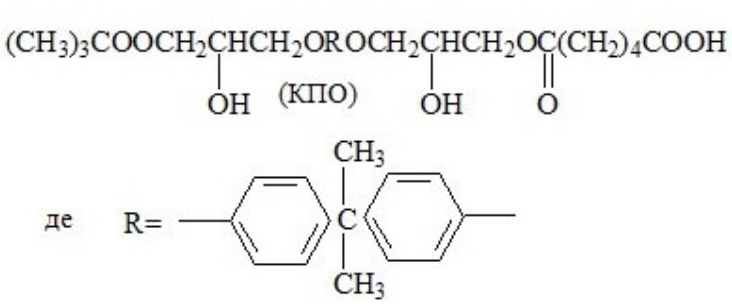


Рисунок 1. Карбоксильна похідна пероксидного олігомеру (КПО).

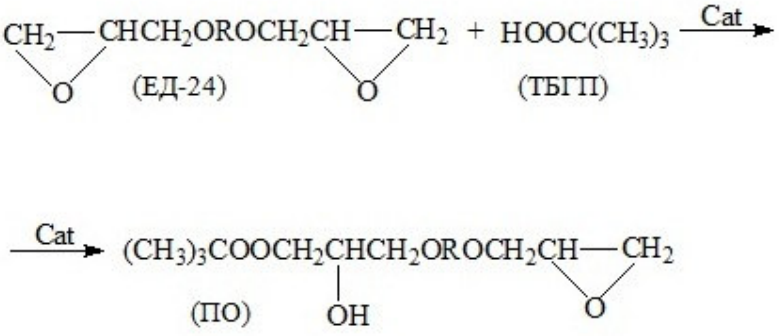


Рисунок 2. Перша стадія синтезу КПО.

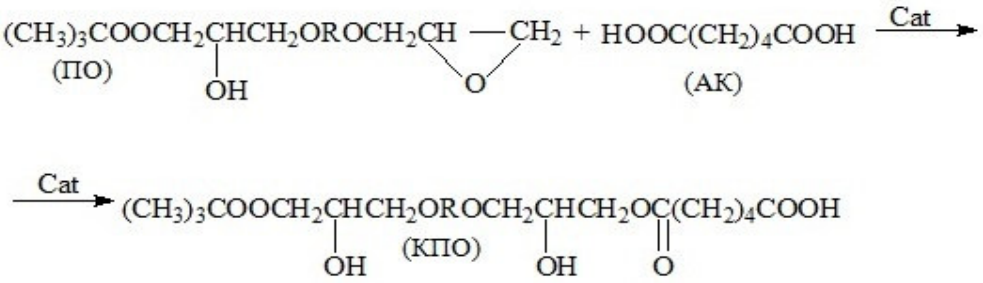


Рисунок 3. Друга стадія синтезу КПО.

Таблиця 1

Склад епокси-олігоестерних сумішей

Компонент	Вміст компоненту, мас. част.				
	I	II	III	IV	V
Смола ЕД-20	82	73	55	60	91
КПО	9	18	36	40	–
ТГМ-3	9	9	9	–	9
ПЕПА	11.5	10.2	3.1	8.4	14

Примітка: Вміст ПЕПА розраховували на кількість епоксидних груп смоли ЕД-20, виходячи із співвідношення на 20г епоксидних груп 14 мас. час. ПЕПА.

Таблиця 2

Залежність к. ч. для композиції III від температури і тривалості процесу структурування

Т, К	Значення к.ч. (мг КОН/г) за час структурування, хвилини					
	24 год., н.у.	15	30	45	60	75
383	65,8	63,3	62,9	63,3	54,8	52,9
403	65,8	63,0	61,8	50,6	39,5	46,9
423	65,8	63,2	58,7	50,8	38,0	33,8

Примітка: к.ч. у зразках визначали до екстракції ацетоном.

Молекула КПО містить одночасно пероксидну, гідроксильну і карбоксильну групи, що підтверджено хімічними і ІЧ спектроскопічними методами досліджень. Вільна карбоксильна група доказана валентними коливаннями при 3400 $см^{-1}$ та 1140 $см^{-1}$. Вторинна гідроксильна група підтверджена коливаннями при 1040 $см^{-1}$ і 3360 $см^{-1}$ і пероксидна група – при 880 $см^{-1}$ (типічна для валентних коливань –O:O– зв'язків). Для КПО знайдено: вміст карбоксильних груп 8,8 %, вміст активного кисню 2,0% та молекулярна маса 560 г/моль, епоксидне число відсутнє.

Синтезований КПО був використаний як додаток в епокси-олігоестерних сумішах на основі смоли ЕД-20. Як пластифікатор такої суміші слугував олігоестеракрилат ТГМ-3, затвердником – поліетиленполіамін (ПЕПА). Склад епокси-олігоестерних сумішей поданий у табл. 1. Вміст КПО в суміші складав від 9 до 36 масових частин. Для порівняння вивчали суміш, яка не містила ТГМ-3 та суміш, яка не містила КПО. Структурування сумішей проводили ступінчасто. На початку за кімнатної температури впродовж однієї доби, а потім за нагрівання за 383, 403 або 413 К протягом 15, 30, 45, 60, 75 хвилин. Контроль за структурними змінами проводили внаслідок визначення твердості плівок, гель-фракції та кислотного числа структурованих зразків.

Встановлено, що полімерні покриття із твердістю 0,85 відносних одиниць і вмістом гель-фракції 85,1 % можна отримувати з використанням композиції I при структуруванні за температури 383К протягом 75 хвилин.

З метою встановлення ролі карбоксильної групи в процесі структурування епокси-олігоестерних сумішей була вивчена залежність кислотного числа (к. ч) від температури і тривалості процесу структурування (табл. 2).

Дослідженнями встановлено, що в процесі формування полімерних покрить на основі промислової епоксидної смоли ЕД-20 та олігоестеракрилату ТГМ-3 в присутності КПО крім пероксидної групи приймає участь і карбоксильна група КПО. Отримані результати вказують на можливість використання КПО як активного компонента епокси-олігоестерних сумішей. ІЧ спектроскопічними дослідженнями встановлено хімізм процесу формування зшитих структур як за кімнатної температури так і при нагріванні.

1. Гетьманчук Ю.П., Братичак М.М. Хімія високомолекулярних сполук. - Львів: В-во Національного університету "Львівська політехніка", 2008. – 460 с.
2. Voronov S., Samaryk V. Heterofunctional Oligoperoxides on the Interface// Chemistry and Chemical Technology. – 2007. – Vol.1, №1. – P.1-13.
3. Братичак М.М., Братичак Мих. Мих. Пероксидні похідні епоксидних смол.-Львів.: В-во Національного університету "Львівська політехніка", 2003. – 236 с.
4. Samaryk V., Nosova N., Varvarenko S., Tarnavchyk I., Puzko N., Voronov S. Peculiarities of Peroxide – Containing Reactive Copolymers Synthesis// Chemistry and Chemical Technology. – 2011. – Vol.5, №4. – P.377-383.

ВЛИЯНИЕ ПЛАСТИФИКАТОРОВ НА СВОЙСТВА ЭПОКСИДНО-ТИОКОЛОВЫХ КЛЕЕВЫХ КОМПОЗИЦИЙ

Ю.С. Кочергин[1], Т.И. Григоренко[2], В.С. Безгин[1]

[1]Донецкий национальный университет экономики и торговли имени Михаила Туган-Барановского
ул. Щорса, 31, Донецк, 83059 Украина
vsbezgin@gmail.com
[2] ГП «Украинский государственный научно-исследовательский институт пластических масс»
пр. Ильича, 97, Донецк, 83059 Украина

Исследовано влияние пластификаторов различной химической природы марок ЭДОС, ДЭГ-1 и МГФ-9 на адгезионные, деформационно-прочностные и динамические механические свойства клеевой композиции на основе продукта предварительной реакции тиоэтерификации эпоксидной смолы с жидким тиоколом. Показано, что введение в композицию пластификаторов приводит к увеличению адгезионной и когезионной прочности, деформации при разрыве и работы разрушения материала. Наибольший эффект достигается при использовании в качестве пластификатора олигоэфиракрилата МГФ-9.

Ранее [1, 2] было показано, что существенно улучшить комплекс адгезионных и когезионных свойств эпоксидно-тиоколовых смесей можно, если предварительно (до введения отверждающего агента) провести реакцию взаимодействия меркаптановых групп тикола и оксирановых циклов эпоксидной смолы при повышенной температуре, а затем использовать продукт этой реакции тиоэтерификации (ПРТЭ) в качестве смоляной части для отверждения при комнатной температуре. Также было установлено [3], что весьма эффективно свойства ПРТЭ можно регулировать изменением молекулярной массы эпоксидной смолы, количеством вводимого отвердителя, а также введением активного разбавителя. В продолжение исследований в настоящей работе изучено влияние пластификаторов на адгезионные и когезионные свойства эпоксидно-тиоколовых композиционных материалов на основе продуктов ПРТЭ.

Объектами исследования являлись промышленная эпоксидно-диановая смола марки Epikote-828 (массовая доля эпоксидных групп (ЭГ) 22,6 %, вязкость при 25°С 12 Па·с), полисульфидный каучук (жидкий тиокол марки I с вязкостью 28 Па·с при 25°С, содержанием сульфгидрильных групп 3,1 %). Совмещение эпоксидной смолы и тиокола, взятых в соотношении 100:20 масс. ч., проводили при 160°С в течение 2 ч при тщательном перемешивании.

В качестве пластификаторов использовали продукт ЭДОС, представляющий собой смесь формалей и эфиров 1, 3-диоксановых спиртов, олигоэфиракрилат МГФ-9, представляющий собой продукт теломеризации метакриловой кислоты, триэтиленгликоля и фталевого ангидрида, а также диглицидиловый эфир диэтиленгликоля (смола ДЭГ-1) с массовой долей ЭГ 25,3 % и динамической вязкостью при 25°С 70 мПа·с. Содержание пластификаторов составляло 10 масс. ч. на 100 масс. ч. ПРТЭ. Отверждали композицию стехиометрическим количеством диэтилентриамина ДЭТА.

Установлено, что введение пластификаторов приводит к увеличению параметров прочности при растяжении ($\sigma_р$) и деформации при разрыве ($\varepsilon_р$). Наибольший эффект упрочнения достигается при использовании продуктов МГФ-9 и ДЭГ-1 (увеличение $\sigma_р$ по сравнению с базовым образцом составляет 30 и 22 % соответственно), наименьший – ЭДОС (увеличение составляет 16 %). В случае деформации при разрыве наибольший рост параметра $\varepsilon_р$ наблюдается при использовании тех же пластификаторов (увеличение на 115 и 98 % соответственно для МГФ-9 и ДЭГ-1). Благодаря одновременному росту $\sigma_р$ и $\varepsilon_р$, существенно возрастает работа разрушения ($A_р$) композиционных материалов на основе продуктов ПРТЭ, содержащих пластификаторы (130, 96 и 67 % соответственно для МГФ-9, ДЭГ-1 и ЭДОС). С учетом хорошей корреляции между величинами $A_р$ и удельной ударной вязкостью [4], а также между $A_р$ и показателем ударного сдвига [5, 6], характеризирующего работоспособность композиции непосредственно в клеевом соединении при действии динамических нагрузок, можно предположить, что добавка пластификаторов в эпоксидно-тиоколовые смеси на основе ПРТЭ будет способствовать увеличению их ударо-, вибро- и трещиностойкости при эксплуатации как в блочных образцах, так и в адгезионном соединении.

Введение пластификаторов способствует также повышению адгезионной прочности, однако намного меньшему по сравнению с когезионными характеристиками (только на 4, 11 и 11 % соответственно для МГФ-9, ДЭГ-1 и ЭДОС). При этом адгезионные и когезионные характеристики изменяются антибатно. Так, наименьший рост прочности при сдвиге ($\tau_в$)

наблюдается для МГФ-9, при введении которого обеспечивается максимальное увеличение σ_p. Возможной причиной такого влияния этого пластификатора является химическое взаимодействие между тиоколом и метакриловой кислотой, входящей в состав МГФ-9 [7].

Показано также, что наличие в эпоксидно-тиоколовой композиции пластификаторов оказывает ощутимое влияние на ее характеристики, определенные методом динамической механической спектроскопии.

1. Регулирование свойств эпоксидных композиций с помощью тиоколов / Т.И. Григоренко, Ю.С. Кочергин, М.А. Григоренко, Е.Э. Самойлова // Вестник Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. Сборник научных работ. – 2010. – Выпуск 5. – С. 50-56
2. Влияние предварительной реакции тиоэтирификации на свойства эпоксидных клеев, модифицированных жидким тиоколом / Ю.С. Кочергин, М.А. Григоренко, Т.И. Григоренко, Д.П. Лойко // Клеи. Герметики. Технологии. – 2011. - № 11. – С. 5 -11
3. Кочергин Ю.С. Регулирование свойств эпоксидно-тиоколовых клеевых материалов / Ю.С. Кочергин, М.А. Григоренко, Т.И. Григоренко, Д.П. Лойко // Клеи. Герметики. Технологи. – 2012. - № 7. – С. 8-13
4. Бакнелл К.Б. Ударопрочные пластики / К.Б. Бакнелл; под ред. И.С. Лишанского: пер. с англ. – Л.: Химия, 1981. – 327 с.
5. Испытания клеевых соединений на ударный сдвиг / В.Н. Ривкинд, Ю.С. Кочергин, Т.Л. Маковецкая [и др.] // Пластические массы. – 1984. - № 5. – С. 78-80
6. Кочергин Ю.С. Клеи на основе модифицированных каучуками эпоксидных смол / Ю.С. Кочергин. Т.А. Кулик, Т.И. Григоренко // Пластические массы. – 2005. - № 12. – С. 5-9
7. Отверждение и модификация полисульфидных олигомеров: структура, свойства и области применения вулканизатов / Ю.Н. Хакимуллин, В.С. Минкин, Р.Я. Дебердеев [и др.] // Известия Волгоградского государственного технического университета. – Волгоград. – 2007. - № 53 (31). – С. 5-21

АДГЕЗИОННЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ТВЕРДЫХ ЭПОКСИДНЫХ СМОЛ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЖИДКИМ КАРБОКСИЛАТНЫМ КАУЧУКОМ

Ю.С. Кочергин[1], Т.И. Григоренко[2], В.С. Безгин[1]

[1]Донецкий национальный университет экономики и торговли имени Михаила Туган-Барановского
ул. Щорса, 31, Донецк, 83059 Украина
vsbezgin@gmail.com
[2] ГП «Украинский государственный научно-исследовательский институт пластических масс»
пр. Ильича, 97, Донецк, 83059 Украина

Исследовано влияние жидкого сополимера олигобутадиена с акрилонитрилом, содержащего концевые карбоксильные группы, на адгезионные свойства твердых эпоксидных смол ЭД-8 и ЭД-3. Для усиления эффекта модификации проводили предварительную реакцию этерификации при 160°С в течение 2 часов. В качестве отвердителей использовали триэтилентетрамин ТЭТА и дициандиамид ДЦДА. Установлено, что зависимости адгезионной прочности от концентрации каучука носят экстремальный характер. Величина эффекта зависит от молекулярной массы эпоксидной смолы, концентрации каучука и химической природы отвердителя. Максимальное значение прочности достигается для смол, отвержденных ДЦДА. Выявлено, что ощутимое увеличение прочности наблюдается также при использовании композиций без отвердителя. Предположено, что такие системы без отвердителя можно рассматривать как достаточно эффективные клеи-расплавы.

Эпоксидные смолы (ЭС) могут находиться в жидком и твердом состояниях. Переход в твердое состояние определяется молекулярной массой для аморфных ЭС, представляющих собой смеси олигомеров (стеклообразное состояние), и температурой кристаллизации – для ЭС, являющимися индивидуальными соединениями. Так, ЭС на основе диана (дифенилолпропана) с ММ=900 имеют температуру размягчения около 60°С (т.е. находятся при комнатной температуре в твердом состоянии). При переработке, в основном, используются жидкие при комнатной температуре композиции с разной вязкостью на основе низко- и среднемолекулярных смол без растворителей или высокомолекулярных с растворителями. На основе твёрдых высокомолекулярных смол изготавливают, главным образом, прессматериалы и порошки горячего формования.

В практике эпоксидные полимеры всегда модифицируют для улучшения технологических свойств, снижения стоимости, однако главная цель модификации ЭП состоит в их упрочнении, которое предполагает, в первую очередь, повышение механической прочности, твёрдости, модуля упругости, износостойкости материала, т. е. степени его сопротивления внешним силовым воздействиям.

Одним из наиболее эффективных модификаторов ЭС являются жидкие каучуки, позволяющие существенно увеличить ударо- и трещиностойкость эпоксидных полимеров. Многочисленными исследованиями, проведенными в последние годы, установлено, что наилучшими модифицирующими свойствами обладают сополимеры бутадиена с акрилонитрилом, содержащие карбоксильные группы, способные образовывать прочные химические связи с эпоксидными группами смолы.

Полученные в результате взаимодействия ЭС с карбоксильными каучуками гибриды являются блок-сополимерами строения А-Б-А, где А – эпоксидная смола, а Б – каучук. Образование таких полимерных гибридов обеспечивает повышение комплекса свойств. Кроме того, в смеси такого блок-сополимера и базовой ЭС в процессе реакции отверждения возможно также формирование структур типа ВПС, что должно вносить дополнительный вклад в улучшение эксплуатационных характеристик эпоксидно-каучуковых клеевых материалов.

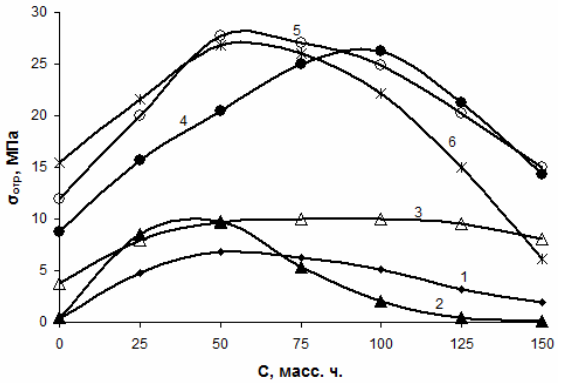


Рисунок. Зависимость прочности при равномерном отрыве от концентрации каучука для композиций на основе смол ЭД-3 (1, 3, 5) и ЭД-8 (2, 4, 6) без отвердителя (1, 2) и отвержденных ТЭТА (3, 4) и ДЦДА (5, 6).

В свете изложенного нами изучено влияние жидкого каучука на адгезионные свойства твердых ЭС. В качестве таких смол были выбраны эпоксидно-диановые смолы ЭД-8

(ММ=990, содержание эпоксидных групп 8,7%) и ЭД-3 (ММ=2450, содержание эпоксидных групп 3,5%). Модификатором служил жидкий сополимер олигобутадиена с акрилонитрилом, содержащий концевые карбоксильные группы, марки СКН-30КТР (ММ=3200, концентрация акрилонитрила 27,3%, содержание карбоксильных групп 2,97%). Для усиления эффекта модификации проводили предварительную реакцию этерификации при 160°С в течение 2 ч. В качестве отвердителей использовали триэтилентетрамин ТЭТА и дициандиамид ДЦДА.

На рисунке приведены зависимости адгезионной прочности при отрыве ($\sigma_{отр}$) от концентрации каучука для исследованных твердых смол. Видно, что все зависимости имеют экстремальный характер. При этом величина $\sigma_{отр}$ зависит от ММ эпоксидной смолы, концентрации каучука и химической природы отвердителя. Максимальное значение $\sigma_{отр}$ достигается для обеих смол, отвержденных ДЦДА (около 27 МПа). Содержание каучука при этом составляет ~55 масс. ч. на 100 масс. ч. ЭС. Приблизительно такой же уровень адгезионной прочности достигается и для смолы ЭД-8, отвержденной ТЭТА (кр. 4), только при большей концентрации модификатора (~90 масс. ч.). Для систем на основе ЭД-3+ТЭТА величины прочности при отрыве существенно меньше (кр. 3). Следует особо подчеркнуть, что при введении в твердые ЭС каучука ощутимое увеличение адгезионной прочности наблюается также при использовании композиций без отверждающего агента (кр. 1 и 2). Достигаемый при этом эффект упрочнения по сравнению с немодифицированной смолой, хотя и меньше по абсолютной величине, по относительной величине значительно выше. Как следует из рисунка, относительная величина эффекта в области максимальных значений в случае системы ЭД-8+каучук составляет по сравнению с базовой смолой 1,7 раза для ДЦДА, 1,8 раза для ТЭТА и почти 25 раз при отсутствии отверждающего агента. Очевидно, что такие системы (без отвердителя) могут рассматриваться как достаточно эффективные клеи-расплавы.

ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ АГРЕСИВНИХ СЕРЕДОВИЩ НА МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІІЗОЦІАНАТ-СИЛІКАТНИХ ОРГАНО-НЕОРГАНІЧНИХ КОМПОЗИТІВ

І.М. Бей

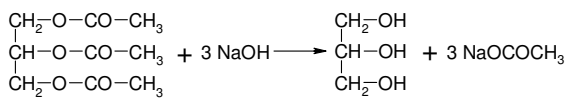
Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
Харківське шосе 48, Київ, 02160, Україна
irynabei@meta.ua

Синтезовано органо-неорганічні композити на основі поліізоціанату і водного розчину силікату натрію у присутності модифікатора – триацетатгліцерину. Досліджено стійкість синтезованих матеріалів до дії агресивних середовищ різної хімічної природи.

Органо-неорганічні полімерні композити (ОНК) різного складу є цікавими і популярними матеріалами з точки зору їх практичного застосування завдяки комплексу властивостей і широким можливостям їх регулювання, відповідно до конкретних потреб, шляхом вибору компонентів та варіювання умов синтезу. Окреме місце в даній групі полімерних матеріалів можна надати ОНК, синтезованим з розчинного силікату натрію (рідкого скла), перевагою яких, з-поміж інших, є низька вартість вихідних компонентів, а також їх відносно низька токсичність, порівняно з іншими популярними кремнійорганічними прекурсорами.

В даній роботі представлено результати дослідження хімічної стійкості ОНК синтезованих з поліізоціанату (ПІЦ, вміст ізоціанатних груп – 31 мас. %) і водного розчину силікату натрію (СН, силікатний модуль 3,1; масова частка води 52 %, pH 12,5) у присутності модифікатора – триацетатгліцерину (ТАГ). Вміст неорганічного компонента у вихідній реакційній суміші: 30 і 40 мас. % (в отвердненій ОНК вміст неорганічної складової становить, відповідно, 17,5 і 25 мас. %). Кількість ТАГ розраховували виходячи з мольного співвідношення ТАГ:NaOH (у СН) = 0,2:1 моль/моль. Після синтезу зразки витримували у формах протягом 15 діб.

Тверднення таких композитів відбувається через низку паралельних конкуруючих реакцій, основними з яких можна виділити полімеризацію ПІЦ за рахунок взаємодії вільної води СН з NCO-групами ПІЦ з утворенням сечовинних груп. Діоксид вуглецю, який є побічним продуктом в даній реакції, зв'язуючись з гідроксидом натрію СН, викликає порушення рівноваги, що призводить до конденсації силікату з утворенням твердої дисперсної неорганічної фази. При додаванні ТАГ в реакційній системі можливий перебіг реакції лужного гідролізу за схемою



В результаті реакції вміст лугу у розчині знижується, що веде до зростання модуля розчинного СН і прискорення конденсації розчинного силікату. Утворений в результаті повного гідролізу ТАГ гліцерин за рахунок гідроксильних груп є реакційноздатним відносно ПІЦ.

Значення міцності і деформації при стисканні синтезованих матеріалів представлено в таблиці 1.

Таблиця 1

Фізико-механічні властивості ОНК на основі ПІЦ і СН, модифікованих ТАГ

ОНК	Вміст СН, мас. %		$\sigma_{ст}$, МПа	ε, %
	у реакційній суміші	в ОНК		
ПІЦ/СН	30	17,5	9,8	10
ПІЦ/СН+ТАГ	30	17,5	22,3	11
ПІЦ/СН	40	25	18,1	9
ПІЦ/СН+ТАГ	40	25	47,8	24

Як видно з наведених даних, збільшення вмісту неорганічної складової веде до зростання міцності ОНК. В свою чергу, введення ТАГ також сприяє покращенню фізико-механічних властивостей композитів. Так, для ОНК з вмістом СН у вихідній реакційній суміші 30 мас. % присутність модифікатора забезпечує зростання міцності у 2,3 рази. Для ОНК з більшим вмістом СН введення ТАГ сприяє зростанню міцності у 2,6 рази, а також збільшенню деформативності зразків від 9 до 24 %, у порівнянні з немодифікованим аналогом. Отже, введення модифікатора за рахунок хімічної взаємодії з компонентами ОНК прискорює тверднення композиту і, як наслідок, веде до зростання міцності. Збільшення деформативності композитів забезпечується зростанням частки більш гнучких уретанових фрагментів (за даними ІЧ спектроскопії), які утворюються при взаємодії гліцерину (продукт гідролізу ТАГ) з ізоціанатними групами ПІЦ. Гліцерин, який не прореагував з ПІЦ відіграє роль пластифікатора.

Таблиця 2

Хімічна стійкість ОНК, синтезованих з 40 мас. % СН

	Вихідні ОНК		експозиція – 30 діб		експозиція – 90 діб		експозиція – 180 діб	
	Міцність, МПа							
Середовище	ПІЦ/СН	ПІЦ/СН+ТАГ	ПІЦ/СН	ПІЦ/СН+ТАГ	ПІЦ/СН	ПІЦ/СН+ТАГ	ПІЦ/СН	ПІЦ/СН+ТАГ
Повітря (контроль)	18,1	47,8	52,9	59,8	64,5	62,5	92,6	88,4
H_2O тех.	-	-	48,7	62,4	50,8	52,5	73,6	69,9
HCl (15 мас.%)	-	-	51,1	60,6	46,9	56,5	74,0	79,6
H_2SO_4 (15 мас.%)	-	-	53,5	58,0	53,2	55,6	81,0	83,0
NaOH (25 мас.%)	-	-	48,6	57,5	-	51,5	64,5	74,2
	Деформація, %							
Повітря (контроль)	9	24	21	26	27	25	45	44
H_2O тех.	-	-	24	28	27	25	42	39
HCl (15 мас.%)	-	-	23	26	23	27	43	45
H_2SO_4 (15 мас.%)	-	-	24	26	27	26	44	45
NaOH (25 мас.%)	-	-	21	25	-	24	54	41

Виходячи з отриманих результатів фізико-механічних властивостей синтезованих ОНК, для визначення стійкості композитів в агресивних середовищах були обрані системи з кращими показниками, а саме ОНК, синтезовані з 40 мас. % СН у вихідній реакційній суміші. Як експериментальні середовища були обрані: технічна вода, водні розчини соляної (15 мас. %), сірчаної (15 мас. %) кислот та гідроксиду натрію (25 мас. %). Тривалість експозиції зразків у середовищах становила 30, 90 і 180 діб. Контрольні зразки ОНК витримували протягом вказаного часу на повітрі за звичайних умов. Результати випробувань підсумовані в таблиці 2.

При порівнянні механічних властивостей контрольних зразків ОНК (які перебували на повітрі), виміряних через певні проміжки часу, видно, що для таких систем характерним є поступове зростання міцності у часі. Проте слід звернути увагу, що найбільш суттєве зростання міцності спостерігається для немодифікованого ОНК – міцність зразків (експозиція 180 діб) зростає у 5 разів, порівняно з вихідним зразком, тоді як для ОНК, що містить ТАГ міцність у часі зростає лише в 1,9 рази. Отже, як вже згадувалося раніше, введення ТАГ прискорює тверднення композиту, тим самим прискорює його зміцнення. Оскільки міцність вихідних модифікованих композитів більш ніж у 2,5 рази перевищує міцність немодифікованих аналогів, подальший приріст міцності модифікованих ОНК у часі менш вражаючий, порівняно з композитами, що не містять ТАГ. Крім того, при порівнянні параметрів контрольних ОНК (з модифікатором та без нього) через 180 діб експозиції видно, що різниця у міцності цих композитів знаходиться в межах 5%, що не перевищує похибку фізико-механічних випробувань в даній роботі. Отже, кінцеві (в контексті даної роботи) властивості модифікованих і немодифікованих ОНК є практично однаковими, однак введення модифікатора забезпечує їх набуття протягом меншого проміжку часу.

Розглянемо вплив агресивних середовищ на міцністні властивості ОНК у порівнянні з відповідними контрольними зразками (витриманими на повітрі). При аналізі даних, наведених у таблиці 2 можна зробити декілька загальних висновків. В першу чергу слід відзначити, що для ОНК, які перебували у середовищах, як і для контрольних зразків, витриманих на повітрі, характерним є зростання міцності у часі, порівняно з вихідними композитами. Як і для контрольних зразків, найбільш ефектно цей процес проявляється для зразків немодифікованого ОНК. Однак максимальна міцність, якої досягають зразки ОНК, експоновані у різних експериментальних середовищах протягом 180 діб, є нижчою, порівняно з відповідними контрольними зразками, що пов'язано з деструктивним впливом середовища.

При порівнянні значень міцності зразків в межах кожного інтервалу експозиції, видно, що міцність відповідних контрольних зразків в середньому більше (або, в окремих випадках, дорівнює) міцності зразків, які зазнали впливу середовищ. Так, після витримки зразків модифікованих ОНК у експериментальних середовищах протягом 30 діб їх міцність дуже близька до відповідного показника контрольного зразка (близько 60 МПа); при збільшенні експозиції до 90 діб різниця у значеннях міцності з контрольним зразком становить вже від 10% (для ОНК, витриманого у 15%-му розчині HCl) до 17% (ОНК, витриманий у розчині лугу). Після витримки зразків у середовищах протягом максимального часу (180 діб) різниця у міцності з контрольним зразком становить від 6 до 20 %. Для немодифікованих ОНК різниця у міцності з відповідними контрольними зразками ще більш помітна – від 17,5 до 27 % після 90 діб перебування у

середовищі; і 12,5 – 30 % після експозиції протягом 180 діб.

Виходячи з представлених в таблиці даних можна зробити висновок, що найбільшу деструктивну дію відносно досліджуваних композитів мають лужне середовище (концентрований розчин гідроксиду натрію) або технічна вода. Найменшого впливу зазнали зразки ОНК які перебували у 15%-му розчині сірчаної кислоти.

В таблиці 2 також представлені залежності деформації ОНК від їх складу, типу середовищ і тривалості перебування в них зразків. В цілому тип середовища і тривалість експозиції зразків мають аналогічний (як і для міцності) вплив на деформативність композитів. Слід лише відмітити, що незалежно від складу досліджуваних композитів, максимальні значення деформації при стисканні, які досягаються після витримки зразків протягом 180 діб, є дуже близькими, навіть у порівнянні з контрольними зразками.

Таким чином, незважаючи на деструктивний вплив агресивних середовищ на ОНК на основі ПІЦ і СН, можна зробити висновок, що навіть найменші з отриманих значень міцності досліджених композитів, залишаються на досить високому рівні – 64,5 МПа для немодифікованого ОНК і 69,9 МПа для систем, отриманих у присутності ТАГ. Отже, синтезовані композити є перспективними для створення конструкційних матеріалів для роботи у агресивних середовищах.

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЖИДКИХ ОЛИГОИЗОПРЕНОВ ОРД

В.П. Бойко, В.К. Грищенко, С.И. Лобок, Г.А. Козлова, А.Б. Грузевич

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины
Харьковское шоссе, 48, 02160, Киев, Украина
oligomer8@bigmir.net

Визначені деякі фізичні властивості олігоізопренів ОРД, одержаних радикальною полімеризацією ізопрену в розчинах спиртів під дією пероксиду водню. Знайдено, що властивості олігомерів, одержаних в різних спиртах, близькі між собою. Це свідчить про те, що фізичні властивості олігомерів визначаються будовою основного ланцюга.

Получение гидроксилсодержащих олигодиенов в растворах под действием пероксида водорода (ПВ) является основным способом получения этих важных продуктов (ОРД), использующихся для получения полиуретановых эластомеров со специальными свойствами. Влияние растворителя на процесс получения олигодиенов и их свойства изучен недостаточно. Кинетические измерения, выполненные нами, показали, что основными факторами, определяющими кинетику полимеризации, являются электрофильная сольватация пероксида водорода, и, в меньшей степени, неспецифические взаимодействия в системе.

Олигодиены, полученные в различных растворителях, отличаются по кинетике взаимодействия с фенилизоцианатом. Уретановые эластомеры на их основе имеют разные физико-механические свойства. Это особенно заметно при использовании изомерных спиртов (пропиловые, бутиловые). Олигомеры, полученные в первичных неразветвленных спиртах, имеют более высокие прочностно-деформационные показатели. По сути, олигомеры, полученные в различных спиртах, представляют собой продукты с индивидуальными свойствами. Представляет интерес определить физические свойства этих олигомеров для выяснения их влияния на свойства отвержденных материалов.

1. Динамическая вязкость. Для исследований вязкости были взяты три образца олигоизопрена, полученные в н-бутиловом спирте (двух молекулярных масс) и в изобутиловом спирте (табл. 1).

Образец 2 получен с меньшим количеством инициатора; молекулярная масса его примерно на 10 % ниже, чем в образце 1. Образец 3 получен в растворе изобутанола. Из табл. 1 видно, что замена н-бутанола как растворителя заметно влияет на молекулярную массу олигомера, вследствие чего функциональность олигомера, полученного в изобутаноле, оказывается ниже.

Измерение вязкости ОРД проводили на реометре ПИРСП-03 в дипазоне скоростей сдвига γ от 0,3 до 350 $с^{-1}$ при температурах 15, 40, 60 и 80°С. Было установлено, что ОРД представляют собой ньютоновские жидкости в широком диапазоне скорости сдвига. Это согласуется с литературными данными для других реакционноспособных олигомеров. Представление зависимости напряжения сдвига τ и вязкости η в обобщенных координатах $\tau-(\gamma\eta_o)$ и $\eta/\eta_o - \gamma\eta_o$ показало (рис. 1), что в пределах экспериментальной погрешности все экспериментально измеренные значения вязкости описываются одними обобщенными кривыми.

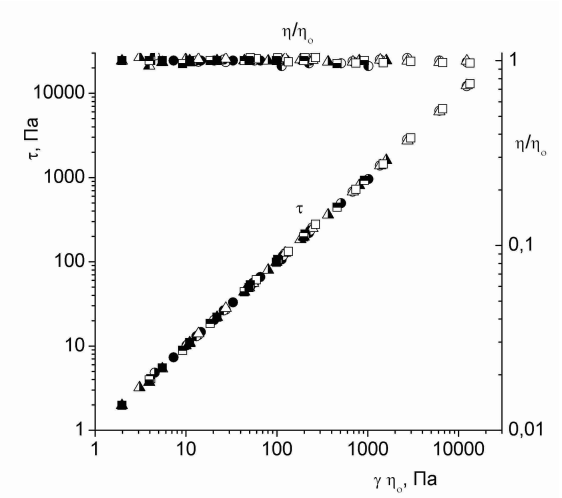


Рисунок 1. Инвариантные зависимости напряжения сдвига и вязкости олигоизопренов ОРД.

Таблица 1

Характеристика олигоизопренов

Образец	Спирт-растворитель	Молекулярная масса $\bar{M}_n$	Содержание ОН-групп, %	Функциональность $\bar{f}_n$
1/48	н-бутанол	2037	2,85	3,41
2/58	н-бутанол	2212	2,47	3,21
3/60	изобутанол	1731	2,87	2,92

Возможно, это объясняется тем, что изученные ОРД имеют близкие молекулярные массы, поскольку при низких значениях молекулярных масс реакционноспособных олигомеров имеет место сильное влияние концевых функциональных групп на их реологическое поведение.

Температурные зависимости вязкости олигоизопренов ОРД показали, что в исследованном диапазоне температур все олигомеры имеют примерно одинаковые энергии активации, составляющие 65±1 кДж/моль. Однако, если рассматривать диапазоны температур от 40 до 80 °С и от 15 до 40 °С, можно заметить существенное увеличение энергии активации вязкого течения при снижении температуры. Это, по-видимому, связано с различным механизмом течения жидкости при высоких и низких температурах, так что аррениусовская зависимость наблюдается только при высоких температурах. При высоких температурах вязкость определяется активационным механизмом течения, а при низких температурах она сильно зависит от свободного объема жидкости. Только в этом аспекте можно говорить об индивидуальности исследованных олигомеров и их структурных особенностях. В остальном приведенные результаты указывают на то, что вязкость в олигомерах ОРД определяется углеводородной частью их молекул, а гидроксильные группы не оказывают заметного влияния на их реологические свойства.

2. Дифференциальная сканирующая калориметрия тех же образцов (табл. 1) показала, что температуры стеклования образцов одинаковы или близки друг к другу.

3. Дифференциально-термический анализ подтвердил, что термическая деструкция всех образцов практически совпадает, особенно после точки перегиба при 400 °С.

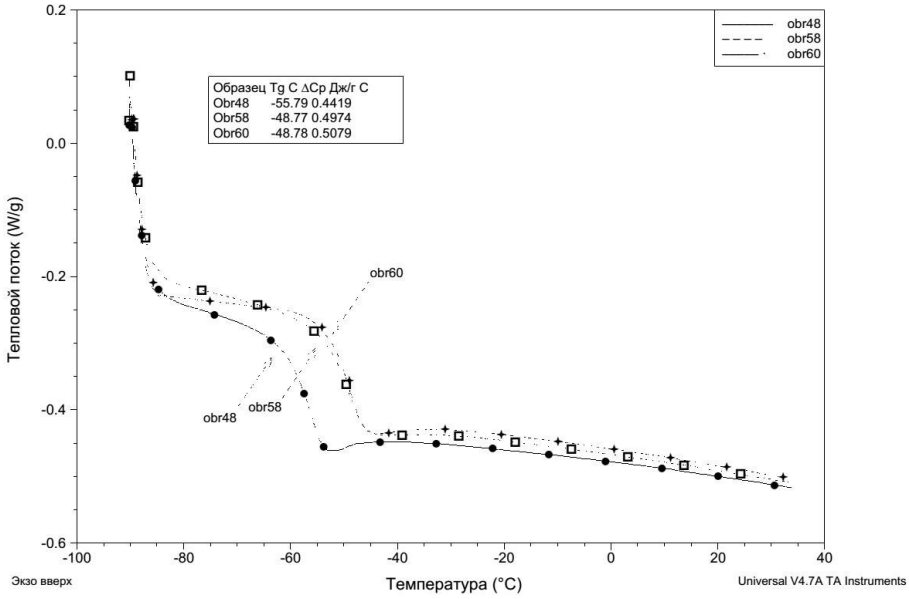


Рисунок 2. Кривые ДСК олигодиенов ОРД.

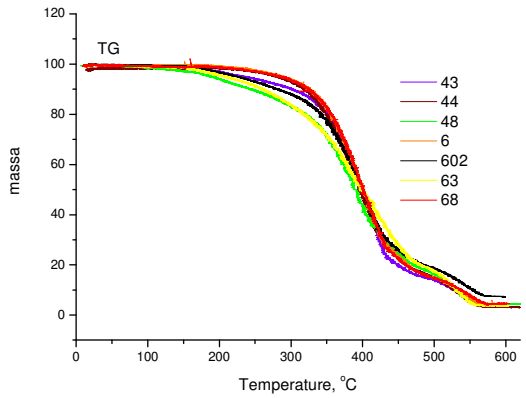


Рисунок 3. Кривые потери массы олигодиенов ОРД.

Таблица 2

Плотность и показатель преломления олигоизопренов ОРД

Спирт-растворитель	Плотность d, г/см^3	Показатель преломления n_{20}^D
Метанол	0,892	1,5118
Этанол	0,908	1,5175
Изопропанол	0,911	1,5189
н-Бутанол	0,882	1,5162; 1,5156; 1,5154
изо-Бутанол	0,890	1,5130
2-Бутанол	0,911	1,5160
трет-Бутанол	0,888	1,5184
Аллиловый	0,902	1,5178
Бензиловый	0,899	1,5233
Ацетон	0,905	1,5179

4. Показатель преломления n_{20}^D определяли на рефрактометре ИРФ-454 Б2М; образцы термостатировали при 20 °С. Результаты приведены в табл. 2.

5. Плотность определяли по площади пятна олигомера, сформированного 1 г олигомера между двумя стеклами с фиксированной толщиной щели 1 мм. Площадь находили фотографированием с последующим измерением площади с помощью программы ImageJ.

Выводы

Измерения вязкости, калориметрические и термогравиметрические данные, величины плотности и показателя преломления олигоизопренов показали, что эти физические свойства олигомеров практически определяются углеводородным скелетом молекулы олигомера. Эти свойства очень близки для олигомеров, полученных в разных спиртах (и даже в ацетоне), а отклонения носят статистический характер. Поэтому можно с уверенностью сказать, что значительная разница в реакционной способности олигомеров, обнаруженная ранее, определяется в первую строением спиртовых фрагментов и природой гидроксильных групп в них (первичные, вторичные, третичные).

ВПЛИВ НЕЛІНІЙНИХ ЕФЕКТІВ ТА ДЕФЕКТІВ СТРУКТУРИ НА ТЕПЛОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ГЕТЕРОГЕННИХ СИСТЕМ НА ОСНОВІ ЛІНІЙНИХ АМОРФНИХ ПОЛІМЕРІВ

М.А. Бордюк, Т.М. Шевчук

Рівненський державний гуманітарний університет
33000, м. Рівне, вул. Остафова 31
t.shevchuk_81@mail.ru

На основі дефектності структури і кластерної моделі розглядалися процеси структуроутворень у системах на основі лінійних аморфних полімерів (ПВХ, ПВБ, ПС) наповнених мінеральними наповнювачами (фосфогіпсом, його формами, модифікованими солями важких металів, міддю, вольфрамом та іншими). Із позиції дефектності структури цих систем та з урахуванням нелінійності сил внутрішньо- та міжмолекулярної взаємодії аналізуються процеси перенесення тепла та теплофізичні властивості.

Розширення областей застосування аморфних полімерів, вплив на їх використання зовнішніх чинників потребує нових підходів до розгляду їх структурної організації та гетерогенних систем на їх основі. Перспективним напрямком розгляду структури таких систем є підхід, що базується на розгляді дефектів, як складових структурної організації. При такому підході використовується кластерна модель аморфних полімерів, параметри якої потребують уточнення при розгляді наповнених полімерних систем. Важливу роль при такому підході відіграють поняття «виділений» структурний елемент макромолекули та взаємодія структурних елементів, яка проявляється не тільки в гармонічному наближенні, але й зумовлює виникнення нелінійних ефектів.

Аналіз температурних залежностей теплофізичних властивостей полімерних систем показує, що при цьому необхідно враховувати ангармонічну складову взаємодії структурних елементів макромолекул. Розгляд природи теплопереносу в аморфних лінійних гнучколанцюгових полімерах і системах на їх основі показав, що розв'язання цього питання ускладнюється специфікою передачі теплової енергії. Все це потребує нових підходів до отримання та аналізу інформації про релаксаційний стан системи, обумовлений ангармонічною складовою взаємодії та різнорідними інгредієнтами.

Досліджували гетерогенні системи на основі лінійних аморфних полімерів (ПВХ, ПВБ, ПС) наповнених мінеральними наповнювачами (фосфогіпсом, його формами модифікованими солями важких металів, порошками металів).

Так як полімерні системи є термодинамічно нерівноважними структурами і їх структуроутворення зумовлене процесами для досліджень яких використовують фрактальний аналіз і принципи синергетики. Для характеристики гармонічних ефектів використовували коефіцієнт Пуассона, який є параметром лінійної теорії пружності, а для характеристики відхилення від лінійності сил взаємодії між структурними елементами макромолекул застосовували параметр Грюнайзена. За значеннями цих величин оцінювали фрактальні розмірності (d_f) систем, яка змінюється в межах 2,6-2,8. Значення цієї розмірності залежать від концентрації наповнювача та температури. Для пояснення змін величин d_f, V_h (обєму мікропорожнини) і ε_h в області температур $T<T_c$ використовували кластерну модель для аморфних полімерів. В областях температур нижчих за температуру склування, розморожування рухливості сегментів відбувається в областях розпушеної міжкластерної упаковки. Найбільш імовірно у цих областях утворюються «дірки» незначної концентрації, але великого об'єму. Утворення такої «дірки» потребує затрат енергії більших, ніж при температурах склування. Тому «дірки» утворюються в областях слабкого прояву міжмолекулярних взаємодій і де можливі значні теплові флуктуації. Збільшення температури призводить до збільшення концентрації «дірок» у міжкластерних областях, але об'єм однієї мікропорожнини зменшується. В області температур склування народження флуктуаційної «дірки» зумовлене розпадом вузлів флуктуаційної сітки. Енергія ε_h утворення мікропорожнин в області цих температур рівна роботі розриву міжмолекулярних зв'язків між паралельними ділянками макромолекул, що перебувають у кластері. Якщо вважати мікропорожнину як об'єм кулі діаметром d, то можна провести оцінки лінійних розмірів таких флуктуаційних «дірок», що утворюються у кластерах при температурах склування і для лінійних аморфних полімерів та їх наповнених систем середній розмір мікропорожнин, що утворюються у кластерах при температур склування складає 4÷6 Å. Такі лінійні розміри флуктуаційних дірок за порядком величини рівні граничній пружній деформації

міжмолекулярних зв'язків між сегментами макромолекул.

Якщо розглянути утворення флуктуаційної дірки у кластері, як дефект, то можна оцінити внутрішній радіус силового поля дефектів (дислокацій) згідно із співвідношенням:

$$b \approx \left(\frac{52{,}2}{\sigma}\right)^{1/2}, \qquad (1)$$

де σ – жорсткість структурних елементів макромолекул.

Співставлення значень d і b показує, що вони співмірні, що дає змогу трактувати утворення флуктуаційної дірки, як у міжкластерних областях, так і в самих кластерах як дефекти. Такі дефекти здатні змінювати свої лінійні розміри і концентрацію при зміні температури і концентрації наповнювача. В області температури склування полімерних систем величина ε_h близька до енергії взаємодії структурних елементів макромолекул, значення якої отримані в гармонійному наближенні. Моделювання процесів структуроутворення аморфних полімерів дозволяє оцінити концентрацію і геометричні розміри об'ємних і площинних дефектів, а також флуктуаційний вільний об'єм структурних елементів макромолекул та встановити їх залежність від концентрації наповнювача і температури.

Існування дефектних областей, флуктуаційного вільного об'єму, нелінійні ефекти спричиняють зміну процесів поширення теплової енергії в системах у порівнянні з ідеальними твердими тілами.

Дослідження процесів перенесення теплової енергії в системах на основі аморфних лінійних полімерів вказує на те, що потрібно враховувати дефектність і фрактальність структуроутворень. Використання фононного механізму передачі тепла дозволило отримати теоретичне співвідношення для прогнозування величини теплопровідності гетерогенних полімерних систем:

$$\lambda = C_V \cdot \rho \cdot \left(\frac{\pi}{12} \cdot \vartheta_l \cdot l + \frac{(3d - 2\mathrm{d_f} - 3) \cdot \gamma_L \cdot \vartheta_t d}{8 d_f}\right) + \frac{2}{9} \rho \cdot C_{V_{скел.}} \cdot \frac{d_f}{3d - 2d_f - 3} \cdot l \cdot \vartheta_l \qquad (2)$$

де C_v – теплоємність; ρ – густина; ϑ_l, ϑ_t - швидкість поширення поздовжніх і поперечних фононів; l – міжструктурна відстань кола головних валентностей; d – міжмолекулярна відстань; γ_L, γ_T - гратковий і термодинамічний параметри Грюнайзена, $C_{V_{скел.}}$ - теплоємність скелетних коливань.

Досліджено вплив дефектних областей, флуктуаційного вільного об'єму, нелінійних ефектів на процеси поширення і дисипації енергії в макромолекулярних системах. Показано, що процеси перенесення теплової енергії в полімерах визначаються нелінійними ефектами (гратковий і термодинамічний параметр), а також дифузією дефектів (зміною їх геометричних розмірів та енергетичних характеристик).

ОСОБЛИВОСТІ ФАЗОВОЇ СТРУКТУРИ ОРГАНО-НЕОРГАНІЧНИХ ВПС НА ОСНОВІ ДИМЕТАКРИЛАТУ ТА КРЕМНІЙВМІСНОЇ ПОЛІУРЕТАНСЕЧОВИНИ

О.О. Бровко, Л.А. Горбач, О.Д. Луцик, Л.А. Гончарова, Л.М. Сергеєва

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
Київ,02160, Харківське шосе 48
brovko@ihvs.nas.gov.ua

Синтезовано послідовні органо-неорганічні (ОН) ВПС на основі диметакрилату та поліуретансечовини (ПУС), синтезованої на основі макродіізоціанату (МДІ) – продукту взаємодії 2,4-толуїлендіізоціанату з олігоокситетраметиленгліколем ММ1000 та водного розчину силікату натрію – рідкого скла (РС). Досліджено в'язкопружні властивості та фазову морфологію методом ДМА. Показано, що послідовні ОН ВПС мають складну з невеликими відмінностями фазову морфологію з областями, збагаченими вихідними компонентами та міжфазовою областю: на температурних залежностях досліджених ВПС спостерігали відповідні зазначеним фазовим областям релаксаційні переходи. Температурні інтервали в яких ці переходи відбувалися залежали від складу ВПС.

Синтезовано та досліджено послідовні органо-неорганічні (ОН) ВПС на основі диметакрилату та поліуретансечовини (ПУС), синтезованої на основі уретанового форполімеру, макродіізоціанату (МДІ) – продукту взаємодії 2,4-толуїлендіізоціанату з олігоокситетраметиленгліколем ММ1000 та водного розчину силікату натрію – рідкого скла (РС). Отримані зразки ОН ВПС було поділено на дві серії: ВПС-1 і ВПС-2 відповідно за масовим співвідношенням РС і МДІ (10/90 і 20/80) в системі. Синтезовані плівки використовували для виготовлення зразків послідовних ВПС. Після їхнього набухання протягом певного часу у суміші триетиленглікольдиметакрилату (ТЕГДМ) та ініціатора радикальної полімеризації 2,2-диметокси-2-феніл-ацетофенон, їх піддавали дії УФ опромінення. Отриману раніше залежність набухання ПУС в суміші ТЕГДМ та фотоініціатора використовували для регулювання концентрації акрилатної складової у ВПС. Товщина плівок синтезованих ОН ВПС складала 300-450 мкм. Вивчення в'язкопружних властивостей та фазової морфології проводили за допомоги динамічного механічного аналізатора Q800 (TA Instruments, США) в інтервалі температур 363-573К зі швидкістю нагріву 3^{o}/хв. на частоті 10 Гц в режимі розтягування. Температуру склування або релаксаційних переходів визначали за розташуванням на температурній шкалі максимумів піків модуля втрат і коефіцієнта механічних втрат.

Показано, що послідовні ОН ВПС мають складну з невеликими відмінностями фазову морфологію, яка характеризується областями збагаченими вихідними компонентами та міжфазовою областю: на температурних залежностях досліджених ВПС спостерігали відповідні зазначеним фазовим областям релаксаційні переходи. Температурні інтервали, в яких ці переходи відбувалися залежали від складу ВПС. При співвідношенні компонентів 50/50 отримані ОН ВПС характеризуються морфологією з подвійною фазовою неперервністю. ВПС-1 має більший рівень мікрофазового розшарування компонентів, на що вказує помітне зниження температури склування ПУС майже при сталій температурі склування акрилатної сітки. У ВПС-1 і ВПС-2 із співвідношенням компонентів 50/50, з огляду на незначну інтенсивність і вузький температурний інтервал, об'ємна часта міжфазових областей значно скорочується. Показано, що ВПС з подвійною фазовою неперервністю мають кращі показники міцності при розтягу.

COLORIMETRIC TEST-SYSTEMS BASED ON NANOSTRUCTURED MIPs FOR DETECTION OF TRACE LEVELS OF PHARMACEUTICALS AND ORGANIC CONTAMINANTS

O. Brovko[1], L. Gorbach[1], O. Lutsyk[1], L. Honcharova[1], L. Sergeeva[1], T. Sergeyeva[2]

[1]Institute of Macromolecular Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine
48 Kharkivs'ke shose, 02160 Kyiv, Ukraine
brovko@ihvs.nas.gov.ua
[2]Institute of Molecular Biology and Genetics, National Academy of Sciences of Ukraine
150 Zabolotnogo str., 03680, Kyiv, Ukraine

Acrylate based nanostructured MIPs specific to phenols, triazine herbicide, ibuprofen were synthesized and colorimetric test-systems based on them were obtained. For example, the phenol-selective MIP membranes were taken as a basis for the colorimetric test-system for revealing phenol in aqueous samples. Phenol molecules were shown to be selectively adsorbed by the MIP membranes and quantified using color reaction with 4-aminoantipyrine. The intensity of the membranes' staining (bright pink to near colourless) was proportional to the phenol concentration in the analyzed sample. The optimised colorimetric test-system based on MIP membranes demonstrated a low detection limit (50 nM), a wide working range – 50 nM - 0.5 mM and an excellent storage stability at room temperature (12 months).

Existing methods of detection of toxic compounds have a number of drawbacks such as high cost and long time of analysis, as well as in many cases insufficient selectivity and sensitivity. During the last decade "smart polymers" attracted significant attention of scientists, working in the area of analytical chemistry, as an alternative to antibodies and natural receptors. One of the most effective methods of their synthesis is the method of molecular imprinting. The method allows one to obtained nanostructured molecular imprinting polymers (MIPs) as well as, using calorimetric methods, to develop of easy-to-use, inexpensive colorimetric test-systems based on rationally-designed smart polymers for detection of trace levels of pharmaceuticals and organic contaminants like polychlorinated biphenols, polychlorinated dibenzodioxins and furans, pesticides, hormones, etc. in water. Acrylate based nanostructured MIPs specific to phenols, triazine herbicide, ibuprofen were synthesized and colorimetric test-systems based on them were obtained. For example, the phenol-selective MIP membranes were taken as a basis for the colorimetric test-system for revealing phenol in aqueous samples. Visualisation of the phenol adsorbed on the surface of MIP membranes was carried out after interaction with 4-aminoantipyrine in alkaline media in the presence of potassium ferricyanide. Samples (1×1 cm) of the phenol-imprinted (MIP) and control (Blank) polymeric membranes were used for adsorption of phenol from aqueous solutions containing different (50 nM–10 mM) concentrations of phenol. To remove unbound phenol from the membrane surface the incubation procedure was followed by washing the samples with distilled H_2O, containing 5 vol.% of acetonitrile. The membrane samples were wetted with the mixture of 2% aqueous. The selectivity of the synthesised phenol-selective MIP membranes was estimated by comparison with close structural analogues of phenol: m-cresol, 4-chlorophenol, 4-nitrophenol, and catechol. The preferential binding of monophenols by the phenol-imprinted MIP membranes was demonstrated. Therefore, developed colorimetric test-system could be used for the determination of the total content of monophenols in aqueous solutions. The test-system was used for the detection of phenol concentration in both model solutions and real samples of tape, river, and wastewaters. The samples of tape, river, and wastewaters spiked with 0.5 mM phenol were used for the investigation. It was demonstrated that the influence of the sample matrix on the accuracy of phenols detection using the colorimetric test-system was insignificant. The results of phenols detection using the test-system were in a good accordance with those obtained by traditional spectrophotometric method. Stability of the developed test-system based on MIP membranes was estimated as 12 months. As compared to the traditional instrumental methods the developed sensor system was simple, compact, and can provide inexpensive express-analysis of the phenols in aqueous samples. In comparison with the existing biosensor methods the MIP membrane-based test-system had an advantage of superior stability. The synthesised MIP membranes were used as a basis for the easy-to-use colorimetric test-system for express detection of total monophenols content in water with a detection limit of 50 nM. As compared to the traditional methods of phenols' detection, the developed test-system benefit from short time of analysis, simplicity of operation, and a low cost.

Financial support from National Academy of Sciences of Ukraine

МЕХАНИЗМ УСИЛЕНИЯ ПОЛИАМИДОВ ПОЛИИМИДНЫМИ ВОЛОКНАМИ

А.И. Буря[1], Э.В. Ткаченко[2]

[1]Днепродзержинский государственный университет
ул. Днепростроевская, 2, 51918, Днепродзержинск, Украина
ol.burya@gmail.com
Севастопольский национальный университет ядерной энергии и промышленности[2]
ул. Курчатова,7, 99015, Севастополь, Украина
tkelly@rambler.ru

Обсуждается механизм усиления алифатического (полиамид-6) и ароматического (фенилон С-1) полиамидов дискретными волокнами. Анализ термомеханических, теплофизических и механических свойств показал, что оптимальное содержание волокна в композитах на основе полиамида - 6 и фенилона С-1, наблюдается соответственно при содержании 30 и 15 мас.%, т.е. при максимально возможном в каждом случае упорядочении связующего.

Выяснение механизма, усиливающего действия наполнителей, имеет большое значение для направленного улучшения физико-механических свойств наполненных материалов. Для его понимания необходимо учитывать все факторы, влияющие на свойства материала: химическую природу полимера и наполнителя, тип наполнителя (дисперсность, волокнистость, тканность и прочее), фазовое состояние полимера, адгезию полимера к поверхности, условие формирования наполненного полимера из раствора или расплавов, или условия отверждения связующего [1].

Учитывая вышеизложенное, целью настоящей работы было изучение механизма усиления полиамидов полиимидными волокнами. В качестве связующего использовали ароматический (фени- лон С-1) и алифатический (ПА-6) полиамиды. Порошкообразные полиамиды армировали дискретными (3 мм) полиимидными волокнами аримид-Т во вращающемся электромагнитном поле по методике [2]. Переработку приготовленных таким образом композиций осуществляли методом компрессионного прессования. Свойства полученных органопластиков (ОП) исследовали согласно ГОСТам для пластмасс.

Имеющиеся данные свидетельствуют о том, что на границе полимер – наполнитель могут образовываться как химические, так и физические связи. Чем ниже внутренние напряжения на границе раздела полимер – волокно, тем прочнее адгезионная связь. Действие аппретов как раз и сводится к тому, что они образуют высокоэластичную прослойку между связующим и твердой поверхностью волокна, способствующую релаксации внутренних напряжений. Согласно [3] существует оптимальная концентрация наполнителя, обеспечивающая максимальную адгезию.

Следовательно, проблема заключается не столько в природе, сколько в количестве прочных связей, необходимых для обеспечения оптимальных свойств. В нашем случае это сочетание достигается при содержании волокна 15 и 30 мас.% на основе фенилона С-1 и ПА-6. При содержании аримида-Т выше указанных пределов большое число связей уменьшает подвижность макромолекул в граничном слое ОП, увеличивая внутренние напряжения настолько, что на границе раздела образуются дефектые области, являющиеся согласно Бикерману [4] центром, где начинается разрушение адгезионных соединений. Изложеное подтверждают и результаты исследований термомеханических, теплофизических и физико-механических свойств.

Термохимическое исследование полимеров нашло чрезвычайно широкое распространение как один из наиболее удобных методов, позволяющих определить температуры перехода полимера из одного физического состояния в другое [1]. В нашем случае введение волокна приводит к изменению не только температуры размягчения связующего, но и общего характера термомеханической кривой.

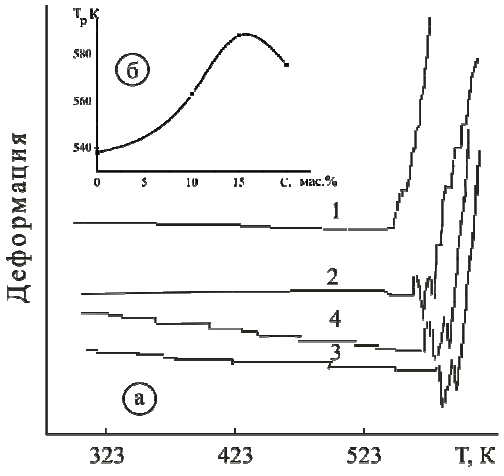


Рисунок 1. Термомеханические кривые фенилона С-1 (1) и органопластиков на его основе содержащих 10 (2), 15 (3), 20 (4) мас.% аримида-Т (а). Влияние содержания волокна аримид -Т на T_p органопластиков (б).

Для исходного ароматического полиамида фенилон термомеханическая кривая вплоть до температуры размягчения ($T_р$) идет параллельно оси абсцисс, после чего резко поднимается вверх. В случае ОП отчетливо наблюдается отклонение горизонтального участка в сторону отрицательных деформаций, что свидетельствует о релаксации внутренних напряжений. Причем отклонение увеличивается симбатно повышению содержания аримида-Т в ОП. Что касается абсолютных значений, то $T_р$ увеличивается по мере повышения содержания волокна до 15 мас.%:, после чего начинает снижаться (рис. 1). Последнее объясняется тем, что при 20 мас.% фенилон в силу высокой вязкости недостаточно пропитывает волокна и на границе полимер - волокно наблюдается разрыхление. Следовательно, при содержании волокна выше 15 мас.% процесс разрыхления превалирует над упорядочиванием связующего.Для ОП на основе ПА-6 наблюдается аналогичная картина с той лишь разницей, что в этом случае мы имеем дело с плавким, а не термостойким, как в случае фенилона, связующим, обладающим высокой текучестью расплава и обеспечивающим хорошую пропитку волокна до 30 мас. %. Хорошим подтверждением сказанного служат, представленные в табл.1, температуры стеклования ОП, определенные дилатометрическим методом.

Теплофизические свойства. При изучении влияния волокна на температуры переходов ОП особое место занимают результаты, полученные с применением калориметрических методов. Так, на температурной зависимости теплоемкости наблюдается не только изменение температурного положения области перехода, но и понижение скачка теплоемкости ΔC_p в области стеклования [5,6].

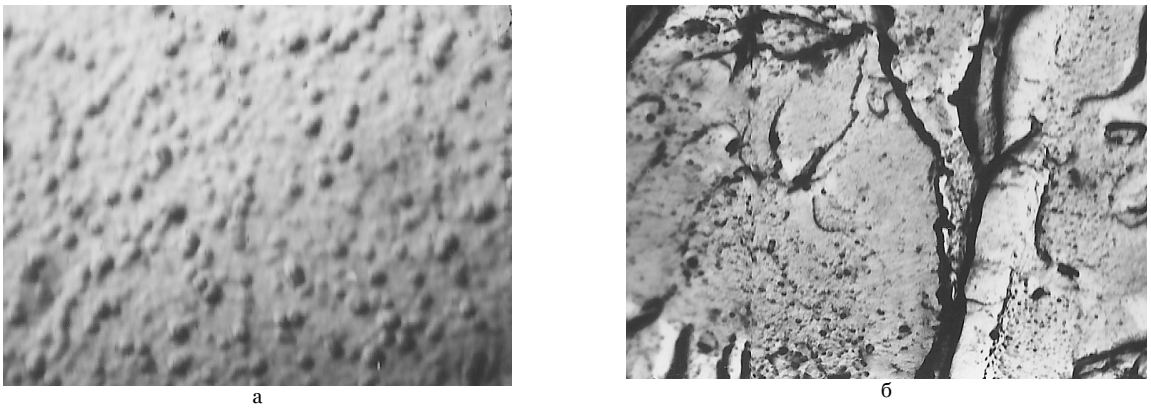
Экспериментальные данные (табл.1), полученные нами, показывают, что величина ΔC_p закономерно уменьшается с ростом содержания волокна до определенного минимума, который у ОП на основе фенилона и ПА-6 наблюдается при содержании аримида-Т 15, 30 мас.% соответственно. Это однозначно свидетельствует об исключении части макромолекул (ν) из участия в кооперативном процессе стеклования, в результате взаимодействия их с поверхностью волокна [1]. Увеличение ΔC_p после указанных минимальных значений обусловлено тем, что процесс разрыхления на границе связующее – волокно начинает превалировать над упорядочиванием.

Таблица 1

Теплофизические характеристики органопластиков на основе полиамидов

Характеристика	Содержание волокна аримид-Т, мас.% в связующем						
	фенилон С-1				полиамид-6		
	5	10	15	20	15	30	45
$C_р$, кДж/кг · К	1,61	1,25	1,56	1,70	1,77	1,71	1,62
$\Delta C_р$,кДж/кг·К	0,37	0,03	0,34	0,48	0,76	0,59	0,72
ν	0,75	0,98	0,77	0,67	0,03	0,24	0,08
$T_с$,К	498	492	485	473	453	461	460
λ, Вт/ м · К	0,33	0,33	0,33	0,31	0,37	0,38	0,39
а, $м^2/с \times 10^{-7}$	1,63	1,63	1,62	1,51	1,95	2,16	2,78
ТКЛР($\alpha \times 10^6$, $К^{-1}$)	31,0	32,3	28,6	26,4	19,34	12,20	5,16

Примечание. $C_р$, λ, а, ТКЛР – средние значения удельной теплоемкости, теплопроводности, температуро-проводности, термического коэффициента линейного расширения в интервале температур 323-498К.



а б

Рисунок 2. Надмолекулярная структура фенилона С-1 (а) и ОП на его основе, содержащего 15 мас.% аримида-Т (б). Увеличение х 10000.

Таблица 2

Механические свойства органопластиков на основе полиамидов

Содержание волокна мас.%	Предел текучести при сжатии, МПа	Предел текучести при разрыве, МПа	Коэффициент Пуассона	Микротвердость, МПа	Модуль упругости, МПа
Связующее фенилон С-1					
-	198	108	0,31	188	3987
5	204	109	0,32	225	4500
10	217	115	0,32	236	4771
15	223	116	0,32	315	4791
20	210	112	0,32	346	4739
Связующее полиамид-6					
-	106	97	0,045	141	733
15	127	119	0,032	166	840
30	146	139	0,026	174	950
45	156	149	0,022	176	1000

Структура органопластиков. Основным типом надмолекулярной структуры аморфных полимеров являются глобулярные образования [7]. Глобулы могут рассматриваться [8] как трехмерные образования из макромолекул или их сегментов, но с реализацией в них ближнего порядка в расположении осей цепных молекул. Как видно из рис. 2а типично глобулярная структура ароматического полиамида при армировании его волокнами аримид-Т трансформируется в фибриллярную (рис. 2б), чем в основном и объясняется рост механических характеристик.

Прочностные свойства. Как видно из табл. 2, существует оптимальное соотношение между содержанием армирующих волокон в материале и их характеристиками [9]. При увеличении относительного содержания волокна в композиции наступает повышение прочности, поскольку волокна воспринимают приложенное напряжение. Однако при снижении содержания полимерного связующего менее определенного предела, в нашем случае до 85 и 70 мас.% соответственно для органопластиков на основе фенилона и ПА-6, прочность органопластиков снижается вследствие недостаточной прочности связи волокон и нарушения условий, обеспечивающих совместную работу обоих компонентов.

Прочность армирующих волокон наиболее полно реализуется в пластике при условии некоторой оптимальной, но не максимальной прочности их сцепления со связующим. При максимально прочном сцеплении разрушение происходит в области упругих деформаций при низком напряжении [10, 11].

1. Липатов Ю.С. Физическая химия наполненных полимеров / Ю.С. Липатов.- М.: Химия, 1971.- 304 с.
2. Фомичев И.А. Получение термостойких полимерных материалов в магнитном поле / И.А.Фоми-чев, А.И.Буря, М.Г. Губенков // Электронная обработка материалов. - 1978. - №4. - С. 26-27.
3. Reglen S.,J / Appl. Polymer. Sci., 1965,v. 9,p.279-285.
4. Бикерман Я.О. Новые представления о прочности адгезионных связей полимеров / Я.О. Бикерман // Успехи химии, 1972, т.41, с.1431-1464.
5. Липатов Ю.С., Привалко В.П., Высокомолекулярные соединения, 1971, А, т.13,с.103-110.
6. Буря А.И. Исследование теплофизических свойств органопластиков на основе фенилона, армированного полиимидными волокнами/ А.И. Буря, Э.В.Ткаченко, М.В. Бурмистр, Ю.А. Яремко // Вопросы химии и химической технологии.- 2008.- №6. – С.43-46.
7. Безрук Л.И. Электронно-микроскопическое исследование поверхностей сколов и аморфных полимеров / Л.И. Безрук, Ю.С. Липатов, В.К. Иващенко [и др.].// Высокомолекулярные соединения, 1970.- А-т.12.- с.35-37.
8. Безрук Л.И. Синтез и физико - химия полимеров / Л.И. Безрук, Ю.С. Липатов. – К.:, Наукова думка, 1974.- № 13. - с.95-101.
9. Андреевская Г.Д. Высокопрочные ориентированные стеклопластики / Г.Д. Андреевская. - М.: Наука, 1966. - 370 с.
10. Кулезнев В.Н., Коллоидный журнал, 1971, т.33, с.98-105.
11. Черных З.В., Эпштейн В.Г. Коллоидный журнал, 1967, т.29, с.296-298.

КОНСТРУЮВАННЯ АМІНОФУНКЦІЙНИХ ПОЛІЕСТЕРЕТЕРІВ ЯК ПОТЕНЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ ДЛЯ БІОМЕДИЧНИХ ЗАСТОСУВАНЬ

С.М. Варваренко[1], В.Я. Самарик[1], Н.Г. Носова[1], А.С. Воронов[2], І.А. Дронь[1], Н.В. Фігурка[1], І.Т. Тарнавчик[2], В.Б. Вострес[1], С.А. Воронов[1]

[1]Національний університет „Львівська політехніка”
вул. С. Бандери, 12, 79013, Львів, Україна
nnosova@polynet.lviv.ua
[2]North Dakota State University
Dept. 2760, P.O. Box 6050, ND 58108-6050, Fargo,USA

Розроблено новий метод синтезу псевдополіамінокислот на основі природних двоосновних амінокислот - глутамінової, аспарагінової та діолів поліоксиетиленового та поліоксипропіленового ряду через реакцію Стегліха. Структура та властивості нових біодеградабельних, нетоксичних поліестерів охарактеризовані ПМР та ІЧ спектроскопією, гель-проникною хроматографією. Поліестеретери з первинними аміногрупами були синтезовані шляхом конденсації поліетердіолів і N-трет-бутилоксикарбоніл- або трифлуорацетил-захищеної глутамінової кислоти з подальшим зняттям захисту з аміногрупи.

За останні два десятиліття досягнутий значний прогрес у розвитку синтезу нових поліестерів, здатних до біодеградації. Такі полімери широко вивчаються в галузі біомедичних застосувань як матеріали для біорезорбуючих імплантатів та дисперсних систем транспорту ліків[1, 2]. Проте їх низька функціональність істотно обмежує сферу їх використання. Поліестери, що містять бокові функційні групи, є новими цікавими полімерами з точки зору регулювання їх хімічних та/або колоїдно-хімічних властивостей та можливостей ковалентного та/або іонного зв’язування фармацевтичних сполук. Біодеградація поліестерів у фізіологічному середовищі відбувається, насамперед, за рахунок гідролізу естерних зв’язків в основному ланцюзі полімеру з отриманням нетоксичних низькомолекулярних сполук [3]. Амінофункційні поліестеретери (псевдо-полі (амінокислоти)) (APEE) на основі трифункційних амінокислот, з естерним зв`язком в основному ланцюзі полімеру можуть розглядатися як потенційна альтернатива комерційно доступним на даний час біодеградуючим поліестерам для біомедичного використання [4].

У більшості випадків для синтезу поліестерів використовуються трифункційні амінокислоти, у структурі яких аміногрупа деактивована захисною групою, а дві інших функційні групи (карбоксильні, гідроксильні і т.д.) задіяні в поліконденсації. Синтез полімерів згідно традиційних поліконденсаційних процесів вимагає жорстких умов реакції, тобто високих температур і присутності каталізаторів. При цьому такі нестійкі субстрати, як α-амінокислоти, а особливо двоосновні, будуть неефективно витрачатися на численні побічні перетворення, які обмежують отримання полімеру. Одним із шляхів подолання цих обмежень є проведення низькотемпературної незворотньої гетерополіконденсації з використанням конденсуючих агентів. Серед систем активованої конденсації найбільш привабливим виявилось застосування дициклогексилкарбодііміду (DCC) за методом Стегліха, який дозволяє отримувати естери в м'яких умовах (Steglich етерифікації, див. рис. 1) [5].

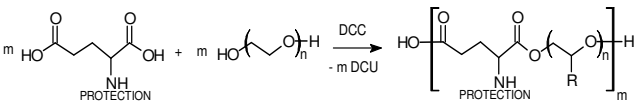


Рисунок 1. Синтез амінофункційних поліестеретерів з використанням DCC.



де Z- захисна група лабільного типу,
Q-захисна група стаціонарного типу.

Рисунок 2. Структури поліестеретерів в залежності від захисту аміногрупи.

Для синтезу поліестеретерів використовували N-захищені похідні глутамінової кислоти та поліетердіоли (поліетиленгліколь (PEG), поліпропіленгліколь(PPG) та їх суміші). Серед синтезованих поліестеретерів можна виділити 2 групи (рис.2). До першої групи відносяться полімери, синтезовані на основі трифлуороацетил- (TFA) або трет-бутил-оксикарбоніл- (Boc) захищеної глутамінової кислоти, які можуть бути модифіковані полімераналогічними перетворенями в м’яких умовах. Видалення захисних угруповань у складі поліестеретерів приводить до утворення полікатіонних амінофункційних макромолекул з реакційноздатними первинними аміногрупами.

Таблиця 1

Мономерні фрагменти, використані для синтезів АРЕЕ (N-захищені похідні глутамінової кислоти і поліетердіоли)

Захист аміногрупи амінокислоти (Фрагменти Z,Q)	Властивості фрагменту в макромолекулі	Поліетердіол (Фрагмент B)	Властивості фрагменту в макромолекулі
HCl	Гідрофільний	Діпропіленгліколь (DPG)	Гнучкий слабо ліпофільний
Ацетил (Ac)		Діетиленгліколь (DEG)	Гнучкий гідрофільний
Трифлуороацетил	Гідрофільний після вилучення захисту	PEG 300	
Трет-бутилокси-карбоніл		PEG 600	
Лаурил	Ліпофільний	PEG 1000	
Стеарил		PEG 2000	

До другої групи можна віднести амфіфільні поліестеретери, які отримані на основі N-стеарил і N-лаурилглутамінової кислоти. Завдяки наявності в молекулі гідрофільних фрагментів поліетиленгліколю та ліпофільних фрагментів N-захищеної глутамінової кислоти, такі речовини проявляють амфіфільні властивості (табл. 1).

Отримані амінофункційні поліестеретери можна розглядати як потенційні полімерні основи для створення нового покоління систем транспорту лікарських препаратів, ДНК або генів.

Структуру полімерів, отриманих за реакцією поліконденсації N-захищеної глутамінової кислоти з поліетердіолами, було підтверджено 1H-ЯМР-та ІЧ-спектроскопією, гель-проникною хроматографією та мас-спектрометрією. Типові 1H-ЯМР-спектри АРЕЕ на основі N-стеароїл-глутамінової кислоти показані на рис. 3. Присутність обох сигналів фрагментів амінокислоти та поліетердіолів, а також відсутність протонів метиленових груп в α положенні до гідроксильної групи підтверджує протікання реакції конденсації та утворення полімеру. Смуги поглинання з частотами 2974 (ν_a, CH_3), 2918 (ν_a, CH_2), 2850 (ν_s, CH_2, CH_3), 1454 (δ_s, CH_2, CH_3) 1356 (δ_s, CH_3) і 1043 см$^{-1}$ (ν, C-C) підтверджують наявність аліфатичних фрагментів у синтезованих АРЕЕ (стеарильних замісників та діпропіленгліколю) (див. рис. 4).

Формування естерного зв'язку підтверджено наявністю смуги поглинання з частотами 1736 (ν, C = O) і 1180 см$^{-1}$ (ν, O = COC). Відсутність смуг поглинання 1680-1735 і 1710-1715 см$^{-1}$ вказує на відсутність карбоксильних груп у АРЕЕ. Присутність поліоксіетиленових фрагментів в АРЕЕ підтверджується смугою поглинання з частотою 1107 см$^{-1}$ (ν, CO-C), інтенсивність якої добре корелює з довжиною поліетиленгліколю, що використовується в реакції поліконденсації.

Було виявлено, що характер захисної групи, природа діолу (молярна маса поліетиленгліколю), обраного каталізатора та умови реакції впливають на формування поліестеретерів через реакцію естерифікації Стегліха.

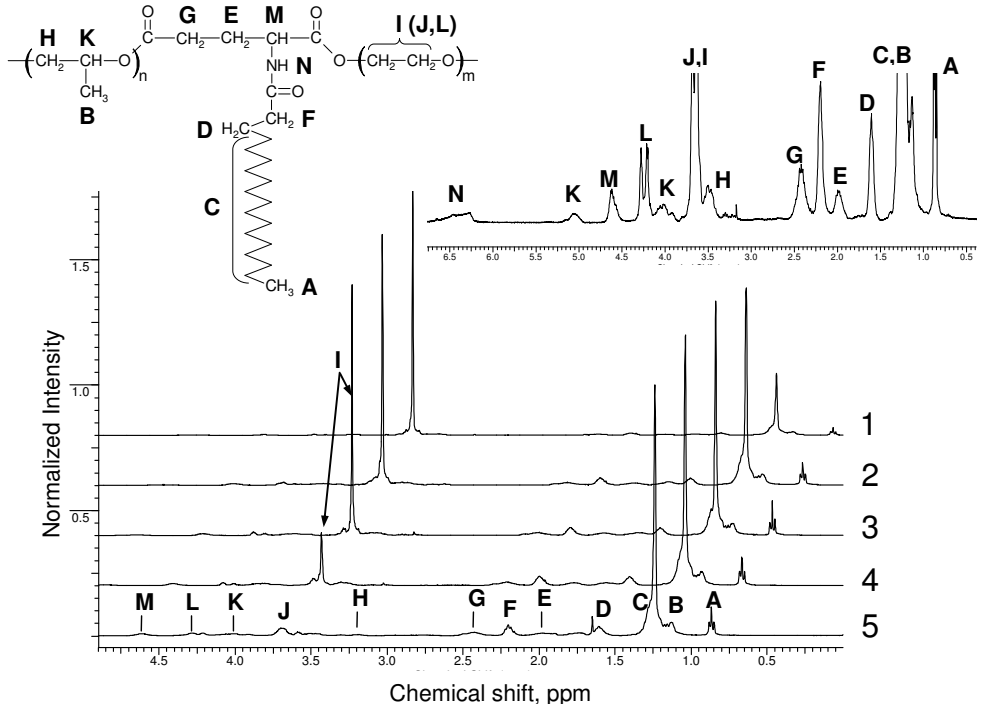


Рисунок 3. Типовий ^{1}H-ЯМР спектр поліестеретеру, синтезованого через поліестерифікацію N-стеарил глутамінової кислоти (GluSt) з сумішшю поліетердіолів (GluSt:DPG:PEG у співвідношенні 1:0.525:0.525).

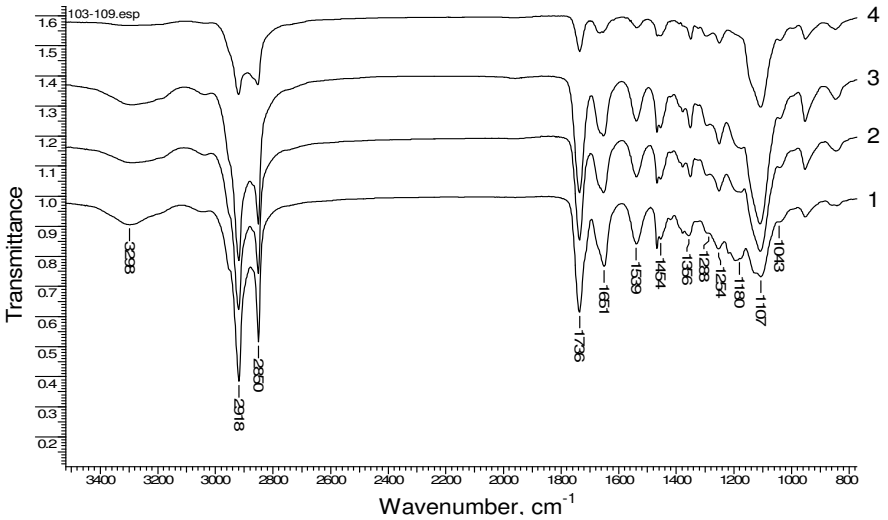


Рисунок 4. ІЧ-спектри синтезованих АРЕЕ поліконденсацією N-стеарил глутамінової кислоти (GluSt) і суміші поліолів (GluSt: DPG: PEG у співвідношенні 1:0.525:0.525). Молярна маса PEG, г/ моль: 1) 300, 2) 600, 3) 1000, 4) 2000.

Вирішальний вплив на процес поліконденсації глутамінової кислоти має природа захисної групи. Використання гідрохлориду в якості захисної функції аміногрупи не забезпечує достатній її захист при активації DCC. Було встановлено, що кількість утворених пептидних зв'язків у продукті реакції може досягати 30% при реакції гідрохлориду глутамінової кислоти з DEG і використанням DCC як активатора. На відміну від сольового захисту, використання глутамінової кислоти з аміногрупою, захищеною Ac, TFA і Boc групами, забезпечує утворення тільки естерного зв'язку в основному ланцюзі АРЕЕ. Однак ступінь поліконденсації в цьому випадку не перевищує 8-10. Разом з тим, використання об'ємних ліпофільних стеарильного чи лаурильного захистів (GluSt, GluL) в поліестерифікації за реакцією Стегліха приводить до зростання ступеня поліконденсації утворених поліестерів до 30 і більше. При поліконденсації захищеної глутамінової кислоти з сумішшю поліетердіолів (GluSt: DPG: PEG як 1:0.525:0.525) отримуються статистичні кополімери, що містять ланки обидвох діолів. При цьому встановлена залежність вмісту фрагментів PEG у АРЕЕ в залежності від молекулярної маси PEG (рис. 5). Використання діолів різної молекулярної маси при одночасному їх завантаженні виявляє їх неоднакову здатність входити в макромолекулярний ланцюг, що приводить до неоднорідності полімеру. Можливе утворення нерегулярних структур типу B-[ABABA**B**$_1$ABA]-B. Як видно з діаграми, зі збільшенням молекулярної маси PEG його входження в склад кополімеру зменшується. Симбатно зменшується і ступінь поліконденсації отриманих кополіестеретерів. Для прикладу ступінь поліконденсації АРЕЕ на основі PEG2000 і PEG 300 були визначені як 5 і 16 відповідно. Отримання поліестеретерів регулярної будови при входженні двох різних діолів було забезпечене попереднім отриманням естеру поліетердіолу та амінокислоти типу ABA, який пізніше кополіконденсували за реакцією Стегліха з поліетердіолом іншої молекулярної маси або природи з отриманням поліестеретерів типу BA-[BA**B**$_1$ABA**B**$_1$]$_n$.

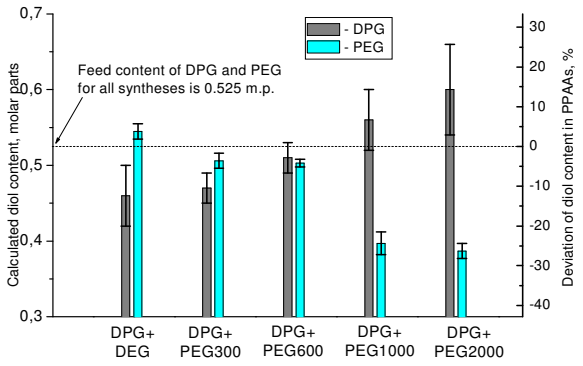


Рисунок 5. Зміна вмісту PEG в АРЕЕ залежно від молярної маси PEG. АРЕЕ синтезовані шляхом кополіконденсації GluSt та суміші поліетердіолів (GluSt: DPG: PEG у співвідношенні 1:0.525:0.525).

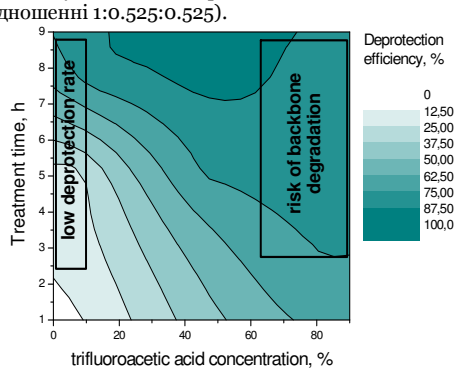


Рисунок 6. Оптимальні умови для видалення Boc-захисту з АРЕЕ при використанні трифлуороцтової кислоти.

В реакції Стегліха нуклеофільна добавка – 4-диметил-амінопіридин (DMAP) дозволяє збільшити виходи реакції активованої естерифікації, що є особливо важливим при поліестерифікації, коли необхідно зберегти задані співвідношення реагентів для отримання полімерів. Використання менш активного активатора 1-гідрокси-бензо-тріазолу, похідні якого не схильні до втрати реакційної здатності за рахунок перегрупування, подовжує час реакції або вимагає жорсткіших умов для отримання поліестерів.

При видаленні захисних груп Boc- і TFA (табл. 2) в АРЕЕ показано, що є умови, при яких залишаються збереженими естерні зв'язки головного ланцюга полімеру (рис. 6). Співвідношення захищених та аміногруп з видаленим захистом визначали зворотнім потенціометричним титруванням та 1Н-ЯМР-спектроскопією.

Таблиця 2

Оптимальні умови для видалення захисту N-захисної групи АРЕЕ

Захисна група	Оптимальні умови знімання
Boc	25% трифлуороцтової к-ти в CH_2Cl_2 20 год при Т=20С; або 2.5 N HCl в CH_2Cl_2/діоксан 40 год при 30°С
TFA	H_2 (HCl+Zn) у воді 3 год при 30°С

В отриманому поліестері присутня вільна аміногрупа у кожній повторювальній ланці. Це дозволяє розраховувати на легке приєднання зшивачів, молекул ліків або різних інших бічних груп у головному полімерному ланцюзі. Поліестери з великими алкільними замісниками в якості захисту аміногрупи глутамінової кислоти за своєю будовою є амфіфільними сполуками. Застосування м'яких умов реакції поліестерифікації Стегліха дозволяє конструювати змішані поліестери, у тому числі регулярної будови. Можна очікувати, що такі амінофункційні поліестеретери можуть знайти застосування як біодеградуючі "біоматеріали".

Отже за результатами досліджень: -показано, що за реакцією естерифікації Стегліха можливо легко отримувати амфіфільні амінофункційні поліестеретери (псевдо-полі (амінокислоти) на основі N-захищених дикарбонових амінокислот і поліетердіолів; - отримано ряд поліестеретерів різної структури при використанні полі(етиленгліколів), полі(пропіленгліколів) та N-захищеної глутамінової кислоти; - поліестеретери з первинними аміногрупами були синтезовані шляхом конденсації поліетердіолів і N-трет-бутилоксикарбоніл- або трифлуорацетил-захищеної глутамінової кислоти з подальшим видаленням захисту з аміногрупи.

1. Vert, M.; Schwach, G.; Engel, R.; Coudane, J. J Control Release 1998, 53, 82-95.
2. Nair, L.S.; Laurencin, C.T. Adv. Biochem. Eng. Biotechnol. 2006, 102, 47-90.
3. Pamula, E. et al. Acta Physica Polonica A 2006, 110, 631-640.
4. Kohn, J.; Langer, R. J. Am. Chem. Soc. 1987, 109, 817–820.
5. Neises, B.; Steglich, W. Angew. Chem., Int. Ed. 1978, 17, 522-524.

ПОЛІМЕРИЗАЦІЙНА ЗДАТНІСТЬ БІФУНКЦІОНАЛЬНОГО МОНОМЕРУ 4-(МЕТАКРИЛОЇЛ-АМІНО)-ФЕНІЛ-4-[3-(МЕТАКРИЛОЇЛОКСИ)ПРОПОКСИ] БЕНЗОАТУ

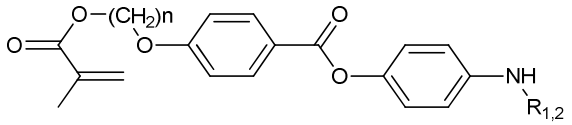
Л.О. Вретік, О.А. Ніколаєва, Г.Ю. Лохмитко, В.В. Загній, В.Г. Сиромятніков

Київський національний університет імені Тараса Шевченка
кафедра хімії високомолекулярних сполук, хімічний факультет
вул.Володимирська 60, 01033, Київ, Україна
vretik@list.ru

*Синтезовано біфункціональний мономер 4-метакриламідофеніл 4-(3-(метакрилоілоксі)пропоксі)-бензоат **1** та його модельні монофункціональні аналоги. Порівняння сумарних констант полімеризації модельних мономерів – N-феніл-метакриламіду та алкілметакрилату показує, що вони відрізняються на порядок. Біфункціональний мономер **1** на початковій стадії полімеризується з сумарною константою полімеризації близькою до модельного аналогу з алкілметакрилатним подвійним зв`язком; внаслідок більшої активності метакрилатного подвійного зв'язку на ранніх стадіях полімеризаційного процесу (при конверсії ~27 мас.%) утворює лінійний розчинний полімер, функціоналізований метакриламідними групами.*

Розроблені нові полімерні матеріали, тонкі плівки яких після опромінення лінійнополяризованим світлом виявляють здатність до орієнтації рідких кристалів (РК) [1]. Запропоновані нами матеріали містять арилестерні фотоактивні фрагменти, здатні до перегрупування Фріса, та бічні метакриламідні групи, які можуть піддаватися реакції фотозшивання. В раніше проведених дослідженнях було показано, що такі біфункціональні мономери, як метакриламід-арил-метакрилати певною мірою здатні до селективної полімеризації за участю більш активного метакрилатного зв'язку [2-6]. Утворені полімери є органорозчинними, незшитими сполуками, що проявляють здатність до фотоорієнтації рідких кристалів. На даний час залишається відкритим питання впливу наявності та довжини аліфатичного спейсера на здатність до селективної полімеризації таких біфункціональних мономерів.

Тому метою роботи було синтезувати серію мономерів, в яких ароматичний фрагмент близький за будовою до ароматичного фрагменту реактивних мезогенів та вар'юється довжина аліфатичного спейсера загальної структурної формули:



де n= 2,3; R_1= ацетил; R_2= метакрил.

На першому етапі досліджень нами було синтезовано біфункціональних мономер 4-метакриламідофеніл 4-(3-(метакрилоілоксі)-пропоксі)бензоату **1** та його модельні монофункціональні аналоги **2** та **3** (рис.1).

Для порівняння реакційної здатності подвійних зв'язків мономеру **1** нами було досліджено кінетику його радикальної термоініційованої гомополімеризації та модельних сполук **2** (для моніторингу полімеризації по метакрилатному подвійному зв'язку) та **3** (для моніторингу реакції полімеризації по метакриламідному подвійному зв'язку) дилатометричним методом у розчинах ДМФА при температурі 80 °С та у присутності 1 мас.% АІБН від маси мономеру.

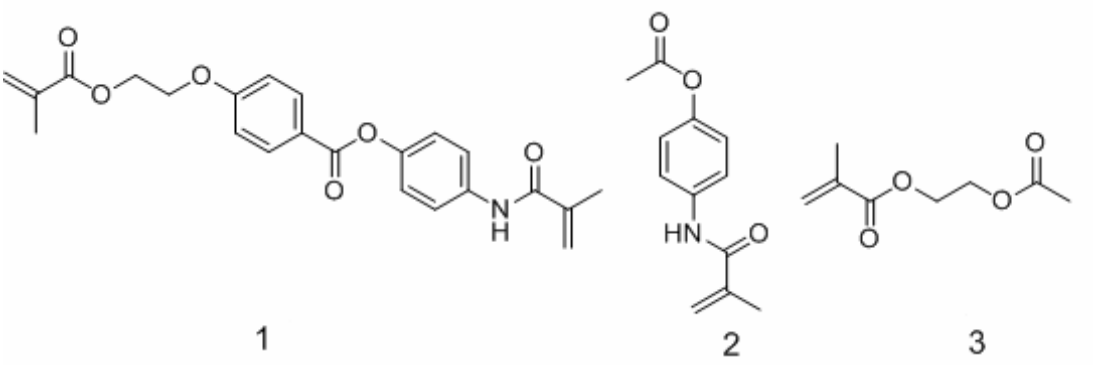


Рисунок 1. Синтезований біфункціональний мономер 4-метакриламідофеніл 4-(3-(метакрилоілоксі)-пропоксі)бензоату **1** та його модельні монофункціональні аналоги **2** та **3**.

Таблиця 1

Кінетичні параметри термоініційованої полімеризації мономерів 1-3

Шифр сполуки	Молекулярна маса мономера	Приведена швидкість полімеризації $V_{пр}$, $с^{-1}$	Сумарна константа полімеризації $К_с$, $л^{0,5}/моль^{0,5}\times с^{-1}$
1	426	0.022×10^{-5}	4.73×10^{-3}
2	172	0.057×10^{-5}	3.66×10^{-3}
3	219	0.0007×10^{-5}	0.18×10^{-3}

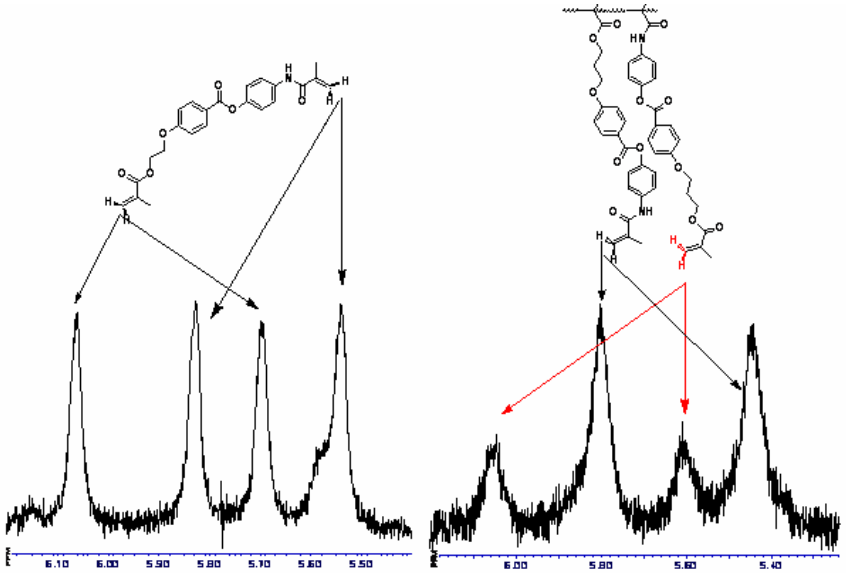


Рисунок 2. Фрагмент ^{1}H ЯМР спектру гомополімеру Полі-**1**. Конверсія мономеру **1** становить ~27 мас. %, час полімеризації 42 хв.

За стаціонарними ділянками одержаних кінетичних кривих нами розраховані такі параметри полімеризації як швидкість полімеризації (V_p), приведена швидкість полімеризації ($V_{пр}$) та сумарна константа полімеризації ($К_с$). Результати розрахунків наведено в таблиці 1.

Порівняння сумарних констант полімеризації модельних мономерів - метакриламіду (сполука **3**) та метакрилату (сполука **2**) показує, що вони відрізняються на порядок. Біфункціональний мономер **1** на початковій стадії полімеризується з сумарною константою полімеризації близькою до модельного аналогу з алкілметакрилатним подвійним зв`язком, що може свідчити про те, що полімеризація переважно іде по метакрилатній групі, а не по метакриламідній. Мономер **1** внаслідок більшої активності метакрилатного подвійного зв'язку на ранніх стадіях полімеризаційного процесу (при конверсії ~27 мас.%) утворює лінійний розчинний полімер.

На рисунку 2 подано порівняння фрагментів ПМР-спектрів вихідного біфункціонального мономеру та полімеру, виділеного після полімеризації в дилатометрі, який підтверджує наше припущення.

Порівнюючи інтегральні інтенсивності сигналів *транс*-протонів (по відношенню до феніленвмісного замісника) CH_2= групи метакриламідного фрагменту (δ = 5.44 м.ч.) та відповідних протонів у складі метакрилатного фрагменту (δ = 5.61 м.ч.) або сигналів *цис*-протонів метакриламідного фрагменту (δ = 5.80 м.ч.) та відповідних протонів у складі метакрилатного фрагменту (δ = 6.05 м.ч.) можна зробити висновок, що в зразку Полі-**1** вільних подвійних зв'язків метакриламідної групи в полімері майже у ~2.5 рази більше, ніж метакрилатних. Отже, на початковій стадії полімеризації відбувалась переважно за рахунок метакрилатних ($CH_2=C(CH_3)CO-O$) функціональних груп.

1. Syromyatnikov, V., Vretik, L., Yaroshchuk, O., Zakrevskyy, Yu., Kim,T. M., Jo, J. H., Kim, J. Y., and Kim, S. H. 2001, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 368, 543.
2. L.Vretik, V.Syromyatnikov, V.Zagniy, L.Paskal, O.Yaroshchuk, L.Dolgov, V.Kyrychenko, C.-D. Lee. // Mol.Cryst.Liq.Cryst.,-2007.-Vol.479.-P.121.
3. Vretik L., Paskal L., Syromyatnikov V., Zagniy V., Savchuk O., Dolgov L., Yaroshchuk O., C.-D.Lee. // Mol.Cryst.Liq.Cryst.,-2007.- V.468, P.173.
4. V. Kyrychenko, G. Smolyakov, V. Zagniy, L. Vretik, L. Paskal, V. Syromyatnikov, and O. Yaroshchuk. // Mol. Cryst. Liq. Cryst.-2008.-V. 496, P. 278.
5. L.O.Vretik, V.G.Syromyatnikov, V.V.Zagniy, E.A.Savchuk, O.V.Yaroshcuk //Mol.Cryst.Lic.Cryst. – 2008.- V.486.- P.57.
6. New strategy in development of liquid crystal photoaligning materials with reactive C=C bonds" // In book "Liquid Crystalline Organic Compounds and Polymers as Materials of the XXI Century: From Synthesis to Applications"Vretik, L., Yaroshchuk, O., Zagniy, V., Kyrychenko, V. and Syromyatnikov, V., Editor:Agnieszka Iwan, Transworld Research Network, T.C. 37/661 (2), Fort P.O., Trivandrum-695 023 Kerala, India, ISBN: 978-81-7895-523-0.-2011.-153-190 pp.

ОДЕРЖАННЯ ВОДОРОЗЧИННИХ ПОЛІКАРБОКСИЛАТІВ, ЯК ПЛАСТИФІКАТОРІВ БЕТОНУ ТА ДЛЯ АНТИКОРОЗІЙНИХ ПОКРИТЬ

А.І. Гладій, Ф.І. Цюпко, Й.Й. Ятчишин, М.М. Ларук

Національний університет «Львівська політехніка»
вул. С. Бандери, 12, 79013, Львів, Україна
gladiiandrii@gmail.com

Синтезовані нові (мет)акрилові мономери шляхом взаємодії гідроксіполіоксіалкілен-(мет)акрилатів з фталевим ангідридом, які можуть застосовуватись для одержування водорозчинних полікарбоксилатів. Розроблені методики одержання водорозчинних полікарбоксилатних пластифікаторів для бетону та полімерних інгібіторів корозії.

Водорозчинні полікарбоксилати застосовують в будівельній галузі як суперпластифікатори для цементних сумішей, а також, як антикорозійний компонент теплоносіїв в системах нагрівання та охолодження.

Нами розроблені методики синтезу полікарбоксилатних пластифікаторів для бетону (Рис. 1.), які дозволяють одержувати їх з доступної сировини та без використання органічних розчинників шляхом полімеризації відповідних акрилатних комономерів у водному середовищі в атмосфері азоту при температурі 80-95°С. Як ініціатор полімеризації використовували персульфат амонію, а як засіб передачі ланцюга і регулювання молекулярної маси - меркаптопропіонову кислоту. Отримані 25-30% водні дисперсії полікарбоксилатів частково нейтралізували до pH=6±1, що досягали додаванням розчину лугу в кількості 50±25% мольних від вмісту карбоксильних груп в полімері.

Випробування отриманих водорозчинних полікарбоксилатів в бетонних сумішах за величиною осідання конуса показали їх високу пластифікуючу здатність, яка є на рівні кращих закордонних зразків. Одночасно вони проявили здатність утворювати захисну плівку на поверхні металу, яка володіє антикорозійними властивостями.

Для підсилення антикорозійних властивостей полікарбоксилатів нами синтезовані нові (мет)акрилатні мономери (Рис.2.), що містять карбоксильні групи зв'язані з ароматичним ядром.

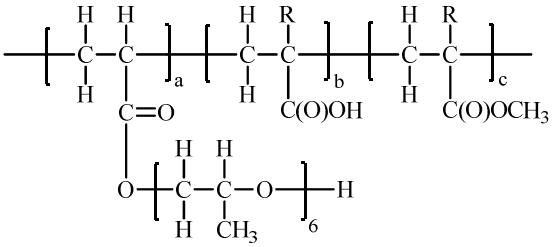


Рисунок 1. Полікарбоксилатні пластифікатори для бетону, де R – CH_3 або H; a, b і c = 15 – 70 % мол.; n = 50 - 100.

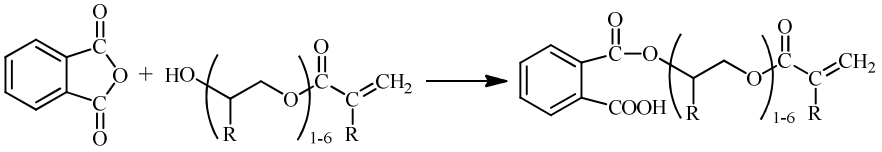


Рисунок 2. Схема реакцій одержання (мет)акрилоіл(поліоксіалкілен)фталатів, де R – CH_3 або H.

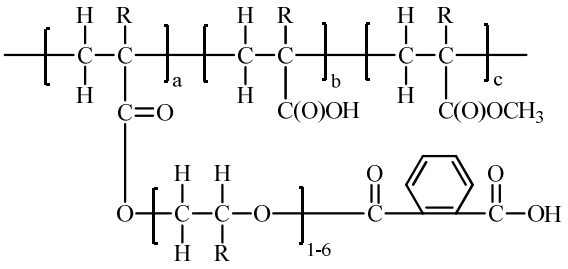


Рисунок 3. Полікарбоксилатні інгібітори корозії, де R – CH_3 або H; a, b і c = 5 – 70 % мол.; n = 50 - 100.

Досліджена швидкість протікання реакцій одержання (мет)акрилоіл(поліоксіалкілен)-фталатів при температурах 90-140°С, розроблені методики очистки та аналітичного контролю процесу синтезу мономерів.

Кополімеризацію синтезованих мономерів з (мет)акриловими кислотами та їх метиловими естерами проводили у водному середовищі аналогічно, як при одержанні полікарбоксилатних пластифікаторів, а часткову нейтралізацію карбоксильних груп в полімері здійснювали тетраетиленпентааміном або гексаметилендиаміном. В результаті отримані 25-30% водні дисперсії полікарбоксилатних інгібіторів корозії (Рис.3.), захисну дію яких випробовували в атмосфері парів кислот та у середовищі водних розчинів солей та кислот.

Встановлено, що водорозчинні полікарбоксилати, які містять в макромолекулі аліфатичні та ароматичні карбоксильні групи можуть застосовуватись, як полімерні інгібітори корозії для захисту чорних металів і як компоненти водних теплоносіїв і антифризів.

КОЛОЇДНО-ХІМІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ УРЕТАНВМІСНИХ ОЛІГОМЕРІВ НА ОСНОВІ β-ЦИКЛОДЕКСТРИНУ

Г.Є. Глієва, С.І. Сінельніков, С.В. Рябов, О.А. Опанасенко

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
02160, Київ-160, Харківське шосе, 48

Методом Вільгельмі досліджено поверхнево-активні властивості β-циклодектрину та його похідних, модифікованих уретановими форполімерами. Встановлено, що колоїдно-хімічні характеристики досліджених сполук визначаються співвідношенням β-ЦД: уретановий форполімер і є схожими на класичні ПАР, однак деякі ЦД-вмісні зразки мають поверхневу активність вищу на 1–2 порядки, порівняно з класичними ПАР.

Широкий спектр завдань, які можна вирішити введенням поверхнево-активних речовин (ПАР) до складу різноманітних матеріалів, визначає актуальність численних напрямів створення нових ефективних типів цих сполук. На сьогодні особливого значення набувають полімерні матеріали, композити, отримані з природновідновлюваної сировини (з використанням принципів «зеленої хімії»). Такі полімери мають унікальні властивості – високу біосумісність, біодеградабельність, нешкідливість для організму, що забезпечує використання їх як систем із контрольованим виходом ліків, компонентів каталізаторів, сорбентів для видалення токсикантів з води, тощо. Для ефективного практичного використання синтезованих продуктів необхідно ретельно досліджувати, в тому числі, і їх поверхнево-активні властивості.

Одним із традиційних методів вивчення поверхнево-активних властивостей різних сполук є метод вимірювання концентраційної залежності поверхневого натягу водних розчинів – метод Вільгельмі [1] з видозмінами, описаними в роботі [2]. Об'єктами дослідження були: вихідний циклодекстрин (β-ЦД) і модифіковані уретановими форполімерами (ІФП на основі ПЕГ 4000 та 2,4-ТДІ) сполуки на його основі. Поверхневий натяг визначали за температури 20 °С. При вимірюваннях користувалися тонкою платиновою пластиною і тефлоновим стаканчиком. Розчини готували в бідистильованій воді, поверхневий натяг якої перевіряли за довідниковими даними (72,75 мН/м) [3]. Необхідні концентрації сполук для дослідження готували способом послідовного розведення. Величину поверхневого натягу розчинів отримували, обчислюючи середнє значення 4–5 замірів. Похибка замірів становить 0,1 мН/м для рівня довірчої ймовірності 0,95.

Колоїдно-хімічні характеристики вихідних і модифікованих циклодекстринів наведено в таблиці, ізотерми поверхневого натягу – на рисунку.

Таблиця

Колоїдно-хімічні характеристики вихідних і модифікованих циклодекстринів

№ п/п	Сполука, мольне співвідношення	Мол.маса (ММ)	К, Нм²/кмоль	σ мін, мН/м	Г*10¹¹, моль/см²	С, моль/л	S*10¹⁴, см²
1	β-ЦД	1135	6,43	62,59	9,56	$4{,}4*10^{-2}$	1,74
2	β-ЦД:ІФП, 2:1	6335	4,3	57,46	2,12	$6{,}69*10^{-3}$	7,84
3	β-ЦД:ІФП, 1:1	7470	25,3	52,33	2,12	$7{,}89*10^{-3}$	7,84
4	β-ЦД:ІФП, 1:4	21935	25	57,46	2,12	$1{,}37*10^{-3}$	7,84
5	β-ЦД:ІФП, 1:6	32335	73,7	56,43	1,06	$3{,}09*10^{-4}$	0,16

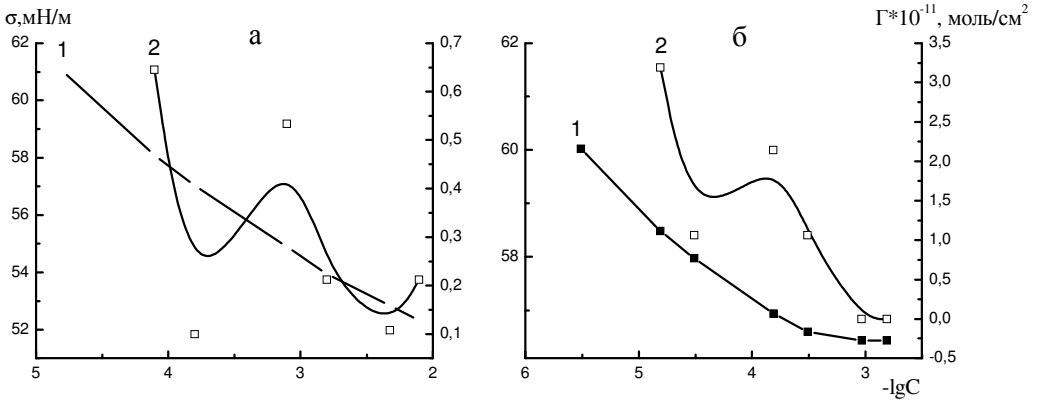


Рисунок. Ізотерми поверхневого натягу (1) і ізотерми адсорбції (2). (а) – β-ЦД –ІФП 1:1; (б) – β-ЦД – ІФП 1:6.

Як видно з даних таблиці, модифіковані уретановими форполімерами зразки циклодекстрину відрізняються хімічним складом, а саме мольним співвідношенням ІФП до циклодекстрину, яке змінювали в межах від 1 до 6. Порівняно з вихідним β-циклодекстрином модифікація ІФП спричиняє зменшення мінімального поверхневого натягу їх 1 % водних розчинів з 62,59 мН/м до 52,33 мН/м.

Зміна співвідношення гнучких блоків ПЕГу до циклодекстринової складової не призводить до значних змін поверхневої активності. Величина граничної поверхневої активності для даного ряду олігомерів лежить у межах 4–73 Нм²/кмоль. За цією характеристикою синтезовані олігоуретанциклодекстрини можна порівняти з класичними ПАР. Зі збільшенням концентрації гнучких фрагментів і, відповідно, молекулярної маси значення К збільшується на порядок з 4 до 7,3*10 Нм²/кмоль.

Величини Гм перебувають у межах аналогічних величин для ПАР традиційної будови. Значення об'ємної концентрації, за якої досягається Гм для синтезованих олігомерів і полімерів, таке саме, як і для класичних ПАР.

Площа S, що припадає на одну адсорбовану молекулу в адсорбційному насиченому шарі, становить 7,7 см²/моль. Для полімеру, отриманого при співвідношенні β-ЦД і уретанового форполімеру 1:6, площа дорівнює 0,16 см²/моль, що становить 1/40 відповідної величини для олігомерів і полімерів при інших співвідношеннях; це свідчить про наявність складчастої конформації макроланцюгів і відповідне розміщення їх на границі розділу вода – повітря.

Аналіз ізотерм поверхневого натягу показав, що для модифікованого циклодекстрину при мольному співвідношенні компонентів β-ЦД : ІФП 1:1 і 1:6 криві аналогічні класичним ПАР, натомість інші олігомери схожі за характеристиками на вихідний β-ЦД.

1. Поверхностные явления и поверхностно-активные вещества / Под ред. А.А. Абрамзона, Е. Д. Щукина. – Л.: Химия, 1984. – 392 с.
2. Простой метод определения поверхностного натяжения и краевых углов смачивания жидкостей / А.Е. Файнерман, Ю.С. Липатов, В.М. Кулик и др. // Коллоидный журнал / 1970. – Т.32. – с. 620-623.
3. Краткий справочник по химии/ Под ред. О.Д. Куриленко. – Киев: Наукова думка, 1965. – 835 с.

ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МОДИФИКАТОРЫ АЛКИДНЫХ И МЕЛАМИНОАЛКИДНЫХ СМОЛ

А.И. Глоба, Э.Т. Крутько, Н.Р. Прокопчук

Белорусский государственный технологический университет
ул. Сурганова, 13-а, 220050, Минск, Беларусь
orion-2308@yandex.ru

Исследованы растворимые имидосодержащие олигомеры в качестве модификаторов алкидной и меламиноалкидной смол. Установлено, что введение данных модификаторов позволяет повысить адгезию модифицированных покрытий к металлическим поверхностям, увеличить их твердость, ударную прочность, а также коррозионную стойкость, т.е. улучшить эксплуатационные свойства покрытий.

Появление новых технологий в промышленности, строительстве и формирование современных эстетических вкусов у потребителя предъявляют все более жесткие требования к лакокрасочным материалам и покрытиям на их основе.

Изменить свойства покрытий в значительной степени можно химической модификацией пленкообразующего вещества. В некоторых случаях применение модификаторов является единственным путем достижения требуемых свойств: повышения эластичности, твердости, адгезионной прочности, термической и химической стойкости, долговечности покрытий. Кроме того, модифицирующие добавки, вводимые в лаковые составы, позволяют не только улучшить технологические, защитно-декоративные свойства покрытий, расширить ассортимент выпускаемой продукции, но и в некоторых случаях снизить ее себестоимость.

Однако, соединения, использующиеся в настоящее время в качестве модификаторов при получении лакокрасочных материалов на основе алкидных смол (высшие жирные кислоты растительных масел, растительные масла, производные канифоли и др.), не позволяют значительно повысить защитные и эксплуатационные свойства покрытия [1–2].

В связи с этим разработка рецептур лаковых композиций на основе промышленно производимых алкидных и меламиноалкидных пленкообразующих с использованием новых модифицирующих веществ и исследование свойств покрытий являются перспективным направлением в области создания новых лакокрасочных материалов.

Целью данной работы является получение новых составов лакокрасочных материалов с улучшенными физико-механическими свойствами на основе алкидных и меламиноалкидных смол путем использования в качестве модифицирующих добавок имидосодержащих реакционноспособных олигомерных соединений.

В качестве объектов исследования использовали промышленно производимый алкидный лак ГФ-01 (ОАО «Лакокраска», г. Лида, ТУ 6-10612-76) и меламиноалкидный лак марки МЛ-0136 (ОАО «Лакокраска», г. Лида, ТУ 6-10-1392-78). В качестве модифицирующих компонентов использовали растворимые в полярных апротонных растворителях олигомерные имидосодержащие соединения – олигомалеимидогидроксифенилен (ОМИГФ), олигоимид на основе бензальазина и м-фенилен-бис-малеинимида (ОИ), полималеимидамин (ПМИА). Для сравнения использовали низкомолекулярное соединение – *п*-аминофенол (*п*-АФ), которое имеет схожее химическое строение с ОМИГФ и используется в качестве исходного сырья при синтезе ОМИГФ [3 – 6].

Выбор указанных соединений в качестве модификаторов обусловлен их химическим строением: наличием в их структуре реакционноспособных NH_2–, ОН–, малеинимидных концевых и боковых групп, а также объемной структурой макромолекул. Рассчитанные значения параметра растворимости Гильдебранда для алкидной, меламиноформальдегидной смол и имидосодержащих олигомеров свидетельствуют о термодинамической совместимости этих соединений, что впоследствии было подтверждено экспериментально – композиции не расслаиваются при хранении в течении длительного времени, не теряют текучесть и хорошо формуются в пленочные покрытия [7, 8].

Пленкообразующие композиции получали путем введения расчетных количеств модификаторов в виде 10 %-ных растворов в диметилформамиде в алкидный и меламиноалкидный лак и перемешивания композиций до полной их гомогенизации. Из полученных композиций готовили образцы покрытий толщиной 25–35 мкм.

Твердость покрытий, нанесенных на стеклянную пластину, определяли с помощью маятникового прибора ТМЛ по ГОСТ 5233.

Определение эластичности пленок при изгибе производили по ГОСТ 6806-73, ISO 1519. Образцы для испытаний представляли собой лаковые покрытия, нанесенные на пластинки прямоугольной формы длиной 100 мм и шириной 20–30 мм, изготовленные из черной полированной жести. Определение прочности пленок при ударе осуществляли с помощью прибора «Удар-Тестер» У-1А в соответствии с ГОСТ 4765-73. Адгезию покрытий оценивали методом решетчатого надреза по шестибалльной шкале в соответствии с ИСО 2409. Определение стойкости к статическому воздействию воды образцов покрытий осуществляли по ГОСТ 9.403-80. Для этого лаковые композиции наносили на обе стороны пластины из листовой стали марки 08кп размером 70×150 мм и толщиной 0,5–1,0 мм. Торцевые поверхности и края пластин дополнительно защищали коррозионностойким материалом, устойчивым к воздействию воды. Испытания проводили при (20±2)°С до появления на покрытии первых дефектов в виде пузырей, отслаиваний полимерного покрытия, коррозии металлической поверхности. Характер и глубину протекания химических реакций отверждения покрытий изучали по изменению их относительной твердости, содержанию золь-гель фракции, водопоглощению и с помощью ИК спектроскопии. Образцы для регистрации ИК спектров готовили по стандартной методике прессованием с бромистым калием. Спектры снимали на ИК Фурье-спектрометре Nicolet 7101. Исследование структуры поверхности пленок проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-5610V. Исследование термических характеристик полученных образцов пленок проводили с использованием термоаналитической системы TGA/DSCI «Metter Toledo» (Швейцария) в температурном интервале 25–500°С при скорости линейного повышения температуры 5°С/мин.

Отвержденные имидосодержащие алкидные и меламиналкидные покрытия были исследованы на твердость, прочность при ударе, адгезию к подложке и эластичность при изгибе. Установлено, что твердость образцов покрытий из алкидного и меламиноалкидного лака, модифицированного всеми предложенными модификаторами, существенно выше по сравнению с покрытиями из немодифицированных лаков. При этом максимальная твердость достигается при использовании *n*-АФ, что является очевидным, т.к. это соединение имеет наибольшее количество реакционноспособных функциональных групп. Твердость образцов, модифицированных ОМИГФ выше образцов, модифицированных ОИ и ПМИА. Введение 0,5 мас.% ОМИГФ увеличивает твердость покрытий более чем в 2 раза, дальнейшее увеличение содержания модификатора до 1,0 мас.% мало влияет на увеличение данной характеристики. Исследования показали, что при введении ОИ в качестве модификатора увеличение твердости происходит в меньшей степени и требуется большее количество ОИ. Прочность при ударе и эластичность при изгибе с введением олигоимидов также возрастает, причем, практически одинаково при ведении одинаковых количеств добавок, что связано с объемной пространственной структурой модификаторов. Введение имидосодержащих модификаторов практически во всех случаях обеспечивает достижение максимального балла по адгезии (0 баллов).

Изучение зависимости величины твердости покрытий, сформованных из немодифицированных лаков и из модифицированных композиций от времени их отверждения при температуре 130°С показало, что наибольшая скорость отверждения покрытий достигается в первые 30 мин. Отверждение покрытий при этом практически заканчивается за 120 мин. Твердость покрытий у модифицированных образцов, при одинаковом времени отверждения, существенно выше по сравнению с немодифицированным как для алкидного, так и для меламиноалкидного пленкообразователя. При этом скорость отверждения немодифицированных лаков (МЛ-0136 и ГФ-01) ниже, чем у образцов, модифицированных синтезированными олигомерами. Относительная твердость покрытий возрастает в ряду композиций: лак < лак+ПМИА < лак+ОИ < лак+ОМИГФ < лак+*n*-АФ. Увеличение твердости покрытий при введении в алкидный и меламиноалкидный лак имидосодержащих олигомерных модификаторов объясняется тем, что непредельная связь в малеинимидных группах модификаторов, являясь электронодефицитной, благодаря соседству с карбонильными группами может легко раскрываться при повышенной температуре, взаимодействуя с функциональными группами пленкообразователей с образованием пространственной полимерной структуры [9, 10].

Это предположение подтверждается также результатами спектрального анализа. В ИК спектрах имеются полосы поглощения, характерные для С=О группы (1728 $см^{-1}$), валентных колебаний –С–О– связей сложноэфирных групп (1260 $см^{-1}$), валентных колебаний простых эфирных связей –С–О–С– (1074, 1126 $см^{-1}$), которые образуются при взаимодействии модификаторов с основными пленкообразователями с формированием пространственного полимера.

Одной из важнейших структурных характеристик трехмерных полимеров является частота узлов полимерной сетки, величину

которой экспериментально можно оценить по водопоглощению и содержанию золь-гель фракции. При разработке антикоррозионных лакокрасочных материалов этот параметр приобретает особое значение, т.к. непосредственно влияет на защитные свойства покрытий. Проведенные исследования по оценке содержания гель-фракции в отвержденных образцах, содержащих модификаторы, выявили, что с введением модификаторов содержание гель-фракции увеличивается по сравнению с контрольным образцом при одновременном увеличении водопоглощения. Данные результаты свидетельствуют о том, что вводимые модификаторы увеличивают плотность полимерной сетки.

Исследования полученных композиций на водостойкость показали, что ОМИГФ по сравнению с другими изученными модификаторами обладает наилучшим ингибирующим действием на процесс подпленочной коррозии в композициях на основе алкидной и меламиноалкидной смол. Это было также подтверждено при изучении структуры покрытий с помощью электронного микроскопа. Снимки покрытий, снятые со стороны металлической подложки после выдержки образцов в водной среде при 20^{o}C в течение 20 суток показали, что поверхность модифицированной ОМИГФ пленки является более ровной и гладкой по сравнению с покрытиями из немодифицированного меламиноалкидного лака. На микрофотографиях, снятых с внутренней поверхности пленок, четко видны кристаллы неорганической природы, вросшие в поверхность полимерного слоя, которые, по всей видимости, являются продукты коррозии металла. При этом размер кристаллов достигает 6–9 мкм. В случае же нанесения немодифицированного меламиналкидного покрытия непосредственно на металлическую пластину кристаллы имеют другую форму и они плотно покрывают поверхность пленки. При этом увеличивается и средний размер кристаллов, достигая 15–20 мкм при одинаковом времени воздействия водной среды на образцы.

Установлено, что введение предложенных имидосодержащих модификаторов в алкидную и меламиноалкидную смолы приводит к увеличению термической стабильности композиций, которую оценивали по температуре пяти-, десяти-, двадцати- и пятидесяти-процентной потере массы, а также по средней температуре начала деструкции макромолекул полимера и энергии активации термоокислительной деструкции.

Таким образом, использование в качестве модификаторов алкидных смол имидосодержащих олигомеров улучшает физико-механические свойства формируемых покрытий, что определяет перспективы их применения для получения алкидных эмалей и грунтовок с высокими защитными и эксплуатационными показателями.

1. Прокопчук Н.Р., Крутько Э.Т., Глоба А.И. Химическая модификация пленкообразующих веществ. Минск: БГТУ, 2012. 381 с.
2. Кочнев М.А., Галибеев С.С. Модификация полимеров. Казань: Казанский государственный технологический университет, 2008. 533 с.
3. Вассерман А. Реакция Дильса-Альдера. М.: Наука, 1968. – 460 с.
4. Паушкин Я.М. // Доклады АН БССР. 1974. Т. 18. № 6. С. 530–533.
5. Воложин А.И. // Весці АН БССР, сер. хім. навук. 1974. № 1. С. 98–100.
6. Still J.K., Anyos T. // J. Polym. Sci. Part A, General Papers. 1964. V. 2. № 3. P. 1487–1491.
7. Аскадский, А.А. Компьютерное материаловедение полимеров. Т.1 Атомно-молекулярный уровень М.: Научный мир, 1999. 544 с.
8. Дринберг С.А. Растворители для лакокрасочных материалов. СПб.: Химиздат, 2003. 216с.
9. Ишков А. В., Сагалаков А. М. // Высокомоляр. соединения. Сер. Б. 2005. Т. 47. № 6. С. 1046–1050.
10. Пот У. Полиэфиры и алкидные смолы М.: Пейнт-Медиа, 2009. 232 с.

ІННОВАЦІЙНІ ПЕРЕСПЕКТИВИ ВИКОРИСТАННЯ ВАЖКОЇ СМОЛИ ПІРОЛІЗУ

З.Я. Гнатів, А.М. Рипка, І.Є. Никулишин, З.Г. Піх

Національний університет "Львівська політехніка"
вул. С. Бандери, 12, 79013, Львів, Україна
gnativ_z@polynet.lviv.ua

Встановлено можливі шляхи ефективного використання важкої смоли піролізу (ВПС), з отриманням на її основі технічно-цінних продуктів – темних нафтополімерних смол (ТНПС). Експериментально визначено залежності виходу і фізико-хімічних характеристик ТНПС від концентрації каталітичного комплексу ($AlCl_3$/ЕА/КС) та тривалості процесу. Синтезовані в процесі каталітичної співполімеризації мономерів ВСП і фракції C_9 ТНПС характеризуються високою ненасиченістю, що дозволяє здійснювати подальшу їх модифікацію з метою одержання нафтополімерних смол з функційними групами.

Основним промисловим процесом виробництва ненасичених вуглеводнів C_2-C_4 є термічний піроліз вуглеводневої сировини в трубчатих печах. Основна сировина піролізу: прямогонний бензин, дизельне паливо, рафінати каталітичного риформінгу, в меншому масштабі застосовують вуглеводневі гази. Піроліз бензинів здійснюють у присутності водяної пари в основному при двох температурних режимах: високотемпературному при 830-840 °С і часу контакту 0,4-0,6 с і середньотемпературному при 760-780 °С і часу контакту близько 1 с. Високотемпературний режим піролізу спрямований на максимальний вихід етилену (26-28%) і пропілену (14-15%); середньотемпературний режим при дещо меншому виході етилену (22-23%) дозволяє одержати більше (до 17%) пропілену [1]. Поряд з газоподібними олефінами при піролізі утворюється значна кількість рідких вуглеводів C_5 і вище, вихід яких залежить від вихідної сировини і умов піролізу. При піролізі вуглеводневих газів вихід рідких продуктів становить 3-10%, при використанні бензинів - 20-30% і газойлів - 40-45% [2]. Рідкі продукти піролізу (РПП), що утворюються на етиленових виробництвах, розділяють на піроконденсат (піробензин або легка смола піролізу) і важку смолу піролізу (ВСП).

У фракціях C_8-C_9, що википають при 120-200°С, сконцентровані алкеніларомaтичні вуглеводні і дициклопентадієн. Важка смола піролізу виділяється при ступінчатій конденсації парогазової суміші продуктів піролізу, що виходять з печі. Переважна частина вуглеводнів важкої смоли википає при температурі вище 200°С. ВСП, одержані з різної сировини, мають близькі за значеннями характеристики: густину 1003-1140 кг/м^3, молекулярну масу 274-334 в.о., та подібний елементарний і груповий склад [3].

Важка смола піролізу характеризується складним хімічним складом, наявністю великої кількості високо- і близькокиплячих конденсованих ароматичних вуглеводнів з алкільними замісниками, термічно нестійких олігомерів ароматичного характеру; це суміш сконденсованих алкіл- і алкеніларомaтичних вуглеводнів з двома і більше циклами, олігомерів алкеніларомaтичних вуглеводнів та деякої кількості асфальтенів та інших високомолекулярних сполук. Вихід важкої смоли в основному залежить від фракціонного складу вихідної сировини і умов піролізу

Склад ВСП може визначати її подальше використання при переробці в цінні продукти. В даний час практичну реалізацію в промисловому масштабі знайшли наступні напрями раціонального використання важкої смоли піролізу: сировина для виробництва технічного вуглецю; сировина для процесу коксування; отримання нафталіну; отримання нафтополімерних смол [2].

Процеси каталітичної полімеризації алкеніларомaтичних фракцій продуктів піролізу характеризуються високим виходом нафтополімерних смол, можливістю регулювання їх якості (молекулярна маса, температура розм'якшення, колір) за рахунок зміни умов процесу. Як сировину використовують легкі - фракції C_4, C_5 ; й середні фракції - C_8-C_9 - рідких продуктів піролізу.

Актуальність питань підвищення екологічної безпеки процесу піролізу посилюється великими масштабами і темпами нарощування потужностей виробництва етилену і тенденцією застосування важкої сировини. З пуском багатотоннажних етиленових виробництв об'єм виробництва смол піролізу значно зріс. Тому важливо є розробити технологію, яка б дозволила раціонально переробляти важку смолу піролізу в цінні продукти. Відносно високий вміст ароматичних вуглеводнів, і високе значення йодного числа вказує на значний вміст ненасичених вуглеводнів, що свідчить про схильність важкої смоли піролізу до реакцій ущільнення з утворенням високомолекулярних продуктів.

Таблиця 1

Залежність виходу і фізико-хімічних характеристик ТНПС від концентрації каталітичного комплексу $AlCl_3$/ЕА/КС

Тривалість процесу 3,5 год., температура - 100°С

Концентрація каталіт. комплексу (в перерахунку на $AlCl_3$), $C_к$, % мас.	Бромне число вихідної сировини, г Br_2/100 г	Бромне число олігомеризату, г Br_2/100 г	Вихід ТНПС, % мас.	Бромне число ТНПС, г Br_2 / 100 г	Температура розм'якшення ТНПС	Молекулярна маса ТНПС
3	64,4	70,3	32,54	60,0	97	756
2	64,4	62,7	35,28	49,7	74	940
1,5	64,4	63,7	33,22	57,5	72	697
1	64,4	52,3	46,31	50,6	92	657
0,5	64,4	42,3	22,79	44,6	74	803
0	64,4	41,1	25,28	54,4	68	665

Таблиця 2

Залежність виходу і фізико-хімічних характеристик ТНПС від тривалості процесу

Концентрація каталітичного комплексу $C_к$ = 1,0 % мас. (в перерахунку на $AlCl_3$), температура - 100°С

Тривалість процесу, год.	Бромне число вихідної сировини, г Br_2/100 г	Бромне число олігомеризату г Br_2/100 г	Вихід ТНПС, % мас.	Бромне число ТНПС, г Br_2/100 г	Температура розм'якшення ТНПС, °С	Густина олігомеризату, кг/м³	Молекулярна маса ТНПС
3,5	64,4	52,3	46,31	50,6	92	978	657
2,5	64,4	74,5	23,94	54,6	97	977	704
2	64,4	66,6	28,56	58,8	83	976	665
1,5	64,4	51,2	23,12	56,8	84	976	613
0,5	64,4	56,3	23,49	56,3	118	972	801

Через високу густину та в'язкість ВСП важко переробляти в чистому вигляді. Тому доцільніше проводити сумісну полімеризацію ВСП разом з іншими продуктами піролізу, що мають високу ненасиченість, низьку густину та в'язкість. Фракція C_9 РПП містить наступні ненасичені смолоуворюючі компоненти: стирол – 18.93 % мас; дициклопентадієн – 17.78% мас; вінілтолуоли – 8.13% мас; мезитилен – 2.18% мас; α-метилстирол - 1.97% мас; інден - 1.93% мас; алілбензоли - 0.86% мас.

Найчастіше в практиці синтезу нафтополімерних смол використовують $AlCl_3$ та каталітичні комплекси на його основі. Такі комплекси легше зберігати і дозувати, вони легко утворюють емульсії с реакційною сумішшю. Досліджено процес співполімеризації ВСП з реакційно здатними ненасиченими мономерами фракції C_9 з використанням гомогенного каталітичного комплексу на основі $AlCl_3$. Співвідношення компонентів каталітичного комплексу: $AlCl_3$:ЕА:КС = 1 : 0,5 : 2 (де ЕА – етилацетат, КС – ксилол). Вибір даного комплексу, посеред інших можливих [4], зумовлений тим, що даний каталітичний комплекс виявився найефективнішим у процесі олігомеризації ненасичених мономерів фракції C_9 [5].

Досліджено залежність виходу та фізико-хімічних характеристик ТНПС від концентації каталітичного комплексу *(Ск)* в реакційній системі (тривалість процесу 3,5 год., температура - 100°С). Одержані результати представлені в таблиці 1. При співполімеризації ВСП з мономерами фракції C_9 отримані нафтополімерні смоли з наступними характеристиками: вихід - від 22,79 до 46,31 % мас.; бромне число ТНПС - 55,81 -75,1 г Br_2/100 г; температура розм'якшення – 68 – 97 °С, молекулярна маса - 665 - 940. Максимального виходу ТНПС (46,31 % мас.) досягають при використанні *Ск* = 1,0 %мас. Тому подальші дослідження здійснювали при вказаній концентрації каталітичного комплексу в реакційній системі.

Результати вивчення залежності фізико-хімічних показників (виходу, бромного числа, молекулярної маси і температури розм'якшення) ТНПС та густини олігомеризату від тривалості процесу подані в таблиці 2. Очевидно, що при скороченні тривалості процесу від 3,5 до 0,5 год. вихід цільового продукту зменшився від 46,31 до 23,49 % мас., при цьому зростає температура розм'якшення ТНПС (від 92 до 118 °С) і їх молекулярна маса (від 657 до 801 в.о.), відповідно.

Таким чином, в результаті проведених досліджень встановлено можливі шляхи екологічно доцільного використання важкої смоли піролізу, яка є відходом процесу піролізу низькооктанових бензинів і дизельного палива, і отримання на її основі технічно-цінних продуктів (ТНПС). Встановлено, що синтезовані в процесі каталітичної співполімеризації мономерів ВСП і фракції C_9 темні нафтополімерні смоли характеризуються високою ненасиченістю (величиною бромного числа), що дозволяє здійснювати подальшу модифікацію ТНПС з метою одержання нафтополімерних смол з функційними групами.

1. Барабанов Н.Л. Высокотемпературный пиролиз углеводородов. – М.: ЦНИИТЭнефтехим,1971.
2. Лесохина Г.Ф., Мухина Т.Н. Ходаковская В.А. Состав и переработка жидких продуктов пиролиза на отечественных установках. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1977.
3. Думский Ю.В., Но Б.И., Бутов Г.М. Химия и технология нефтеполимерных смол. – М.: Химия, 1999. – 312 с.

4. Рипка Г.М., Піх З.Г. Дослідження впливу природи естерів на активність каталітичного комплексу. Тези доп. III Всеукр. конф. “Домбровські хімічні читання 2007”. – Тернопіль, 2007.- С.104

5. Мокрий Є.М., Дзіняк Б.О., Рипка Г.М. Застосування каталітичних комплексних систем для одержання нафтополімерних смол з мономерів фракції C_9, Тези доп. VI науково-практична конференція “Нафта і газ України-2000”. – Івано-Франківськ, 2000. – С.164-165.

ГІДРОГЕЛІ НА ОСНОВІ КОПОЛІМЕРІВ ПОЛІВІНІЛПІРОЛІДОНУ ЯК МАТРИЦІ ДЛЯ ХІМІЧНОГО ВІДНОВЛЕННЯ МЕТАЛІВ

О.В. Суберляк, Н.М. Гнатчук, О.М. Гриценко, Н.М. Баран

Національний університет «Львівська політехніка»
вул.Ст.Бандери 12, 79013, м. Львів, Україна
hnatnm@gmail.com

Встановлена можливість використання гідрогелів на основі кополімерів полівінілпіролідону з 2-гідроксіетилметакрилатом як матриць для осадження металів методом хімічного відновлення. Іммобілізацією в структуру гідрогелів таких металів як Ni, Cu та Ag одержані експериментальні зразки композиційних полімерних металогідрогелів.

Полімерні гідрогелі – матеріали, зацікавленість якими з точки зору як науки, так і практики, з кожним роком зростає. Вони представляють собою гідрофільні зшиті макромолекулярні системи, здатні утримувати значну кількість води і володіти при цьому властивостями, характерними твердим тілам, в більшості випадків перебуваючи у високоеластичному стані. Поява нових областей застосування полімерних гідрогелів висуває нові вимоги до їх властивостей. На даний час виникла необхідність у гідрогелях, які поряд з гідрофільністю повинні володіти й іншими характеристиками, наприклад, такими як висока механічна міцність матеріалу в гідратованому стані, сумісність з біологічними тканинами та антибактеріальні властивості, електропровідність, магнітні властивості і т.п. [1]. Дане завдання вирішується отриманням нових матеріалів – композиційних металогідрогелів, що містять принаймні два компоненти – полімер та метал, кожен з яких виконує певні функції. Особливої уваги заслуговують металонаповнені гідрогельні матеріали на основі полівінілпіролідону (ПВП), які відзначаються рядом цінних експлуатаційних властивостей [2]. Тому, на даний час, актуальним є пошук композиційних гідрогелів з комплексом нових властивостей, а особливо – простих технологій їх одержання.

Попередніми роботами, проведеними на кафедрі хімічної технології переробки пластмас НУ "Львівська політехніка", одержані композиційні гідрогелі на основі металовмісних кополімерів ПВП з 2-гідроксиетилметакрилатом (ГЕМА), які володіють спеціальними характеристиками [2]. Таким матеріалам притаманне поєднання властивостей полімерної матриці та дисперсної фази – металу, наприклад різка зміна електропровідності із зміною вологи, температури, pH середовища, навантаження, магнітні властивості, що, в свою чергу, відкриває нові галузі їх використання. Результатом попередніх досліджень є композиційні металогідрогелі, одержані полімеризаційним наповненням дрібнодисперсними порошками металів різної природи – Fe, Co, Ni, Zn, Pb, злоп Fe-Co з розміром частинок в межах 10-50 мкм. Однак, наповнення порошками металів не завжди дає бажаного результату з технологічної точки зору. В першу чергу – це необхідність введення значної кількості наповнювача для одержання матеріалів з потрібними характеристиками, наприклад електропровідними. По-друге, дослідженнями встановлено, що такі метали, як мідь і срібло виступають інгібіторами кополімеризації ГЕМА з ПВП, хоча гідрогельні матеріали, наповнені цими металами цінні за своїми бактерицидними та електропровідними властивостями. Вирішення цієї проблеми можливе наповненням ГЕМА-ПВП гідрогелів методом, який широко використовується на даний час – хімічним відновленням металів з їх солей в сітці полімеру. В зв'язку з цим, в роботі проведені дослідження з метою встановлення можливості використання гідрогелів на основі кополімерів ПВП як матриць для хімічного відновлення металів.

Пористу гідрогельну матрицю одержували кополімеризацією ПВП з ГЕМА в присутності сульфату феруму (II) [3, 4].

Використання гідрогелів ПВП як матриць для синтезу металічних частинок викликає особливу зацікавленість, оскільки вони є високопористими системами.

Гідрогелі на основі ГЕМА-ПВП кополімерів завдяки своїм специфічним властивостям, а саме високій сорбційній здатності можуть бути зручною матрицею для хімічного відновлення в ній металів. Дані матеріали здатні набрякати у воді та у полярних розчинниках і при цьому, завдяки своїй зшитій структурі, не розчинятись. При контакті з розчинником макромолекули гідрогелю здатні «розсуватись», утворюючи вільний простір, у якому можливе осадження металу з його солі (Рис.1.).

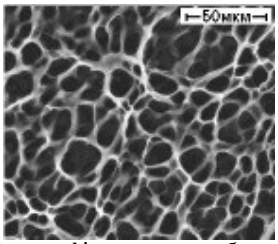


Рисунок 1. Мікрофотографія структури набряклого гідрогелю на основі ГЕМА-ПВП кополімеру.

Таблиця

Вплив композиційного складу на структурні характеристик кополімерів
(T=298K, [$FeSO_4$]=0,05%)

№ п/п	Склад композиції, мас.ч.		f, %	P, %	M_C, кг/моль	Склад кополімеру, мас.ч.		$K_D \cdot 10^{11}$, м²/с	$K_{NaCl} \cdot 10^3$, моль/ м²·с	W, %	k
	ГЕМА	ПВП				поліГЕМА	ПВП				
1	90	10	88	9	9	91	9	1,16	2,31	43	1,22
2	80	20	79	16	14	83	17	1,56	5,01	51	1,30
3	70	30	56	19	21	81	19	2,60	6,43	57	1,33

f – ефективність прищеплення ПВП; P – ступінь прищеплення ПВП; M_C – молекулярна маса міжвузлового фрагмента сітки; K_D – коефіцієнт дифузії; K_{NaCl} – коефіцієнт йонопроникності; W – водовміст; k – коефіцієнт набрякання

На характер пор в структурі гідрогелю впливає кількість вимитого непрореагованого ПВП, оскільки, полівінілпіролідон, який вводиться до вихідної композиції, як було показано попередніми дослідженнями [3, 4] не весь вступає в реакцію прищепленої полімеризації. Непрореагований ПВП, який при гідратації вимиватися, впливає на такі фізико-механічні властивості гідрогелів як водопоглинання, сорбційну та проникну здатність. Тому, практичний інтерес представляють дослідження кількості ПВП, що вступив в реакцію утворення кополімеру.

Як видно з одержаних результатів (таблиця), склад кополімеру залежить від складу вихідної композиції – зі збільшенням вмісту ПВП у мономер-полімерній композиції зростає його кількість і у кополімері. При збільшенні кількості ПВП у вихідній композиції ефективність прищеплення (f) в кополімері зменшується, а ступінь прищеплення (P) – зростає. Збільшення вмісту ПВП також впливає на структурні характеристики сітки кополімерів (M_C, ν). Прослідковується тенденція до зменшення густоти сітки зі збільшенням вмісту ПВП, оскільки макромолекули ПВП в сітці відіграють роль своєрідних розпушувачів. Крім того, частина ПВП, яка не приймає участі в реакції прищеплення, як було згадано вище, при гідратації вимивається, утворюючи мікропустоти в сітці полімеру, що призводить до зростання W та k і, відповідно до проникності гідрогелю.

У випадку хімічного відновлення металів у сітці гідрогелю, йонопроникність є чи не найголовнішим чинником, який буде впливати на його сорбційну здатність щодо низькомолекулярних сполук – окисників та відновників. Проникність щодо низькомолекулярних сполук досліджували на прикладі NaCl. Результати вивчення впливу складу композиції на йонопроникність кополімерів подані в таблиці. Йонопроникність гідрогелів суттєво залежить від складу вихідної композиції. Із збільшенням вмісту ПВП в кополімері коефіцієнт дифузії K_D та коефіцієнт йонопроникності K_{NaCl} помітно зростають, що пояснюється розрихлюючим ефектом, викликаним прищепленням 2-ГЕМА до ПВП, а також збільшенням вільного об'єму полімеру внаслідок ПВП вимивання при гідратації полімеру. Зростанню дифузії сприяє збільшення водовмісту зразків і, відповідно, його набрякання.

Для одержання композиційних металогідрогелів на основі кополімерів ГЕМА з ПВП в роботі використовували хімічний метод відновлення, оскільки він є найбільш економічновигідним та простим у апаратурному оформленні. В гідрогель здійснювали іммобілізацію таких металів як нікель, мідь та срібло. Вибір саме цих наповнювачів пов'язаний з особливим до них інтересом, оскільки одержання Ni-, Cu- та Ag-вмісних металогідрогелів надасть останнім магнітних та електропровідних властивостей.

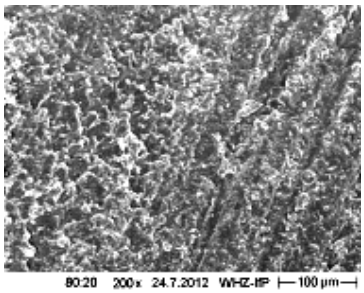
Відновлення Ni та Cu проводили з їх сульфатів, Ag – з нітрату, що пояснюється доступністю та, відносно, невисокою вартістю цих речовин, як відновник для Ni та Cu було вибрано гіпофосфіт калію, як відновник для йонів Ag – водний розин етилового спирту. Усі процеси відновлення здійснювали за температури 60÷90 °С, упродовж 30-60 хв. Для підвищення активності KH_2PO_2 до розчину відновника додавали активатор відновлення, що дало можливість здійснювати процес при нижчих температурах та з більшим виходом металу.

На мікрофотографіях отриманих зразків наповнених гідрогелів (Рис. 2.) добре помітна присутність утворених частинок металів. Характерною особливістю є те, що формування частинок нікелю, міді і срібла відбувається як на поверхні зразків так і в об'ємі. На поверхні зразка формуються мікроагломерати величиною порядка 1 – 30 мкм, а фотографії зрізу зразка свідчать про утворення наночастинок металів, розмір яких, наприклад, у випадку срібла сягає 10 – 50 нм.

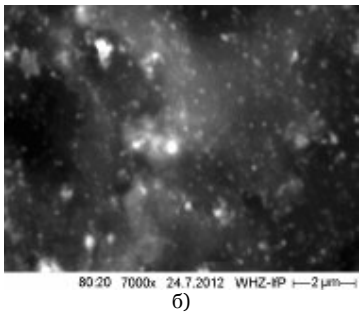
Досліджено вплив природи та вмісту металу, композиційного складу та структурних параметрів полімерної сітки кополімерів, температури відновлення на кінетику металоутворення та на проникність, водопоглинання, фізико-механічні (число твердості, пружності та пластичності, міцність на прорив) та електричні (питомий об'ємний опір) властивості отриманих матеріалів.

Електропровідність металогідрогелів оцінювали на основі питомої об'ємної електропровідності, яку визначали за питомим

об'ємним опором. Питомий об'ємний опір визначали зразу після відновлення, після відмивання дистильованою водою, а також висушених до постійної маси зразків.



а)



б)

Рисунок 2. Електронно-мікроскопічні фотографії поверхні (а) та зламу (б) одержаних металополімерів, наповнених сріблом.

Одержані у попередніх роботах результати досліджень наповнених гідрогелів порошками металів з розміром частинок в межах 10-50 мкм, показали, що для отримання металогідрогелів з питомою об'ємною електропровідністю порядка 10^{-4} - 10^{-6} $Ом^{-1}·м^{-1}$ необхідно до складу композиції ввести не менше 50% мас. порошку металу [2]. Наповнення ж гідрогелів методом хімічного відновлення металів у полімерній сітці дає можливість отримати такі ж результати при введенні менш як 10 %мас. металу.

Висновки. Таким чином, внаслідок проведених досліджень доведено, що гідрогелі на основі кополімерів 2-гідроксиетилметакрилату з полівінілпіролідоном за своїми структурними характеристиками, здатністю поглинати воду та інші розчинники, проникністю для низькомолекулярних речовин та хімічною стійкістю, можуть бути використані як матриці для відновлення металів та одержання на їх основі композиційних металогідрогелів. Встановлені закономірності хімічного відновлення металів в об'ємі гідрогелів на основі кополімерів ГЕМА з ПВП. Наповнення гідрогелів хімічним осадженням металів в сітці гідрогелю дає можливість отримати полімерні композиційні металогідрогелі, які за своїми електропровідними характеристиками переважають металогідрогелі, одержані полімеризаційним наповненням мікропорошками металів при значно меншій кількості металу.

1. Павлюченко В.Н., Иванчев С.С. Композиционные полимерные гидрогели// Высокомолек. соед. – 2009. – Т.51, №7. – С. 1075 – 1095.
2. O. Suberlyak Synthesis of new conducting materials on the basis of polymer hydrogels / O. Suberlyak, O. Hrytsenko, K. Hishchak // Chemistry and chemical technology Vol. 2, № 2, 2008. – P. 99-104.
3. O.Suberlyak, V. Skorokhoda, O.Grytsenko. Complex PVP-Me^{n+} - active catalyst of vinyl monomers polymerization.// В кн.:Materialy polimerowe i ich przetworstwo. - Wyd.politechniki Czestohowskiej.- 2004.-P.140-145.
4. Суберляк О.В., Скорохода В.Й., Гриценко О.М. Наукові аспекти розроблення технології синтезу гідрофільних кополімерів ПВП // Вопросы химии и хим. технологии. - 2000. - № 1. - С. 236-238.

ПРО ДЕЯКІ ОСОБЛИВОСТІ СТРУКУРОУТВОРЕННЯ НЕОРГАНІЧНОЇ СКЛАДОВОЇ В ПРОЦЕСІ ФОРМУВАННЯ ОРГАНО-НЕОРГАНІЧНИХ СИСТЕМ З ВМІСТОМ КРЕМНІЮ

Л.А. Горбач

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

Методом ІЧ-спектроскопії з Фур'є перетворенням досліджено структуру органо-неорганічних (ОН) систем, отриманих при взаємодії 2,4-толуїлендіізоціанату з олігоокситетраметиленгліколем ММ1000 та водним розчином силікату Na. Про утворення більш складних кремнійвмісних структур при формуванні ОН систем свідчить зникнення на ІЧ-спектрі характерних смуг для простих мономерних іонів Q^0 та Q^1, та посилення смуг, що характеризують структури Q^3 та Q^4 - об'ємно-структурних тривимірних тетраедрів SiO_4, зв'язаних між собою трьома та чотирма кисневими містками, наявність яких слугує індикатором утворення тривимірної неорганічної сітки.

Метою роботи було дослідити особливості структуроутворення неорганічної складової в процесі формування органо-неорганічних (ОН) систем, отриманих при взаємодії макродіізоціанату (МДІ) на основі 2,4-толуїлендіізоціанату та олігоокситетраметиленгліколю ММ1000 з водним розчином силікату Na, рідкого скла (РС), хоча роботи по створенню ОН систем із застосуванням силікатних розчинів проводять давно, проте особливості їх формування, зокрема структурні зміни, що відбуваються при затвердженні індивідуальних вихідних компонентів та після їх суміщення, вивчено недостатньо. Отже, отримано органо - неорганічні (ОН) системи на основі МДІ (вміст NCO - 6,2 %) – продукту взаємодії олігоокситетраметиленгліколю ММ 1000 і 2,4-толуїлендіізоціанату та водного розчину силікату Na. Вихідний водний розчин РС відповідав структурній формулі $mNa_2O{\cdot}nSiO_2{\cdot}xH_2O$, мав силікатний модуль n/m=2,94 у відповідності до ДОСТу 13079, відсоток вільної води становив 52% та pH 11,37. ОН системи отримано у вигляді плівок завтовшки 400-600 мкм, із наступним складом вихідних сумішей: МДІ:РС=95:5(%мас.), МДІ:РС=90:10(%мас.), МДІ:РС=80:20(%мас.), МДІ:РС=70:30(%мас.) та МДІ:РС=50:50(%мас.) відповідно. Будову вихідних та кінцевих продуктів вивчали за допомогою методу ФПІЧ - спектроскопії – інфрачервоного спектрофотометра з Фур'є перетворенням «Tenzor 37» (Bruker) із застосуванням техніки ППВВ. Спектри отримували при кімнатній температурі (20°С) в області 600-4000 $см^{-1}$. Відомо, що Si в своїх сполуках з киснем має координацію 4, основним структурним блоком цих сполук є кремнієвокисневий тетраедр SiO_4, який за типом зв'язаності атома Si в іонах зазвичай представляють у вигляді Q^n. Атом Si позиціонують як центральний атом тетраедру «Q» зі ступенем «n», що вказує на кількість кисневих містків між тетраедрами. Для сполук кремнію n варіюється від 0 до 4. Тобто, Q^0 відповідає мономерному іону $Si\text{-}O_4^{4-}$, Q^1-входить до складу димеру або являє собою кінцевий ланцюг більш складних структур, Q^2- середина групи ланцюга або циклу, Q^3- місце розгалуження ланцюга при утворенні циклічних тривимірних структур та Q^4- тривимірні об'єднані групи. Такі структури відображаються на ІЧ- спектрах в області (950-1200) $см^{-1}$. Використовуючи отримані дані при розділенні за методом Гауса характеристичних смуг поглинання в області 850-1200 $см^{-1}$ ОН систем показано, що в процесі формування за рахунок реакції поліконденсації відбуваються перетворення більш простих Si структур, мономерних іонів, незв'язаних між собою SiO_4^{4-} (Q^0) або зв'язаних між собою кремнійвмісних тетраедрів одним кисневим містком Q^1 на більш складні циклічні тривимірні структури. Про утворення більш складних кремнійвмісних структур свідчить зникнення на ІЧ-спектрі характерних смуг для простих мономерних іонів Q^0 та Q^1, та посилення смуг, що характеризують структури Q^3 та Q^4, що відносять до об'ємно-структурних тривимірних тетраедрів SiO_4, зв'язаних між собою трьома та чотирма кисневими містками, наявність яких слугує індикатором утворення тривимірної неорганічної сітки. Особливість полімеризації неорганічної фази полягає в тому, що вже при невеликому ступені полімерності іони утворюють циклічні форми, які зшиваються в паралельних площинах в щільні тривимірні структури з мінімальною кількістю гідрофільних силанольних (Si-OH) груп. Далі, в залежності від умов, процес полімеризації може розвиватися двома різними шляхами (які, втім, можуть йти і одночасно): один із шляхів полягає в об'єднанні частинок в тривимірні сітки гелю, а другий шлях полягає в поступовому збільшенні розмірів окремих частинок без їх об'єднання (вирощування частинок). Неорганічна сітка може виглядати як прозорі комірчасто-сітчасті формування, різної щільності та топології, залежно від вмісту РС в ОН системі.

MOLECULARLY IMPRINTED POLYMERS (MIPs) AS ELEMENTS OF NANOSENSORS FOR CREATININE DETECTION

L. Gorbach[1], O. Brovko[1], O. Lutsyk[1], T. Sergeyeva[2], L. Honcharova[1], L. Sergeeva[1], G. Elska[2]

[1]Institute of Macromolecular Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine
48 Kharkivs'ke shose, 02160 Kyiv, Ukraine
gorbachla@bigmir.net
[2]Institute of Molecular Biology and Genetics, National Academy of Sciences of Ukraine
150 Zabolotnogo str., 03680, Kyiv, Ukraine

The colorimetric easy-to-use test-system for express detecting of abnormal concentration of creatinine was developed. The thin MIP layer was formed on the surface of PVDF membranes. The intensity of MIP membranes staining (from orange or red to light lemon yellow) was proportional to creatinine concentration in an analyzed sample.The colorimetric test-system was characterized with 0.25 mM detection limit and 0.25–2.5 mM linear dynamic range. As compared to the traditional methods of creatinine detection the developed test-system is characterized by simplicity of operation, small size and low cost.

An increase in creatinine concentration is usually observed under both acute and chronic renal disfunction, after treatment with nephrotoxic drugs (mercury-containing preparations, sulfanilamides, aminoglycoside antibiotics, cephalosporines, tetracyclines, barbiturates, salicilates, etc.), in the case of a serious damage of muscles, hypothyreoidism, radiation sickness, dehydration, etc. A decrease in creatinine concentration is observed under hyperhydration, myodystrophy, hyperthyreoidism, and in the case of corticosteroid treatment. Therefore, creatinine is one of the main metabolites, which signals about a state of a human body. It is common that other metabolites concentrations are often presented as compared to creatinine concentration. The present research is aimed at synthesis of MIP membranes capable of selective creatinine recognition and their application for the development of easy-to-use colorimetric test systems for its reliable detection in the analyzed samples. The MIP membranes were obtained using molecular imprinting from a monomer composition selected by computational approach. Microfiltration PVDF membranes with nominal pore diameter 0.22 μm (Millipore, USA) were used for further modification with a thin layer of creatinine-selective MIP. Round samples of the PVDF microfiltration membranes (A = 5 cm^2) were washed with methanol in Soxhlet apparatus for 4 h prior to modification, dried, and soaked in the solution of 0.15 M benzophenone in acetone for 5 min. Dried membranes were transferred to aqueous solution, containing 10 mM creatinine, 10.50 mM functional monomer, 10.300 mM cross-linker. Grafting polymerization was initiated by UV-irradiation at λ = 365 nm using mercury lamp Philips TL2001 8W (Netherlands) with power 20 W m.2 and it was conducted for 10 min. Blank polymeric membranes were modified using the same mixture of monomers, but in absence of creatinine. The template molecules, non-reacted monomers, and linear polymers were extracted from the modified membranes using hot methanol in Soxhlet apparatus for 2 h. The membranes were then dried and a degree of their modification (DM) was determined by the weight difference before and after polymerization procedure. Ability of the modified membranes to adsorb creatinine was estimated in SPE experiments using a stainless steel filtration unit with 25 mm diameter (Schleicher & Schull, Germany). In adsorption experiments 10 mL of creatinine solutions with concentration between 250 μM and 5 mM were filtered through the membranes at 10 mL min.1.Creatinine concentration before and after filtration procedure was determined at 25°C using HPLC System Shimadzu LC-20A with a detector SPD-20AV (column Supelcosil LC-18-DB). The solution of 0.01 M ammonium acetate/methanol = 98/2 was used as the mobile phase. Creatinine was detected spectroscopically at 236 nm.The colorimetric easy-to-use test-system for express detecting of abnormal concentration of creatinine was developed on the base polyvinylidene fluoride (PVDF) micro-porous membrane. The thin MIP layer was formed on the surface of PVDF membranes using photoinitiated grafting co-polymerization of a functional monomer with N,N'-methylenebisacrylamide. The choice of the functional monomer was based on the results of computational modeling. By using FT-IR spectroscopy the interaction between creatinine and functional monomer was studied. An ability of composite MIP membrane to adsorb selectively the creatinine from solution of pathologic concentration was demonstrated and the dependency of MIP colouring under picric acid excitation in basic medium (Jaff's reaction) on the creatinine content was obtained. The intensity of MIP membranes staining (from orange or red to light lemon yellow) was proportional to creatinine concentration in an analyzed sample.The colorimetric test-system based on the composite MIP membranes was

characterized with 0.25 mM detection limit and 0.25–2.5 mM linear dynamic range. Storage stability of the MIP membranes was estimated as at least 1 year at room temperature. As compared to the traditional methods of creatinine detection the developed test-system is characterized by simplicity of operation, small size and low cost.

Financial support from National Academy of Sciences of Ukraine.

THERMAL PROPERTIES OF THERMOSTABLE NANOPOROUS POLYCYANURATES CREATED BY CHEMICALLY-INDUCED PHASE SEPARATION TECHNIQUE

O.P. Grigoryeva[1], K.G. Gusakova[1], A.M. Fainleib[1], O.N. Starostenko[1], J.-M. Saiter[2], G. Boiteux[3], D. Grande[4]

[1]Institute of Macromolecular Chemistry, NAS of Ukraine
48, Kharkivske shose 02160 Kyiv, Ukraine
grigoryevaolga@i.ua
[2]AMME-LECAP International Lab EA 4528 Université de Rouen, 76801 St. Et. du Rouvray, France
[3]Ingénierie des Matériaux Polymères (IMP@LYON1), UMR 5223 CNRS-Université de Lyon-INSA, 69622 Villeurbanne, France
[4]Institut de Chimie et des Matériaux Paris-Est, UMR 7182 CNRS – Université Paris-Est Créteil Val-de-Marne, 94320 Thiais, France

The nanoporous films of high crosslink density thermostable polycyanurates (PCNs) have been developed using a high content (up to 50 wt.%) of inert high boiling temperature liquids as porogens, and chemically-induced phase separation technique. The influence of long-term thermal treatment on porosity, morphology as well as on thermal properties of the nanoporous PCN-based films obtained has been studied. A long-term thermal treatment led to higher crosslink density of the PCN network and did not lead to the nanopores collapse in the PCN films.

Highly crosslinked thermostable polycyanurates (PCNs) represent a family of thermosetting polymers with excellent dimensional and chemical stability, high glass transition temperature, low dielectric constant, inherent flame-retardancy, and high adhesion to conductor metals and composites [1]. PCNs obtained by polycyclotrimerization of Cyanate Ester Resins (CER) can be useful for producing porous or nanoporous films, which have a wide array of applications as thermostable membranes, filters and sensors, or as sorbents in filtration, separation and depuration processes [2, 3]. PCN-based materials can be used as special-purpose products, which can work even at extreme conditions, i.e. at high temperature (T ~ 100 ÷ 350 °C) and humidity or radioactive irradiation, inside different corrosive mediums etc. Among numerous methods reported earlier, the most versatile strategy for preparing porous thermosetting polymers consists in chemically-induced phase separation technique that was firstly proposed by Kiefer in 1996 for epoxy resins [4-6]. Such a method has a number of advantages, namely simplicity and convenience of the process, and relies on the phase separation of a homogeneous precursor system into a polymer-rich continuous phase and a porogen-rich dispersed phase during curing. After removal of the porogen, a porous structure can be readily formed [7].

Recently some thermostable nanoporous PCNs have been produced by us using chemically-induced phase separation approach [8-10]. As porogens the reactive but thermally and hydrolytically labile poly-ε-caprolactone (PCL) or chemically inert and high boiling temperature porogens, such as dimethyl phthalate (DMPh) or dibutyl phthalate (DBPh), were used and nanoporous polycyanurates have been successfully produced. However in the last case some inhibition of CER polycyclotrimerization was observed due to dilution effect of a liquid porogen used (DMPh, DBPh) leading to lowering of crosslinking degree of PCN and some decrease in their thermal stability. Note, that the mentioned phthalates also can play a role of plasticizers for the growing polycyanurate network. To accelerate the polycyclotrimerization of Cyanate Ester Resin and to maintain thermal stability of nanoporous PCNs produced, the effective complex catalyst should be used as it was shown elsewhere [11].

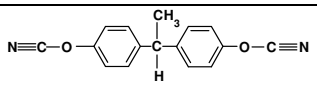
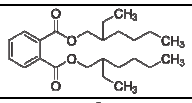
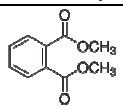
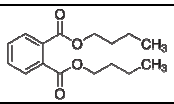
The aim of the present work was to create the high crosslink density thermostable nanoporous polycyanurate films by using CER catalytic polycyclotrimerization, chemically-induced phase separation technique, and high content (up to 50 wt.%) of different inert high boiling temperature liquids as porogens, and to investigate the influence of long-term thermal treatment, needful to remove completely the porogen, on porous structure, morphology as well as on thermal properties of the nanoporous PCN-based films produced.

In the present work novel thermostable nanoporous high PCN-based films were generated by polycyclotrimerization of dicyanate ester of bisphenol E (DCBE) in the presence of 20-50 wt/% of dioctyl phthalate (DOPh), DMPh or DBPh as porogen, which does not evaporate from the system during high temperature (T ~ 150-210 °C) synthesis promoting the chemically-induced phase separation between the polycyanurate matrix formed and the porogen. Then the porogen was removed from the polycyanurate crosslinked frameworks by extraction using a low-boiling temperature solvent (acetone) followed by simple drying to release acetone or by isothermal heating at different temperatures (at $T \approx$ 50, 100, 150°C for 48 h or at $T \approx$ 250°C for 24 h), thus leaving behind empty nanopores.

DCBE, under the trade name Primaset LECy, was kindly supplied by Lonza (Lonza, Switzerland), and was used as received. Complex catalyst, the mixture of cobalt acetyl acetonate (Sigma-Aldrich) and nonylphenol (Sigma-Aldrich), was used to rich the high rate of DCBE polycyclotrimerization

Table 1

Chemical structures and some characteristics of the materials used

Component	Chemical formula	Molecular weight (g·mol^{-1})	Boiling temperature, T_b (°C)
Dicyanate ester of bisphenol E (DCBE)		264.3	> 240
Dioctyl phthalate, DOPh		309.6	~384
Dimethyl phthalate, DMPh		194.2	~ 282
Dibutyl phthalate, DBPh		278.3	~340

reaction. DOPh (purity ≥99.5%), DMPh (purity ≥ 99%) and DBPh (purity ≥ 99%) were supplied by Sigma-Aldrich. Chemical structures and some characteristics of the materials used are summarized in Table 1.

FTIR spectra were recorded on a Bruker Tensor 27 DTGS spectrometer using the Attenuated Total Reflection (ATR) mode between 4000 and 450 cm^{-1}. SEM micrographs were obtained using a LEO 1530 microscope equipped with a high-vacuum (10^{-10} mm Hg) Gemini Column.

Prior to analyses, the polymer films were cryofractured and coated with a Pd/Au alloy (5 nm of thickness) in a Cressington 208 HR sputter-coater. DSC measurements were performed with a TA Instruments Q100 calorimeter under nitrogen atmosphere. For DSC-based thermoporometry measurements, the scans were run from -50 to 5°C at a heating rate of 1°C·min^{-1}. TGA measurements were performed on TG 209 thermo-balance under inert atmosphere at heating rate of 20°C·min^{-1} from 20 °C up to 700 °C.

The formation of PCN networks containing high-boiling temperature porogens (DOPh, DMPh or DBPh) was confirmed by FTIR (not shown here). Also by FTIR the similar chemical structure of porous PCN samples before and after isothermal heating at temperatures T < 250 °C was confirmed (not shown here). Some changes in the chemical structure of porous PCN samples treated at a temperature of T = 250 °C for 24 h were detected. Such changes might result from the partial thermally-induced degradation of cyanurate cycles of PCN [12]. In a contrary to our previous work [9] after extraction of the porogen by acetone, followed by drying of the samples, not complete disappearance of absorption bands at 1721-1724 cm^{-1} characteristic of carbonyl groups of the phthalate was observed, which evidenced the presence of 3-7 wt.% (confirmed by gel fraction data) of residual porogen in the PCN samples after the extraction procedure. For the sample with an initial DBPh content of 30 wt%, the removal of ~4-5 wt.% of the polycyanurate (the fragments non-connected to the network) was also demonstrated. To reach a complete removal of all the non-crosslinked compounds from PCN matrices, an additional thermal treatment of the samples at different temperatures was performed. It is noteworthy that the absence of corresponding porogen in all samples studied was found after their isothermal heating at temperature $T \geq 100$°C. The porous morphology in all the samples (before and after isothermal heating) was clearly evidenced by DSC-based thermoporometry (not shown here) and SEM observations (Figure 1).

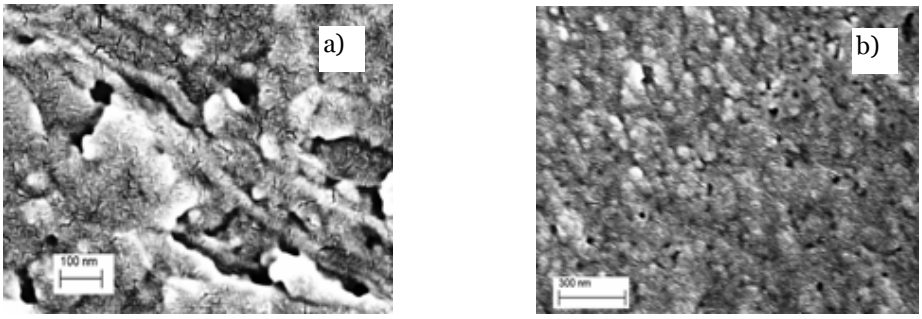


Figure 1. Typical SEM micrographs of nanoporous PCN-based samples produced: a) after extraction of 13 wt.% of DOPh; b) after extraction of DMPh followed by isothermal heating of the sample at $T \approx 250$°C for 24 h (totally DMPh extraction was equal to 50 wt.%).

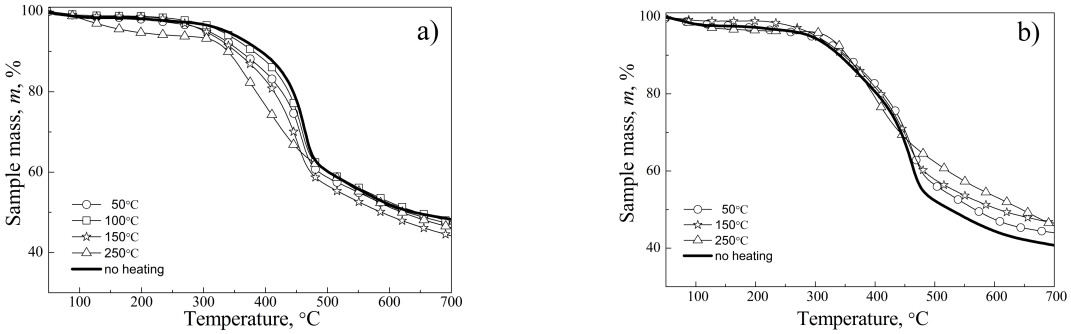


Figure 2. Typical TGA mass loss curves for nanoporous PCN-based films created by porogen extraction only or followed by isothermal heating (shown in the plot); the initial porogen content was: a) 20 wt.% of DOPh; b) 50 wt.% of DMPh.

The pore size was estimated to be in the region between ~10 and ~130 nm. One can assume that even the highest treatment temperature (250°C) did not lead to pore collapse in the samples. In a previous study from Hedrick *et al.*, the collapse of pores was observed upon additional thermal treatment of porous PCN/poly(oxypropylene) hybrid networks [13].

Thermal stability of the different samples was studied using TGA analysis (Figure 2).

For each nanoporous PCN sample, one could observe three main degradation stages corresponding to the evaporation of bulk and confined water (at T < 200°C), destruction of fragments in the PCN network in a pore space with low crosslink density (at T ~300-440°C) and destruction of the molecular skeleton of PCN (triazine cycles, bisphenol connections, etc. at T > 450°C). As a matter of fact, the higher the isothermal treatment temperature of the nanoporous PCN samples, the higher their thermal stability (Figure 2b), obviously due to post-curing effects. The nanoporous PCN films obtained may find miscellaneous applications, and especially in membrane technologies requiring polymeric materials with high thermal and dimensional stability.

Acknowledgement. The authors gratefully acknowledge the NAS of Ukraine and the CNRS of France for financial support through PICS project No. 5700 (Ukraine-France cooperation 2011-2013).

1. Thermostable Polycyanurates. Synthesis, Modification, Structure and Properties, Fainleib, A, Ed., Nova Sci. Publ., New York, **2010**.
2. Safinia, L.; Mantalaris, A.; Bismarck, A. Langmuir **2006**, *22*, 3235-3242.
3. Nakanishi, K.; Amatani, T.; Yano, S.; Kodaira, T. Chem. Mater. **2008**, *20*, 1108-1115.
4. Kiefer, J.; Hilborn, J.; Manson, J. A.; Leterrier, Y.; Hedrick, J. L. Macromolecules **1996**, *29*, 4158-4160.
5. Kiefer, J.; Hilborn, J. G.; Hedrick, J. L.; Cha, H. J.; Yoon, D. Y.; Hedrick, J. C. *Macromolecules* **1996**, *29*, 8546-8548.
6. Kiefer, J.; Hilborn, J. G.; Hedrick, J. L. *Polymer* **1996**, *37*, 5715-5725.
7. Li, J.; Du, Z.; Li, H.; Zhang, C. *Polymer* **2009**, *50*, 1526-1532.
8. Grande, D.; Gusakova, K.; Grigoryeva, O.; Fainleib, A.; *Polym. Sci. Eng. Mater.* **2009**, *101*, 1375-1376.
9. Grigoryeva, O.; Gusakova, K.; Fainleib, A.; Grande, D. *Eur. Polym. J.* **2011**, *47*, 1736-1745.
10. Gusakova K., Grigoryeva O., Starostenko O., Fainleib A., Grande D. Advances in progressive thermoplastic and thermosetting polymers, perspectives and application (Eds. Ye. Mamunya, M. Iurzhenko). – Romania: Tehnopress editura, **2012,** Ch. 6,219-258.
11. Gusakov,a K., Starostenko, O., Grigoryeva, O., Fainleib, A., Youssef, B., Saiter, J-M., Boiteux, G., Grande, D. Polym. Mat. Sci. Eng., **2013,** *108*, 34-35.
12. Korshak, V. V., Gribkova, P. N., Dmitrenko, A. V.; Puchin, A. G.; Pankratov, V. A.; Vinogradova, S. V. *Vysokomol. Soed. A* **1974**, *16*, 15-21.
13. Hedrick, J. L.; Russell, T. P.; Hedrick, J. C.; Hilborn, J. G. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1996**, *34*, 2879-2888.

СИНТЕЗ І ВЛАСТИВОСТІ ФУНКЦІОНАЛІЗОВАНИХ ОЛІГОСТИРОЛІВ

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

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

Була проведена радикальна полімеризація стиролу в метанолі, ініційована індивідуальним ініціатором азо-біс-ізобутироамідом. Реакцію проводили при температурах 90-100 ° С і різних співвідношеннях мономер-ініціатор на протязі 8 годин. Як модифікатори були використані похідні гліцидилових етерів аліфатичних і ароматичних спиртів. Методом гель-проникної хроматографії досліджено молекулярні характеристики синтезованих функціональних олігостиролів. Молекулярні маси олігостиролів Mn =11000-18000, Mw/Mn = 1,65. Вміст амідних груп 0,75-0,49%, вміст гідроксильних груп 0,68-0,47%, вихід олігостиролів склав 80-95%. Будова отриманих функціоналізованих олігостиролів підтверджені методом ІЧ-спектроскопії.

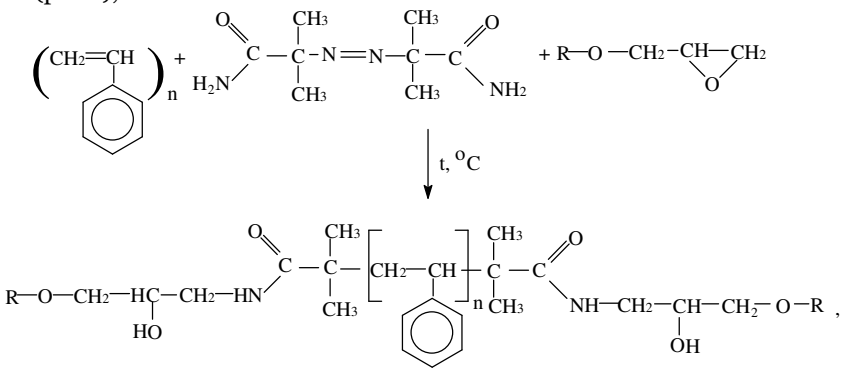
Метою данної роботи було отримання реакційноздатних поліфункціональних олігомерів з кінцевими функціональними (амідними та гідроксильними) групами, що представлено на схемі 1.

Синтез проводили з використанням вінілового мономеру - стиролу та похідних гліцидилових етерів аліфатичних (Ал) та ароматичних (Ар) спиртів у розчині метилового спирту за Т=100°С, протягом 8 годин, при ініціюванні 2,2́-азо-біс-ізобутироаміду при співвідношенні мономеру до ініціатору (100:1) [1, 2].

Проводились роботи по одержанню олігостиролу, що містить в своєму складі реакційноздатні амідні групи. Структурна формула одержаного олігомеру представлена на схемі 2.

Контроль за завершеністю реакції полімеризації здійснювали методом ІЧ-спектроскопії (рис.1), за появою характеристичних смуг валентних і деформаційних коливань в областях 3600 - 3200 см$^{-1}$ і 1700-1600 см$^{-1}$ для амідної групи (-$CONH_2$). В ІЧ-спектрі олігостиролу (ОС) з кінцевими амідними групами спостерігається смуга валентних коливань NH_2-груп (з максимумом 3405 см$^{-1}$), смуга валентних коливань С=О (з максимумом 1668 см$^{-1}$, амід І) і деформаційних коливань NH_2-групи (з максимумом 1608 см$^{-1}$, амід ІІ). Смуги валентних коливань CH_2-груп наявні в області 2900-3200 см$^{-1}$.

На ІЧ-спектрах олігостиролів (ОСАл) та (ОСАр) спостерігаються характерні смуги валентних коливань NH-групи (з максимумом 3405 см$^{-1}$), валентних коливань ОН-групи (з максимумом 3472 см$^{-1}$), валентних коливань С=О (смуга 1668 см$^{-1}$, амід І) та деформаційних коливань NH-групи (з максимумом 1608 см$^{-1}$, амід ІІ), порівняно з ІЧ-спектром безфункціонального олігостиролу (С).



де R - похідні аліфатичних та ароматичних спиртів

Схема 1. Синтез олігостиролу з кінцевими амідними та гідроксильними групами.

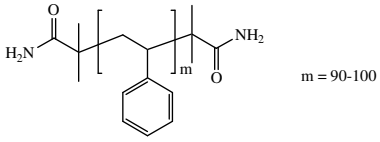


Схема 2. Хімічна структура олігостиролу з функціональними амідними групами (ОС).

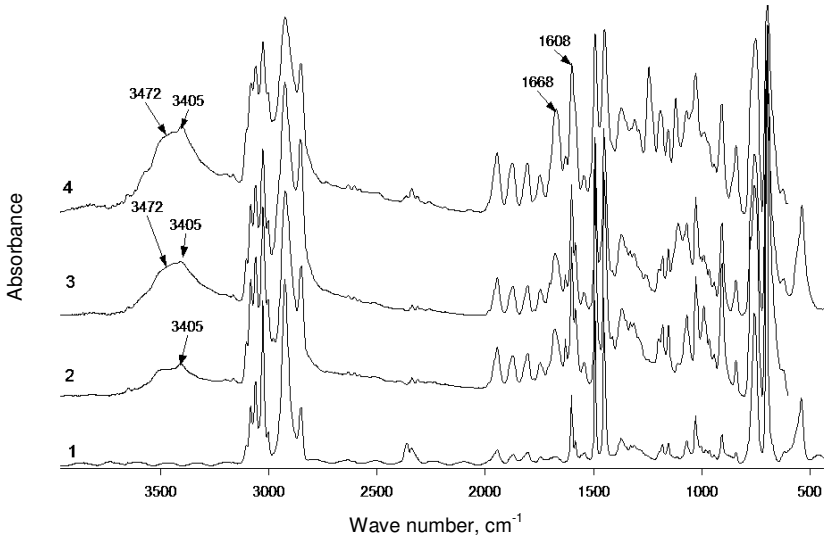


Рисунок 1. ІЧ-спектри синтезованих олігостиролів: 1 - олігостирол (ОС) з кінцевими амідними групами; 2 - олігостирол (ОСАл) з кінцевими амідними та гідроксильними групами, отриманий при модифікації гліцидиловим етером октилового спирту; 3 - олігостирол (ОСАр) з кінцевими амідними та гідроксильними групами, отриманий при модифікації гліцидиловим етером п-крезилу; 4- (С) олігостирол без функціональних груп.

Шляхом часткової реакції поліприєднання було одержано ізоціанатвмісний олігостирол (ОСІ) (схема 3).

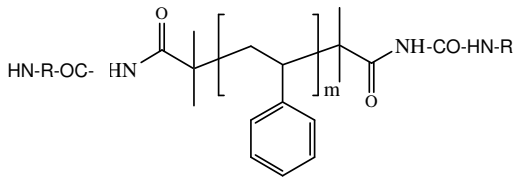


Схема 3. Хімічна структура олігостиролу ізоціанатними групами (ОСІ).

Синтез проводили при кімнатній температурі при мольному співвідношенні амідної групи до ізоціанатної (1:2). Контроль проводили за допомогою методу ІЧ-спектроскопії та функціонального хімічного аналізу. Одержаний олігомер має наступну будову:

Наявність функціональної ізоціанатної групи підтверджується присутністю в ІЧ-спектрах (рис.2) функціоналізованих олігостиролів смуги поглинання (з максимумом 2270 см-1) характерної для NCO- групи.

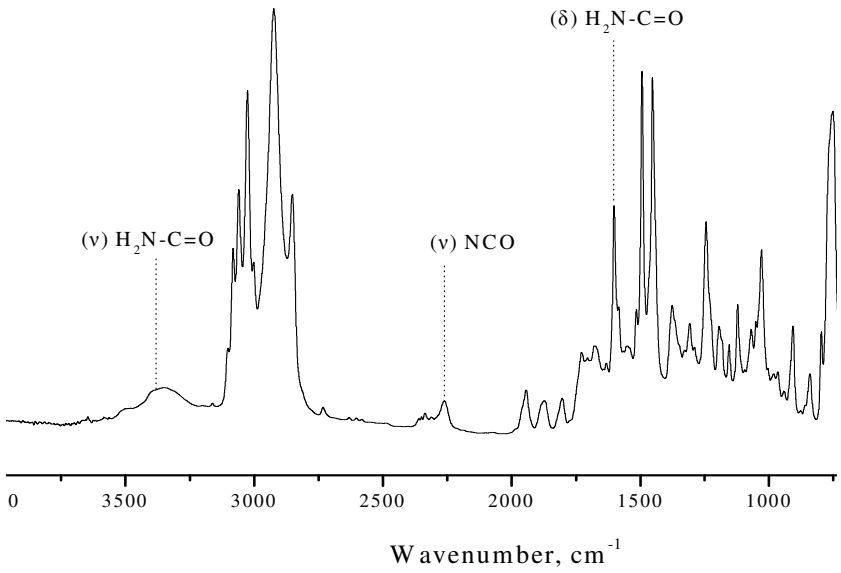


Рисунок 2. ІЧ-спектр ізоціанатвмісного олігостиролу.

Таблиця 1

Характеристики синтезованих реакційноздатних олігостиролів з амідними та гідроксильними групами

Олігомер	M_n	M_w	M_w/M_n	Вміст амідних груп, %		Вміст ОН груп, %		Вихід, %
				розрах.	визн.	розрах.	визн.	
ОС	11666	21919	1,87	0,75	0,68	-	-	80
ОСАл	17805	29526	1,65	0,54	0,53	0,21	0,23	95
ОСАр	16116	27980	1,73	0,49	0,47	0,19	0,14	90

Таблиця 2

Фізико-хімічні властивості олігостиролів з амідними та гідроксильними групами

Олігомер	$T_{ск.}$, °С	ΔC_p, кДж/(кг·К), °С	$T_{розкл.(поч.)}$, °С	$T_{розкл.(кін.)}$, °С
ОС	50	0,260	228	390
ОСАл	56	0,303	211	407
ОСАр	55	0,329	208	398

Таким чином, наявність в ІЧ-спектрах олігостиролів кінцевих амідних та гідроксильних груп характерних смуг поглинання свідчить про утворення олігомерів запропонованої будови.

Методом гель-проникної хроматографії (ГПХ) та хімічного функціонального аналізу було визначено молекулярно-масові характеристики синтезованих олігостиролів та їх функціональність (табл. 1).

Отримані реакційноздатні олігомери з кінцевими амідними групами досліджено диференційною скануючою калориметрією (ДСК) та термогравіметричним аналізом (ТГА), характеристи яких представлені в табл.2.

Як видно з табл. 2, значення температур склування та теплоємностей для отриманих олігостиролів залежать від вмісту функціональних груп. На нашу думку підвищення $T_{ск}$ олігостиролів ОСАл і ОСАр обумовлено наявністю в олігомерах амідних та гідроксильних груп та додаткових водневих зв'язків.

Отримані олігостироли – низькоплавкі продукти; які розчинні в бензолі, толуолі, ацетоні.

Наявність в олігостиролах поліфункціональності, а саме амідних, гідроксильних груп дає можливість подальшої їх модифікації шляхом взаємодії з поліізоціанатами, епоксидами та інш. функціональними сполуками, які можуть застосовуватись для отримання полімерних композиційних матеріалів різного призначення. Зміна природи кінцевих функціональних груп в таких олігостиролах дозволяє варіювати їх фізико-хімічні властивості для їх подальшого використання в різних галузях промисловості.

1. Синтез и свойства функционализированных олигомеров на основе углеводородных мономеров и инициаторов / Н.В.Гудзенко, В.К. Грищенко, А.В. Баранцова, А.С. Бубнова, Н.А. Бусько // Украинский химический журнал.- Т.78, №9-10.-С.58-63.
2. Патент на корисну модель UA 47181 U МПК(2009) C08F Реакційноздатні олігомери з кінцевими амідними групами як вихідні речовини для одержання композиційних полімерних матеріалів / Гудзенко Н.В., Грищенко В.К., Баранцова А.В., Бусько Н.А., Бубнова А.С. – Опубл. 25.01.2010, Бюл.№2.

THE ANALYSIS OF PHASE TRANSITION IN SPIN-CROSSOVER COMPLEXES

Iu.V. Gudyma, A.Iu. Maksymov, V.V. Ivashko

Chernivtsi National University
Kotsubinsky Str. 2, 58012 Chernivtsi, Ukraine
yurig@ukr.net

The dynamic of spin-crossover system under temperature influence in macroscopic and microscopic approaches was studied and the possibility of first-order and second-order phase transition in spin crossover system was defined. Based on macroscopic kinetic model of spin-crossover system the bistable range of temperatures and equilibrium conditions were found. The dependencies of the magnetization and the HS fractions on temperatures obtained from microscopic approach indicate the presence of second order phase transition and allow to be constructed the phase diagrams of spin-crossover compounds.

The contemporaneous development of information technology requires a new class of bistable materials which would enable to build the data storage and processing devices with much better characteristics than the currently existing. The use of molecules or molecular assemblies for information processing is one of the most appealing perspectives for these tasks. Therefore the final goal is obtaining the molecular bistability, which may be defined as the ability of a molecular system to be observed in two different electronic states in a certain range of external perturbation. One of the most spectacular examples of molecular bistability is the spin-crossover phenomenon which is observed in spin-crossover complexes.

Spin-crossover compounds are the class of nonorganic molecular magnets which possess two stable states formed by spin configuration of d-orbitals of transient metal ion centered in crystal field with octahedral symmetry produced by nonmetallic ligand environment. The spin-crossover effect in these materials is possible if on outer 3d-orbital is situated from 4 to 7 electrons. Due to variation of crystal field strength provoked by influence of environment physical fields the splitting of d-orbital into sublevels takes places. Depending on the energy gap between this sublevels is possible two stable configurations: the low-spin (LS) configuration with diamagnetic properties if energy gap is greater than ligand field strength and high-spin (HS) configuration with paramagnetic properties in otherwise case. The interconversion of spin configuration is accompanied by drastic changes of material properties such as color, volume (the variation of which is related with changes of crystal structure of solids), magnetic properties and other. So they display the phase transitions under the effects of various command parameters. The exhibited fundamental features such as magnetic and optical transitions and bistability make the spin-crossover compounds relevant for further investigation as storage media.

In this work we study the dynamic of spin-crossover system under temperature influence in macroscopic phenomenological and microscopic approaches. In this way were studies the possibility of first-order and second-order phase transition in spin crossover system. The macroscopic behavior of spin-crossover system was described by kinetic equation in terms of transition rates in the following way [1, 2]:

$$\frac{dn}{dt} = (1-n)k_{LH}(n,T) - nk_{HL}(n,T) \quad (1)$$

where n is system variable which denotes the fraction of HS molecules. k_{LH} and k_{HL} are transition rates from LS to HS and from HS to LS states respectively, defined by the following equations

$$k_{LH}(n,T) = gk_{\infty}\exp\left[\frac{-E_{LH}}{k_BT}\right]\exp[\alpha(n-1/2)] \quad (2)$$

$$k_{HL}(n,T) = k_{\infty}\exp\left[\frac{-E_{HL}}{k_BT}\right]\exp[-\alpha(n-1/2)] \quad (3)$$

Here $g=g_{HS}/g_{LS}$ is the effective degeneracy ratio of the states, accounting for both electronic and vibrational effects; k_∞ is the scaling factor of the relaxation rate constants; E_{LH} and E_{HL} are the barrier energies of LS and HS states respectively (its difference $\Delta=E_{HL}-E_{LH}$ indicates the height of potential barrier); k_B is Boltzmann constant; T is temperature; α is self-acceleration factor depending on inverse temperature and intermolecular interaction.

The Eq.(1) describes the processes of spontaneous thermal excitation and relaxation of HS molecules in spin-crossover materials. From stationary equilibrium condition, it was derived the detailed balance equation

$$(1-n)gk_{\infty}\exp\left[\frac{-E_{LH}}{k_BT}\right]\exp[\alpha(n-1/2)] = nk_{\infty}\exp\left[\frac{-E_{HL}}{k_BT}\right]\exp[-\alpha(n-1/2)] \quad (4)$$

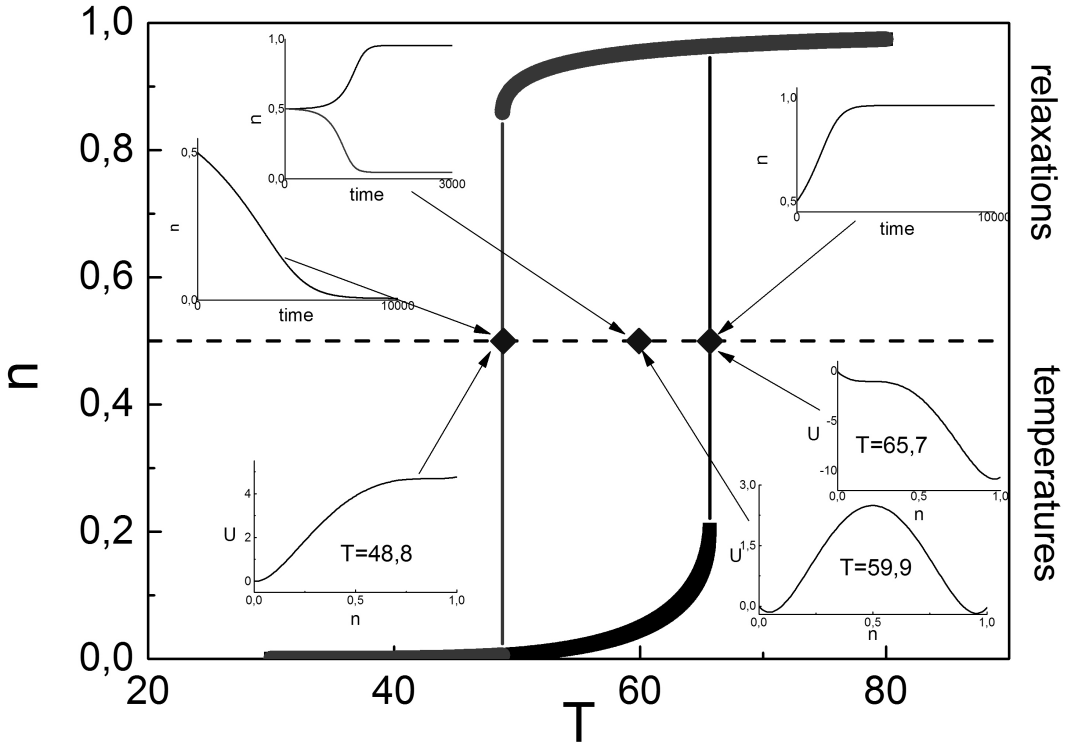


Figure 1. Thermal hysteresis of spin-crossover system. The drastic changes of *n* indicates about first-order phase transition.

from which was obtained the dependencies of HS fractions *n* on temperature. In this case the system shows hysteresis effect displayed in the Fig.1. In this way is possible to define the bistable range of spin-crossover system. For the system parameters *J=100*, *Δ=-500* and *g=150* the system maintains bistable between the temperatures *48,8≤T≤65,7*. It must be noted that indicated value of *Δ* corresponds to the system with stable LS states and metastable HS one.

The system relaxations showed on the top of the figure was calculated according Eq.(1) by Runge-Kutta method for ordinary differential equations. It allows defining the stable and unstable states of the system. As we can see from the relaxation curves on the insets for the temperatures lower than spinodal temperature of monostable-bistable state transition the stable states has LS configuration, which is the ground for chosen system. Therefore the HS configuration is metastable. It becomes single for the temperatures larger than spinodal temperatures corresponding to bistable-monostable state transition. The similar calculations were carried out in paper [3] where the system is driven by light irradiation at constant temperature.

The behavior of spin-crossover system also was studied by dynamic potential in terms of Lyapunov functions [4]. In this case the kinetic equation (1) was described in the following way

$$\frac{dn}{dt} = -\frac{dU(n)}{dn} \qquad (5)$$

According to (5) the relation for dynamic potential *U* is

$$U(n) = \left(g \exp\left[\frac{\Delta}{k_B T}\right] \int_0^n (1-x)\exp[\alpha(x-1/2)]dx - \int_0^n x\exp[-\alpha(x-1/2)]dx \right) k_\infty \exp\left[\frac{-E_{HL}}{k_B T}\right] \qquad (6)$$

Based on Eq.(6) we determined the equilibrium temperature of the system. On the bottom of the Fig.1 are displayed the dynamic potentials calculated by Eq.(6) for equilibrium and spinodal temperatures. As we can see from the insets with potentials at equilibrium temperature *T=59,9* the system is characterized by two equiprobable states. The behavior of dynamic potential and relaxation curves good agree with hysteresis loop obtained as function *n(T)*.

The possibility of second-order phase transition driven by temperature was studied on microscopic three states Ising-like model which describes the possible states of spin-crossover system. The behavior of the spin-crossover compounds can be described in the proposed way if we put in correspondence to the LS and HS states the pseudospin values of Ising model -1 and +1 respectively. The main feature of proposed Ising-like model for spin-crossover system is that it is

characterized by one additional state with pseudospin value equal to 0. This state corresponds to system equilibrium where the number of HS and LS molecules is the same. HS state, as a rule, is more degenerated in comparison with LS state, due to the influence of the crystal field of ligand environment. Under these assumptions, the Hamiltonian of spin-crossover system can be written as [5]:

$$H = -\sum_{\langle ij \rangle} J\sigma_i\sigma_j + \varepsilon\sum_{\langle ij \rangle} J\sigma_i^2\sigma_j^2 - \Delta\sum_i \sigma_i^2 \quad (7)$$

where $\langle ij \rangle$ – denotes nearest-neighbor pairs on the lattice sites; σ_i – is pseudospin of i-th molecule; Δ – is ligand field; J – is constant of interatomic interaction; ε – is expansion parameter. In contrast to the classical Ising model, for spin-crossover compounds the value Δ cannot be zero.

Hamiltonian (7) formally corresponds to the simplest model of ferromagnetism. The partition function for the system described by Hamiltonian (7) takes the following form:

$$Z = \sum_{\langle ij \rangle} e^{-\beta H} \quad (8)$$

The partition function (8) allows us to found the system free energy and its dependence on temperature. Taking into account the form of partition function (8) for our system the free energy can be described by the following formula:

$$L = \frac{zJ}{2\left(m^2 - \varepsilon n^2\right)} - T\ln\left[1 + 2\exp\left[-\frac{\varepsilon zJn + \Delta}{T}\right]\cos\left[\frac{zJm}{T}\right]\right] \quad (9)$$

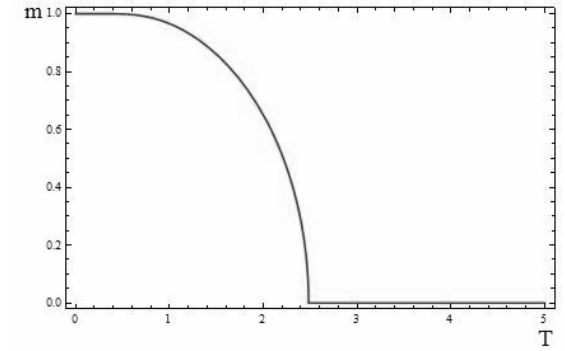
where $m = \langle \sigma_i \rangle$ is the value of the magnetization, n is the fraction of molecules in HS state, z is the number of nearest neighbors (which in mean-field approximation is equally to 4).

After derivation of free energy equation (9) by m and by n, the relations for system magnetization m and HS fraction n were obtained and have the following form

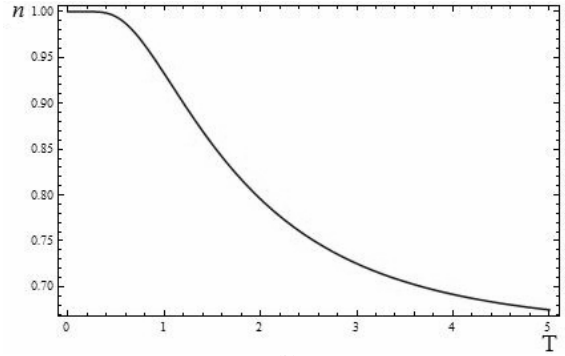
$$m = \frac{2\exp\left[\frac{\Delta + Jnz\varepsilon}{T}\right]\sinh\left[\frac{Jmz}{T}\right]}{1 + 2\exp\left[\frac{\Delta + Jnz\varepsilon}{T}\right]\cosh\left[\frac{Jmz}{T}\right]},$$

$$n = \frac{2\exp\left[\frac{\Delta + Jnz\varepsilon}{T}\right]\cosh\left[\frac{Jmz}{T}\right]}{1 + 2\exp\left[\frac{\Delta + Jnz\varepsilon}{T}\right]\cosh\left[\frac{Jmz}{T}\right]} \quad (10)$$

The solutions of the latter two equations give two types of dependencies, which are depicted in Fig.2.



(a)



(b)

Figure 2. The dependence of magnetization (a) and of the fraction of high-spin molecules (b) from temperature.

The dependencies of the magnetization and the fractions of HS molecules on temperatures showed in Fig.2 indicate the presence of second order phase transition in these compounds (since this dependence has a continuous nature). The obtained results allow us to construct the phase diagrams of spin-crossover compounds in further.

1. F. Varret, K. Boukheddaden, E. Codjovi, I. Maurin, H. Tokoro, S. Ohkoshi, and K. Hashimoto, Polyhedron **24**, 2857 (2005).
2. A. Slimani, F. Varret, K. Boukheddaden, D. Garrot, H. Oubouchou, and S. Kaizaki, Phys. Rev. Lett. **110**, 087208 (2013).
3. Iu. Gudyma, and A. Maksymov, Appl. Opt. **51**, C55 (2012).
4. Yu. Gudyma, and O. Semenko, Phys. Stat. Sol. B **241**, 370 (2004).
5. P. Gütlich, and H. A. Goodwin, Spin Crossover in Transition Metal Compounds III (Springer, New York, 2004).

ВПЛИВ ТИПУ АМІНО-ФУНКЦІОНАЛІЗОВАНОГО МОНТМОРИЛОНІТУ НА КІНЕТИЧНІ ЗАКОНОМІРНОСТІ *IN SITU* ФОРМУВАННЯ НАНОКОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ СІТЧАСТОГО ПОЛІЦІАНУРАТУ

К.Г. Гусакова, О.М. Файнлейб, О.П. Григор'єва

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

Синтезовано нанокомпозити на основі сітчастого поліціанурату та аміно-функціоналізованих монтморилонітів (аміно-ММТ). Досліджено вплив типу та вмісту аміногруп ММТ на кінетику поліциклотримеризації 4,4'-етиліденфеніл диціаната. Встановлено, що присутність амінних груп прискорює процес формування поліціануратної сітки (ПЦС). Доведено наявність хімічного прищеплення аміно-ММТ до ПЦС, що формується.

Полімерні нанокомпозити набувають все більш широкого розповсюдження завдяки істотному поліпшенню ряду експлуатаційних характеристик кінцевих матеріалів (у порівнянні з індивідуальними полімерами або звичайними мікро- та макро композитами) при незначному вихідному вмісті нанонаповнювача (до 10 мас.%). Основною перевагою використання глинистих мінералів як нанонаповнювачів є суттєве покращення фізико-механічних, термічних, оптичних властивостей кінцевих композитів, а також зниження газо- та водопроникності тощо [1]. Найбільш розповсюдженим та комерційно доступним нанонаповнювачем серед відомих шаруватих алюмосилікатів, що використовується для синтезу полімерних нанокомпозитів, є монтморилоніт (ММТ), завдяки, перш за все, високому коефіцієнту пропорційності та великій площі поверхні [1]. Відомо також, що ММТ виступає як ефективний армуючий компонент при одержанні нанокомпозитів на основі термостійких густозшитих полімерів, які зазвичай характеризуються незадовільними фізико-механічними характеристиками (ламкість, крихкість і т.д.). Насьогодні більшість робіт з синтезу та дослідження нанокомпозиційних матеріалів на основі густозшитих полімерів проведена на епоксидних смолах [2]. Однак використання епоксидів обмежується відносно низькими температурами (до 175°С) при довготривалій експлуатації. При заміні епоксидної матриці на поліціануратну, цей показник можна істотно підвищити, оскільки відомо, що поліціанурати (ПЦС) поєднують відмінні хімічні властивості з високими термостійкістю, температурою склування (~250°С), адгезією до різних поверхонь та скловолокна, низьких значень діелектричних втрат та значно довшим терміном (порівняно з епоксидами) використання на повітрі при 150°С [3, 4].

Аналіз літературних даних з одержання та дослідження нанонаповнених полімерних систем показали, що найбільшою проблемою, що виникає в процесі синтезу, є розподіл неорганічних пластин гідрофільного шаруватого силікату в гідрофобній полімерній матриці [5, 6]. В роботах [5, 6] зазначається, що для підвищення ступеню диспергування нанонаповнювача необхідно проводити хімічну модифікацію поверхні ММТ, в результаті якої зменшується взаємодія між частинками силікату, збільшується міжшаровий простір та покращується спорідненість між органоглиною і полімерною матрицею.

Таким чином, метою даної роботи було синтезувати полімерні нанокомпозити на основі поліціануратів (ПЦС) та аміно-модифікованих монтморилонітів (аміно-ММТ) з різним вмістом та хімічною будовою амінних груп і визначити вплив типу ММТ, що використовувався, на закономірності формування ПЦС *in situ* з нанонаповнювачем. Згідно літературних даних [3], ціанатні групи мономерів ПЦС здатні вступати в хімічну взаємодію з амінами, які використовуються як каталізатори процесу поліциклотримеризації. Тому, було зроблено припущення, що в процесі синтезу аміно-ММТ хімічно зв'язуватимуться з ПЦС, який формується, що, у свою чергу, перешкоджатиме передчасній седиментації часток ММТ та запобігатиме формуванню агрегатів після диспергування наповнювача в реакційній суміші.

Як мономер ПЦС для синтезу нанокомпозитів було використано 4,4'-етиліденфенілу диціанат торгової марки Primaset™ LECy компанії Lonza (Bazel, Switzerland), ДЦЕФ, як нанонаповнювач – комерційно доступні аміно-ММТ торгової марки Nanocor® (Nordmann, Rasmann), поверхня яких була модифікована 0.5-5 мас.% амінопропілтриетоксисилана і 15-35 мас.% октадециламіна (Nanomer® I.31PS), ММТ-I.31PS, 25-30 мас.% октадециламіна (Nanomer® I.30E), ММТ-I.30E, або 25-30 мас.% триметилстеариламонію (Nanomer® I.28E), ММТ-I.28E. Вміст нанонаповнювача у всіх досліджуваних системах складав 5 мас.%.

Змішування компонентів проводили з використанням магнітної мішалки (швидкість 1300 об/хв) в два етапи. На першому етапі, ДЦЕФ змішували з аміно-ММТ протягом 10-15 хв за кімнатної температури. З метою створення умов для хімічного щеплення амінних груп модифікованого ММТ з ціанатними групами n-мерів ПЦС, друга стадія змішування проводилася при 160 °С протягом 95 хв. Для запобігання передчасного «зшивання» полімеру, при використанні ММТ-І.28Е як нанонаповнювача, друга стадія змішування була скорочена до 30 хв. Тверднення систем здійснювали шляхом ступеневого нагрівання від 150 °С до 210 °С протягом 9 год.

Кінетику реакції поліциклотримеризації та хімічну структуру синтезованих нанокомпозитів досліджували методом ФТІЧ-спектроскопії з використанням спектрофотометра марки "BRUKER Tensor 37" в області 4000-600 $см^{-1}$. Перебіг реакції поліциклотримеризації контролювали за змінами інтенсивності характеристичних смуг поглинання валентних коливань нітрилу ціанатної групи диціанового естера (дублет з максимумами при ~2237-2268 $см^{-1}$) та появи максимумів при 1368-1371 і ~1566 $см^{-1}$ індивідуального ПЦС. За стандартну смугу порівняння було обрано смугу валентних коливань CH_3-груп з максимумом при ~2968-2972 $см^{-1}$. Швидкість конверсії ціанатних груп визначали шляхом диференціювання залежностей глибини конверсії від часу.

На рис. 1 наведено типові ІЧ-спектри вихідних компонентів та композиції ДЦЕФ/ ММТ-І.31PS на різних стадіях формування нанокомпозиту (вказано на рис.).

Порівняльний аналіз ІЧ-спектрів вихідних компонентів (рис. 1а) та суміші ДЦЕФ/ММТ-І.31PS, отриманої після першої стадії змішування (при кімнатній температурі) (рис. 1б, крива 1) свідчить про відсутність будь-яких змін хімічної структури зразків (перерозподілів піків або появи нових смуг поглинання тощо не відбувається).

Однак, при підвищенні температури до 160°С (рис. 1б, крива 2) спостерігається зменшення інтенсивності смуги валентних коливань нітрилу ціанатних груп ДЦЕФ (дублет з максимумами при ~2237-2268 $см^{-1}$) одночасно зі зменшенням інтенсивності смуги з максимумом близько 3350-3400 $см^{-1}$, що відповідають валентним коливанням NH-груп. Крім того, має місце зміна співвідношення інтенсивності смуг при 1168 і 1194 $см^{-1}$, «роздвоєння» піка при 1194 $см^{-1}$, що пов'язані з валентними коливаннями ароматичних зв'язків С=С та =С–О–С, поява смуги поглинання при 1632 $см^{-1}$ (валентні коливанні груп –С=NH) та наявність певної кількості С=О імідних груп, які проявляються на ІЧ-спектрі максимумом при 1737 $см^{-1}$ (–О–СО–N).

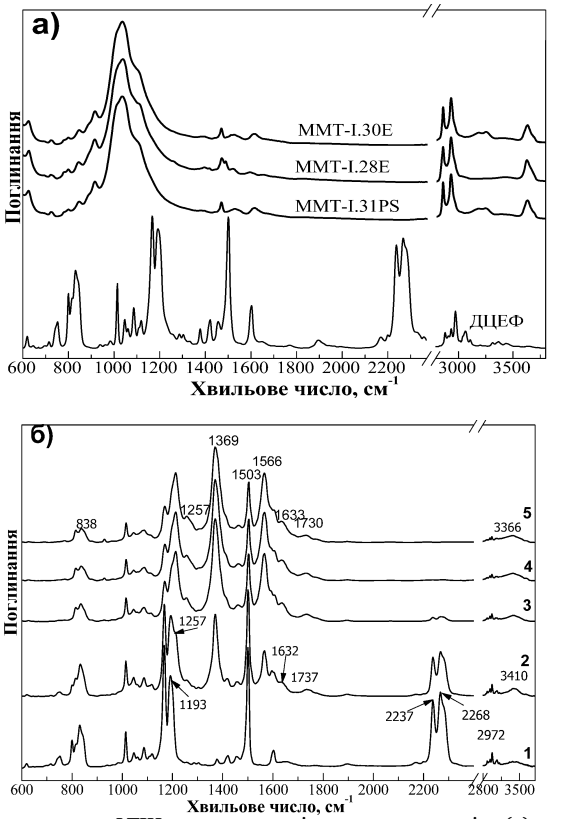
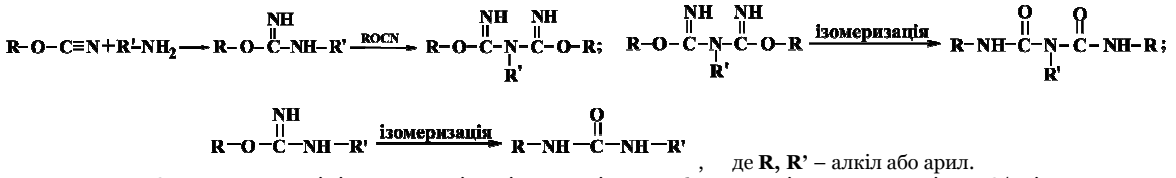


Рисунок 1. ФТІЧ-спектри: вихідних компонентів (а) та композицій ДЦЕФ/ММТ-І.31PS (б), після змішування при 25°С (1), при 160°С (2), а також після витримування при 150°С протягом 5 год (3), при 180°С – 3 год (4) та при 210°С – 1 год. (5).

Зазначені зміни свідчать про початок взаємодії між амінними функціональними групами ММТ і кінцевими N≡С–О–групами ДЦЕФ та формування ізокарбаміда та/або етеру алкіл(арил)-іміно-біс-карбімідної кислоти за механізмами, наведеними на рис. 2 [7].

В свою чергу, ознакою формування ПЦС-сітки є поява на ІЧ-спектрах інтенсивних смуг поглинання з максимумами при 1566 $см^{-1}$ і 1368-1371 $см^{-1}$, що характеризують, відповідно, коливання триазинового циклу і валентні коливання зв'язку –О–С=N– ПЦС [3]. Разом з тим, при зростанні частки ПЦС на ІЧ-спектрах систем спостерігається також зростання інтенсивності смуги поглинання асиметричних валентних коливань естерного зв'язку Ar–O–C=N– триазинового циклу з максимумом при 1257 $см^{-1}$, що пов'язано з утворенням ціануратного циклу.

Аналогічні перетворення спостерігалися для композитів, сформованих з ММТ-І.28Е та ММТ-І.30Е (спектри не наводяться). Оскільки по завершенню процесу тверднення при 210°С на ІЧ-спектрах ПЦС/аміно-ММТ залишаються смуги валентних коливань при 1633-1637 $см^{-1}$ (валентні коливання –О–С(NH)=NH) і на ІЧ-спектрах для всіх зразків при 1733-1737 $см^{-1}$ (валентні коливання –NH–CO–NH–груп),



, де **R, R'** – алкіл або арил.

Рисунок 2. Схема основних хімічних процесів, які мають місце при формуванні нанокомпозитів ПЦС/аміно-ММТ.

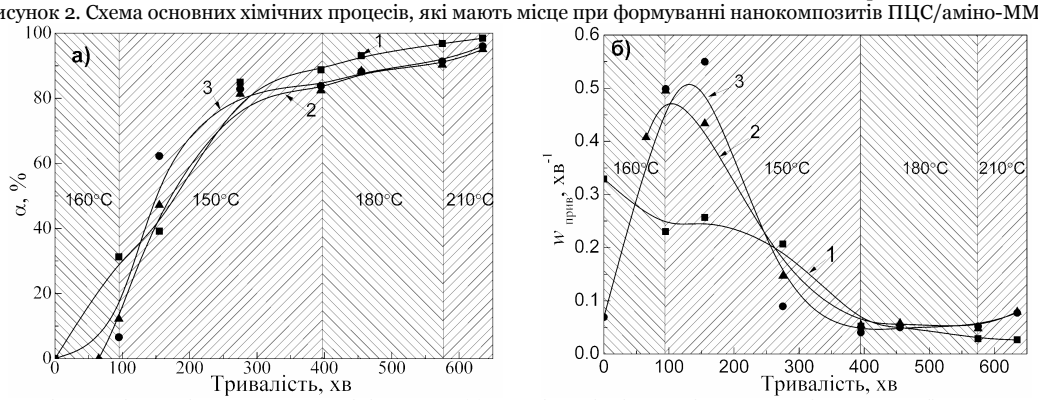


Рисунок 3. Кінетичні криві утворення поліціанурату (а) та відповідні часові залежності приведеної швидкості реакції поліциклотримеризації (б) в системах ДЦЕФ/ММТ-І.31PS (1), ДЦЕФ/ММТ-І.28Е (2), ДЦЕФ/ММТ-І.30Е (3).

можна зробити висновок про те, що в синтезованих нанокомпозитах наряду з поліциклотримеризацією ДЦЕФ має місце хімічне прищеплення аміно-ММТ до ПЦС за реакціями наведеними вище.

Для кількісної оцінки впливу модифікованих ММТ та типу їх функціональних груп на процес формування ПЦС було розраховано конверсію ціанатних груп α та швидкість реакції поліциклотримеризації в досліджуваних системах. Відповідні кінетичні криві твердннення та часові залежності приведеної швидкості формування ПЦС наведені на рис. 3.

Встановлено, що в присутності функціоналізованих ММТ типова S-подібна форма кінетичної кривої поліциклотримеризації диціанових естерів зберігається, при цьому конверсія ДЦЕФ прискорюється і реакція починається майже одразу та більше половини – O–C≡N-груп диціанового мономеру витрачаються вже на першій стадії нагрівання (при 160 °С). Необхідно зазначити, що в присутності ММТ-І.28Е диціановий мономер полімеризувався швидше, ніж при використанні ММТ-І.30Е, що обумовлюється наявністю в ММТ-І.28Е більш реакційноздатних функціональних груп. У свою чергу, найбільший каталітичний ефект реакції поліциклотримеризації проявляє ММТ-І.31PS (див. рис. 3, крива 1), що може бути спричинене вмістом 0.5-5 мас.% амінопропіл-триетоксисилану в останньому. Однак, незалежно від типу аміно-ММТ, що використовувався, конверсія ціанатних груп по завершенню високотемпературного синтезу всіх досліджених зразків нанокомпозитів складала майже 99 %. З рис. 3б видно, що максимальна швидкість хімічних перетворень в системах ДЦЕФ/ММТ-І.30Е і ДЦЕФ/ММТ-І.28Е досягається при 150 °С, а для зразка ДЦБЕ/ММТ-І.31PS максимальна втрата ціанатних груп відбувається вже на перших хвилинах змішування при кімнатній температурі. Встановлено, що після завершення стадії твердннення при 150 °С швидкість реакції поліциклотримеризації для всіх досліджуваних систем залишається постійною незалежно від типу аміно-ММТ, що використовувався.

Таким чином, можна зробити висновок, що отримані результати є наслідком подвійного впливу функціоналізованих ММТ на конверсію ціанатних груп. По-перше, скорочення індукційного періоду у порівнянні з формування індивідуального ПЦС пов'язано з наявністю амінних груп модифікованих ММТ, які прискорюють реакцію поліциклотримеризації ДЦЕФ. По-друге, зростання швидкості і глибини конверсії ціанату є наслідком перебігу паралельної реакції хімічного прищеплення між ДЦЕФ і амінними групами ММТ з утворенням імідокарбонатів і карбаматів. Тобто, вплив всіх досліджених аміно-ММТ має каталітичний характер.

Автори висловлюють подяку ЦККП в ІХВС НАН України за проведення досліджень методом ІЧ-спектроскопії.

1. Silva A.A., Dahmouche K., Soares B.G. *Appl. Clay Sci.,* **2011**, *54*, 151-158.
2. Azeez A. A., Rhee K.Y., Park S.J. et al. *Composites, B*, **2013**, *45*, 308-320.
3. Chemistry and Technology of Cyanate Ester Resins, Hamerton I., Ed., **1994**, 357p.
4. Kinloch A.J., Taylor A.C. *J. Mat. Sci.*, **2002**, *37*, 433-460.
5. Advances in Nanocomposites: Synthesis, Characterization and Industrial Applications, Reddy S.R., Ed., **2011**.
6. Bergaya F., Lagaly G. *Appl. Clay Sci.,* **2011**, *19*, 1-3.
7. Chemiche berichte, Zahn H., Ed., **1964**, 2969-3262.

EFFECT OF LONG-TERM HEATING ON STRUCTURE STABILITY OF POROUS POLYCYANURATES

K.G. Gusakova[1], O.P. Grigoryeva[1], A.M. Fainleib[1], O.N. Starostenko[1], J.-M. Saiter[2], D. Grande[3]

[1]Institute of Macromolecular Chemistry, NAS of Ukraine
48, Kharkivske shose 02160 Kyiv, Ukraine
polymernano@ukr.net
[2]AMME-LECAP International Lab EA 4528 Université de Rouen
76801 St. Et. du Rouvray, France
[3]Institut de Chimie et des Matériaux Paris-Est, UMR 7182 CNRS – Université Paris-Est
Créteil Val-de-Marne, 94320 Thiais, France

The effect of long-term isothermal heating of nanoporous polycyanutate-based compositions at ambient air at 50-150°C has been investigated. The changes in structure, morphology and stability of the porous film materials produced were estimated. The influence of initial composition and type of the porogen used on kinetic peculiarities of thermal treatment was also established. The reaction order and rate constants as well as apparent activation energy of long-term high-temperature treatment were calculated.

Along with unique combination of desirable properties (high thermal and chemical resistance, dimensional stability etc.) polycyanurate networks (PCNs) display the main advantages as compared to other highly cross-linked polymers, namely ability of long-term service at elevated temperatures (around 150°C and higher), stability in aggressive media, low moisture absorption etc. Such characteristics provide the leading positions for their application in high-tech industries including airspace sector [1]. Formation of porous PCNs allows widening of the existing application fields. Recently, we have reported on synthesis and characterization of thermally stable nanoporous PCNs through chemically-induced phase separation technique [2]. Moreover, the influence of thermal treatment on basic physical-chemical properties was also established [3]. It is known that thermal and thermal-oxidative stability at elevated temperatures determine the upper service temperature and the environmental conditions under which the polymer materials can be used.

Therefore, the present work aims determination of the effect of long-term isothermal heating on air at different temperatures on morphological characteristics and stability of nanoporous PCN-based film materials produced.

For that purpose, nanoporous PCN-based compositions revealed through multistage process were synthesized. On the first stage, homogeneous mixture of 4,4'-ethylidenediphenyl dicyanate comprising 30-50 wt.% of porogen (dimethyl-, dibutyl- or dioctylphtalate) was combined with a catalyst complex (cobalt acetyl acetonate II (170 ppm) and nonylphenol (2 phr)) at 90 °C. Then high-temperature curing through step-by-step heating from 150 to 210 °C for 9 h was fulfilled. Porous structure was formed by extraction in acetone (for ~24 h) of dimethyl-, dibutyl- or dioctylphtalate (DMP, DBP or DOP, respectively) from the corresponding PCNs formed. Finally additional isothermal treatment of the samples at *T* = 50, 100 or 150 °C for 48 h was carried out. To determine the weight change with exposure time the samples were periodically removed from the oven and weighted. The porous structure of the samples after extraction and heating was studied by scanning electron microscopy (SEM) and DSC-thermoporometry analysis. SEM micrographs were obtained using a LEO 1530 microscope equipped with a high-vacuum Gemini Column at accelerating tensions ranged from 1 to 5 kV. The application of DSC-thermoporometry technique to PCN porous materials along with pretreatment procedure were previously described earlier [4]. The DSC thermograms were recorded from -50 to 5 °C at a heating rate of $1°C \cdot min^{-1}$ using Perkin Elmer Diamond DSC apparatus.

The chemical process associated with the PCN formation in the presence of inert porogens, such as DMP or DBP, was previously studied in [2]. No physical-chemical interaction between the forming PCN networks and porogens was found [2]. Using Fourier infra-red spectroscopy measurements the presence of porogens in the PCN networks investigated prior to extraction procedure was also established [3]. Analysis of gel-fraction data allowed concluding full extraction of porogens from the corresponding PCN-based samples with an initial porogen content of 30 wt.% of DMP or DBP. Residual amount of porogens after extraction of PCN/DMP = 50/50 wt.% or PCN/DOP = 80/20 wt.% around 7-9 wt.% was found.

Therefore, to ensure full extraction of the porogens left and to determine the life time of the nanoporous films generated, i.e. to define the changes in structure and morphological characteristics after additional heating was performed.

Analysis of the time dependencies of mass loss (data not presented here) allowed concluding the occurrence of strong dependence between the heating temperatures applied and mass loss; the higher temperature of treatment the higher mass loss values. It was also established that constant masses could be reached after a treatment time of

~5 h. The highest mass loss (~16-18 wt.%) was observed for the extracted PCN composition (with initial DMP content equal to 50 wt.%) heated at 150°C for 48 h and the lowest value were found for nanoporous PCN formed through extraction of 30 wt.% of DMP after additional thermal treatment at 50 °C.

The FTIR spectra (not presented here) confirmed the absence of essential difference in chemical structures after long-term heating for all the samples investigated.

Using SEM and DSC-thermoporometry studies the effect of thermal ageing on porous structure was also investigated. The typical SEM micrographs for the samples heated at different temperatures are shown in Figure 1. The presence of porous structure after heating for all the samples investigated was detected. One can see that depending on the initial composition and heating temperature the pore shape and size from longitudinal channels with canal section of around 20-40 nm to sphere-like pores reaching 50 nm and higher were changed. By means of DSC-thermoporometry data pore size distribution from 20 to 140 nm for all the compositions investigated was determined (not shown here). After heating of porous PCNs with initial content of DMP = 50 wt.% or DOP = 20 wt.% the increase of pore sizes from 34 to 43 nm and from 33 to 65 nm, respectively, was found. Thus, one can conclude that during isothermal heating moisture diffusion in bulk material and in the surface layer, and also vaporization of DMP or DOP residuals from the corresponding porous PCNs take place.

To describe the processes occurred during heating classical kinetic laws were applied. The basic equation characterizing a product of a temperature-dependent function *k(T)*, and a composition- or conversion-dependent term *f(X)* was used:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)\, f(X),$$

where T is absolute temperature; α is the normalized fraction conversion defined from $\alpha=(m_o-m_i)/(m_o-m_\infty)$, where m_o stands for the initial mass of the sample, m_i represents the sample mass at time i and m_∞ corresponds to the mass at an infinite time [5].

Figure 2a represents the normalized $\alpha=f(T)$ curves obtained for the nanoporous PCN after extraction of 30 wt.% of DMP and isothermal heating at 50-150°C. Since the constant weight of all the porous samples in the investigated temperature region was reached after ~4 h of isothermal heating so, as a first approach the weight of the samples after 4 h was taken as a m_∞. The direct dependence of increasing of α values at higher heating temperatures was established.

Process of thermal heating of the nanoporous PCNs studied was characterized by Avrami-Kolmogorov-Erofeev equation (Fig. 2b) [5]. Approximation coefficients of variations between experimental values with trend lines were found to be around 0.986-0.995.

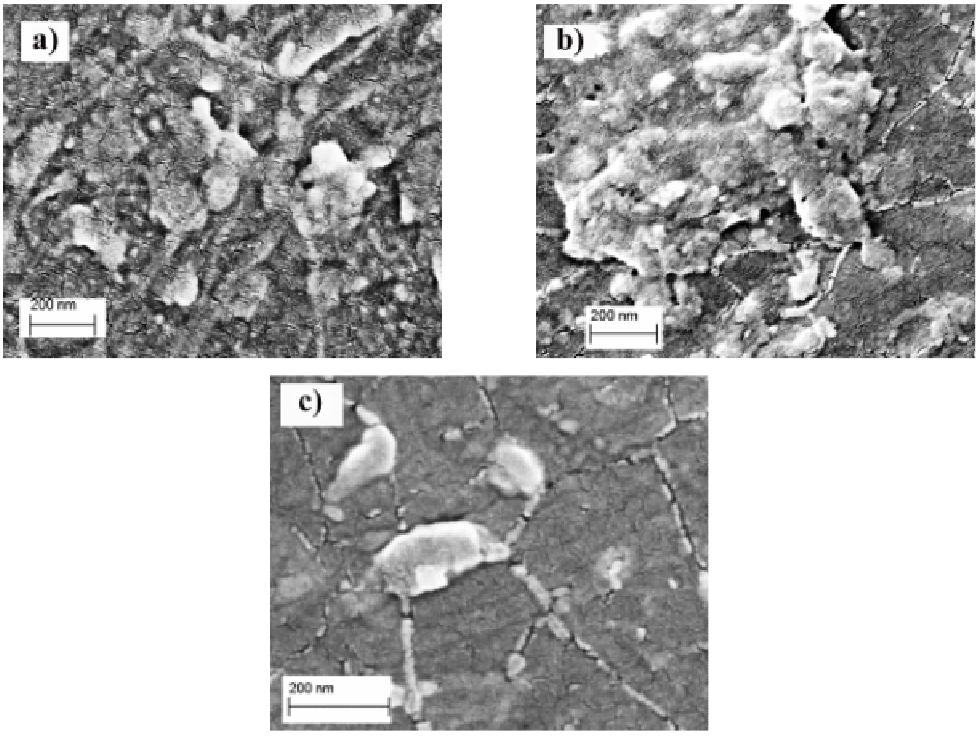


Figure 1. Typical SEM micrographs of porous PCNs heated at 50 °C (a), 100 °C (b) or 150 °C (c). Initial amount of DMP was equal to 30 wt.% (a, c) or 50 wt.% (b).

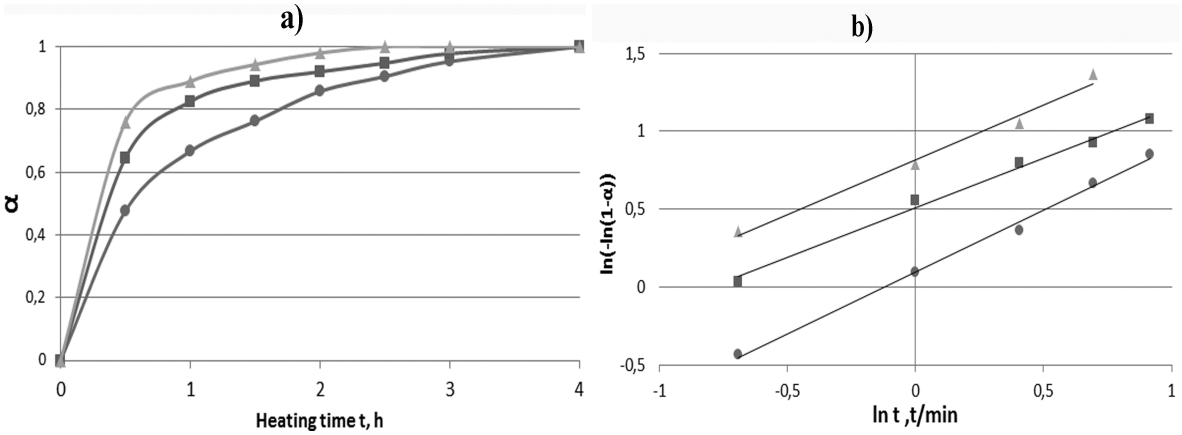


Figure 2. Typical variations of the rate of transformation with time for nanoporous PCN (a) and the dependence of ln(-ln(1-α)) *vs.* ln *t* according to Avrami-Kolmogorov-Erofeev equation (b). The initial amount of DMP was equal to 30 wt.%. Experiments were performed at 50 °C (round symbols), 100 °C (square symbols) and 150 °C (triangles).

From Figure 2b one can observe the same slope of curves at higher temperatures of heating that confirmed the absence of any additional processes. Thus, it can be concluded that no changes in structure of the nanoporous PCN samples at 50-150 °C take place. Constant rates as a slope of the curves obtained at different temperatures were calculated. Using the relation deduced in [5] combining Avrami-Kolmogorov-Erofeev equation describing the variations of α with time and Arrenius equation expressing the effect of temperature *k(T)* the order of the reaction and constant rate were calculated. The reaction order was found to be around 1 at the temperature range studied. The apparent activation energy was ~25-30 kJ·mol^{-1}. Analogous dependencies for the other compositions heated evidenced the existence of similar chemical structure of all the nanoporous PCNs investigated and invariable high-performance stability in a wide temperature range.

Acknowledgment. The authors are grateful to the NAS of Ukraine and the CNRS of France for financial support under PICS project No. 5700 (Ukraine-France cooperation 2011-2013).

1. Thermostable Polycyanurates. Synthesis, Modification, Structure and Properties, Fainleib A., Ed., Nova Sci. Publ., New York, **2010**.
2. Grande D., Grigoryeva O., Gusakova K., Fainleib A., *Eur. Polym. J.*, **2013**, *49*, 2162–2171.
3. Gusakova K., Starostenko O., Grigoryeva O., Fainleib A., Youssef B., Saiter J-M., Boiteux G., Grande, D. *Polym. Mat. Sci. Eng.*, **2013,** *108*, 34-35.
4. Grigoryeva O., Gusakova K., Fainleib A., Grande D. *Eur. Polym. J.* **2011**, *47*, 1736-1745.
5. Devallencourt C., Saiter J. M., Capitaine D. *Polym. Eng. Sci.* **1999**, *39*, 413-421

ОРГАНО-НЕОРГАНІЧНІ МЕМБРАНИ, ОДЕРЖАНІ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗОМ

О.І. Демчина[1], В.В. Кочубей[2], І.Ю. Євчук[1], З.М. Коваль[2], Г.В. Романюк[2]

[1]Відділення фізико-хімії горючих копалин ІнФОВ ім. Л.М. Литвиненка НАН України
вул. Наукова, 3а, 79053, Львів, Україна
demchynaoksana@ukr.net
[2]Національний університет "Львівська політехніка"
вул. С. Бандери, 12, 79013, Львів, Україна
groman@polynet.lviv.ua

Насьогодні актуальним завданням є створення протонпровідних мембран з покращеними характеристиками, зокрема, стійкістю за температур 100 – 200°С при нижчих затратах на їхнє виготовлення. Такі мембрани є ключовим елементом полімер-електролітних паливних елементів – екологічно безпечних високоефективних пристроїв для генерування електричної енергії, які зможуть у перспективі широко використовуватись на автотранспорті, а також як стаціонарні та портативні джерела енергії [1, 2]. Мембрани у паливних елементах повинні відповідати ряду вимог: забезпечувати високий рівень іонної провідності, бути достатньо міцними та одночасно з цим мати роздільні властивості щодо газоподібного палива (водню) і окислювача (кисню). У випадку застосування їх у метанольних паливних елементах мембрани повинні бути непроникні для метанолу, щоб виключити можливість дифузії метанолу від анода до катода, що призводить до втрати палива (так званий "метанольний кроссовер"). Присутність метанолу на катоді також знижує напругу на ньому і в цілому знижується ефективність паливного елемента [3].

Комерційно найуспішніші перфторовані сульфовмісні електролітні мембрани для паливних елементів Nafion (Du Pont, США) характеризуються високою протонною провідністю і хімічною стійкістю. Однак, вони мають проблему "метанольного кроссовера". Крім цього, недоліком цих мембран є їхня висока вартість і зниження протонної провідності за високих робочих температур.

У зв'язку з цим інтенсивно розробляються альтернативні типи полімерних та композитних мембран. В останні роки все більшого поширення набувають органо-неорганічні композитні матеріали, які синергетично поєднують властивості органічної та неорганічної складових. Золь-гель технологія є одним з найпоширеніших методів одержання органо-неорганічних композитів. Формування сітки наповнювача відбувається у таких системах *in situ*, що забезпечує змішування компонентів на нанорівні, а також спрощує технологічну схему процесу. Створення протонопровідних мембран з покращеними характеристиками на основі гібридних органо-неорганічних золь-гель матеріалів дозволяє за рахунок підбору компонентів системи у широких межах варіювати властивості композиційного матеріалу.

Нами проведено синтез органо-неорганічної мембрани на основі золь-гель системи 3-гліцидоксипропілтриметоксисилану. Даний прекурсор застосовували у ряді робіт [4, 5], оскільки було показано, що присутність гліцидилової групи у структурі кремнеземних частинок сприяє додатковому структуруванню системи. Розчинником служив етиловий спирт, водний розчин ортофосфорної кислоти додавався як каталізатор гідролізу даного прекурсора. Золь-гель систему (ЗГС) вводили в полімеризаційну композицію (ПК): суміш акрилових мономерів (акрилонітрилу, акриламіду, сульфопропіл-акрилату) та фотоініціатора 2,2-диметокси-1,2-дифенілетан-1-ону – і піддавали УФ опроміненню. Вміст золь-гель системи у загальній суміші складав 20% об. Для забезпечення утворення сітчатої структури додавали 3% зшивача – N,N'-метилен-бісакриламіду.

У результаті фотоініційованої кополімеризації синтезовано гібридний органо-неорганічний кополімер, органічною складовою якого є акриловий кополімер, а неорганічною – полісилоксанові частинки, утворені в результаті гідролізу та поліконденсації 3-гліцидоксипропілтриметоксисилану.

Термостійкість одержаного матеріалу досліджували термогравіметричним та диференційним термічним аналізом на дериватографі Q-1500 D (Paulik-Paulik-Erdey) у динамічному режимі (швидкість нагрівання зразка – 5 °С/хв.) в температурному інтервалі 20 – 750 °С. На дериватограмі досліджуваного зразка органо-неорганічного матеріалу (Рис.1) спостерігаємо втрату маси зразка (17,3%) в температурному інтервалі 20 – 125 °С, що супроводжується ендоефектом на кривій DTA; це, очевидно, пов'язано із втратою фізично зв'язаної води та розчинника. Хімічно зв'язана вода випаровується у наступному температурному інтервалі – до 214 °С, при цьому втрата маси складає 8,2 %. В інтервалі температур 214 – 335 °С втрата маси зразка (18,1%) може бути пов'язана із руйнуванням сульфогруп. Тут також спостерігаємо ендоефект

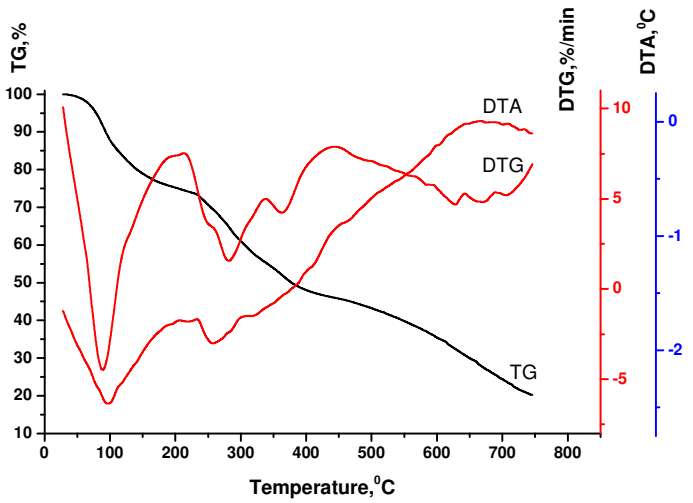
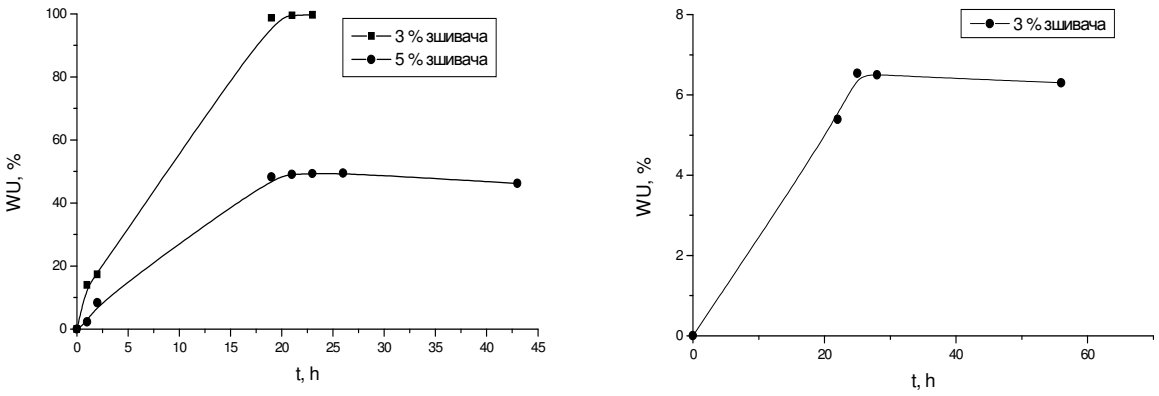


Рисунок 1. Дериватограма зразка 20% ЗГС : 80% ПК.



(а) (б)

Рисунок 2. Водопоглинання (а) і набрякання в метанолі (б) зразка 20% ЗГС : 80% ПК.

на кривій DTA. В області температур 335 – 450 °С руйнуються з'єднувальні містки, при ще вищих температурах відбувається термоокисна деструкція матеріалу.

Отже, синтезована мембрана може працювати без деструктивних змін при температурах до ≈ 200 °С.

Для забезпечення протонної провідності матеріал мембрани повинен характеризуватись значним водопоглинанням. Водопоглинання зразків було оцінено за зміною їхньої маси до і після сушки. Встановлено суттєву залежність водопоглинання від вмісту зшивача (Рис. 2 (а)), що можна пояснити утворенням більш щільної структури матеріалу.

У той же час спостерігаємо незначне набрякання синтезованого композитного матеріалу в метанолі, що важливо при експлуатації мембран в паливних елементах метанольного типу (Рис. 2 (б)).

Протонну провідність синтезованого композита забезпечують сульфогрупи $–SO_3H$, які вводяться в композит сульфовмісним мономером (сульфопропілакрилат). При дисоціації сульфогруп у водному середовищі утворюються протони, які й надають матеріалу протонної провідності.

Протонна провідність синтезованих органо-неорганічних мембран була виміряна методом імпедансної спектрометрії на приладі AUTOLAB (Голландія). Експериментально виміряні дійсний та уявний опір зразка в діапазоні частот 10 – 10^6 Гц дозволили побудувати діаграму Найквіста і з неї визначити питому протонну провідність зразка, яка складала ≈ 10^{-5} См/см.

Отже, за сумою показників синтезований із застосуванням золь-гель методу нанокомпозитний матеріал може бути взятий за основу для подальших досліджень з одержання високоякісних протонпровідних мембран.

1. Добровольський Ю.А., Писарева А.В., Ленова Л.С., Карелін А.І. Новые протонпроводящие мембраны для топливных элементов и газовых сенсоров. // “Альтернативная энергетика и экология”, 2004, 12(20), С. 36-41.
2. Іванчев С.С., Мякін С.В. Полимерные мембраны для топливных элементов: получение, структура, модифицирование, свойства // Успехи химии, 2010, 79(2), С. 117-134.
3. J. Wootthikanokkhan, N. Seeponkai. Methanol permeability and properties of DMFC membranes based on sulfonated PEEK/PVDF blends. // Journal of Applied Polymer Science, 2006, 102, P. 5941-5947.
4. Жильцова С.В., Михальчук В.М., Пурікова О.Г., Білошенко В.О. Властивості епоксидно-силоксанових композитів, одержаних при різних способах формування золю полісилоксанових частинок. // Вопросы химии и химической технологии, 2010, С. 46 – 51.
5. S. Zhyltsova, V. Mykhalchuk, O. Platonova, V. Biloshenko. Epoxy-silica nanocomposites based on ethoxysilanes and diglycidyl ether of dicyclohexylolpropane. // Chemistry & Chemical Technology, 2011, V. 5, No. 1, P. 49 – 54.

ДОСЛІДЖЕННЯ КОПОЛІМЕРИЗАЦІЇ 2-ГІДРОКСІЕТИЛМЕТАКРИЛАТУ З ПОЛІВІНІЛПІРОЛІДОНОМ У ПРИСУТНОСТІ БІМЕТАЛЕВИХ ЧАСТИНОК

Г.Д. Дудок, Н.Б. Семенюк, Н.В. Чопик, І.З. Дзяман

Національний університет "Львівська політехніка"
кафедра хімічної технології переробки пластмас
м. Львів, вул. С. Бандери 12, 79013
galyna_lukan@ukr.net

Дослідження наповнених полімерних систем підтвердили перспективність використання як наповнювачів для полімерів високодисперсних металевих порошків, зокрема, порошків нікелю, алюмінію, заліза, золота, молібдену, цинку, сплавів олова, германію і галію та інші. Серед великої кількості наповнювачів для полімерних композицій практично нічого не відомо про біметали, які завдяки своїм унікальним властивостям можуть значно розширювати діапазон застосування наповнених полімерних систем. Введення таких наповнювачів сприяє не тільки наданню полімерам специфічних властивостей, але й ефективно впливає на перебіг реакції полімеризації. Тому пошук нових методів одержання та модифікації полімерів з використанням наповнювачів з активною поверхнею, які могли б бути одночасно ініціюючим і модифікуючим агентом, є актуальним завданням хімії та технології полімерів.

Метою даної роботи було дослідити закономірності одержання та властивості нових гідрогелевих композиційних матеріалів з використанням наповнювачів з активною поверхнею різної дисперсності, зокрема біметалевих частинок.

Для полімеризації використовували композиції 2-гідроксіетилметакрилату (ГЕМА) з полівінілпіролідоном (ПВП); як біметалеві частинки використовували частинки заліза з металами Cu, Mg, Zn, Co, Ni. Діаметр частинок – 0,1…0,8 мм. Склад поверхні біметалів визначали з використанням скануючого електронного мікроскопа ZEISS EVO-40XVP із системою кількісного мікроаналізу INCA Energy 350. Співвідношення металів на поверхні біметалевих частинок змінювали умовами осадження. Дослідженнями виявлено, що окрім основних металів, біметалеві частинки містять такі елементи як карбон (до 4%) та оксиген (до 20%). Це дає можливість стверджувати, що дані частинки містять також оксиди та карбонати цих металів.

Для розроблення складу полімерного матеріалу досліджували вплив співвідношення біметалу і полімерної матриці в композиції на закономірності формування композиту та його фізико-механічні властивості. Виявлено ефективне ініціювання полімеризації з використанням біметалевих частинок та розраховані основні кінетичні параметри процесу. Низькі значення енергії активації дають змогу здійснювати полімеризацію за невисоких, у т.ч. і кімнатних, температур без використання традиційних пероксидних та азоініціаторів.

Виконані кінетичні дослідження дали змогу встановити вплив природи та співвідношення основних компонентів композиції, температури синтезу та дисперсності частинок на властивості одержаних композитів, що було використано для оптимізації композиційного складу матеріалу.

Можливість використання даних матеріалів значною мірою визначається їхніми експлуатаційними властивостями, тому одержані композити аналізували на питому електропровідність, водопоглинання, поверхневу твердість, питому намагніченість насичення. Встановлено взаємозв'язок складу вихідної композиції, природи та кількості біметалевих частинок з основними експлуатаційними характеристиками композитів.

ПОЛІМЕРИЗАЦІЯ СТИРЕНУ ЗА НАЯВНОСТІ ОКСИДУ ХРОМУ

В.С. Дутка[1], Я.П. Ковальський[2], Ю.В. Дутка[1]

[1]Львівський національний університет імені Івана Франка
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
vdutka@ukr.net
[2]Національний університет «Львівська політехніка»
вул. С.Бандери, 12, 79013, Львів, Україна

Досліджено вплив оксиду хрому (Cr_2O_3) на полімеризацію стирену. Показано, що збільшення вмісту Cr_2O_3 приводить до зростання швидкості термодеструкції пероксидів і швидкості полімеризації стирену. Величини енергії активації термодеструкції пероксидів та полімеризації стирену за наявності мінерального наповнювача були розраховані. Знайдені ступені прищеплення молекул полістирену до поверхні Cr_2O_3.

Оксид хрому (Cr_2O_3) входить до складу мінералів, які часто застосовують як наповнювачі для полімерних композиційних матеріалів. Крім того, оксид хрому використовують як природний пігмент. Вивчення полімеризації вінілових мономерів за наявності в полімеризаційній системі Cr_2O_3 може дати інформацію, яка дозволить управляти процесами затвердження полімерних покрить та покращувати їхні експлуатаційні властивості. В нашій роботі наведені результати з вивчення впливу Cr_2O_3 на полімеризацію стирену в масі за наявності різних ініціаторів, а саме: пероксиду бензоїлу (ПБ), олігомерного пероксиду себацинової кислоти (ОПСК) та гідропероксиду *трет*-бутилу (ГПТБ). Швидкість полімеризації визначали дилатометричним методом при різному вмісті Cr_2O_3 в полімеризаційній системі при безперервному перемішуванні реакційного середовища. Згідно з одержаними даними, зростання вмісту мінерального наповнювача в полімеризаційних системах приводить до незначного зменшення швидкості полімеризації стирену при використанні як ініціаторів ПБ та ОПСК. Залежність швидкості полімеризації від вмісту Cr_2O_3 для систем, в яких застосовували ГПТБ, носить екстремальний характер. При цьому максимум на кривих залежності швидкості від ступеня наповнення зміщується в сторону більшого вмісту Cr_2O_3 в системах із збільшенням концентрації ГПТБ (рис.).

Отримані закономірності вказують, що досліджувані пероксидні сполуки по-різному ведуть себе в полімеризаційній системі. При чому, поверхня наповнювача впливає на розклад пероксиду та на перебіг полімеризації стиролу. Вивчення швидкості розкладу пероксидів за наявності Cr_2O_3 підтверджує цей висновок.

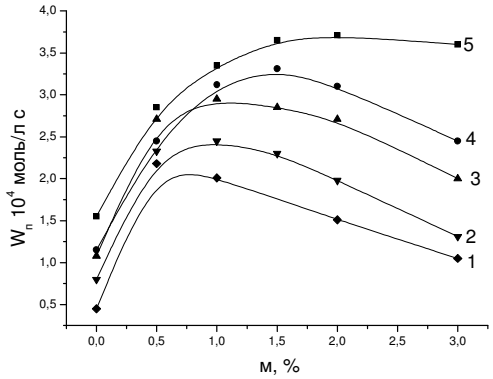


Рисунок. Залежність швидкості полімеризації (W_n) стирену від вмісту оксиду хрому (m) в полімеризаційній системі. Температура 353 К. Концентрація ГПТБ, моль/л: 1 – 0,03; 2 – 0,05; 3 - 0,08; 4 – 0,10; 5 – 0,15.

Вивчення розкладу досліджуваних пероксидів від вмісту Cr_2O_3 вказує на те, що у всіх випадках наповнювач збільшує швидкість термодеструкції. Для ОПСК та ПБ з ростом вмісту оксиду хрому в системі сумарні константи швидкості термічного розкладу змінюються незначно. У випадку ГПТБ вплив вмісту Cr_2O_3 на числові значення констант швидкості розкладу (k) проявляється більшою мірою. Результати з вивчення впливу температури на швидкість термічного розкладу діацильних пероксидів наведені в таблиці 1.

Таблиця 1

Кінетичні та активаційні параметри реакції терморозкладу перекису бензоїлу та олігомерного пероксиду себацинової кислоти та ефективності ініціювання полімеризації (f) стирену в присутності оксиду хрому

Вміст Cr_2O_3, %мас.	k 10^5 c^{-1}, $\Delta k = \pm 0{,}03k$						$E_{ак}$, кДж/моль	L_p	f
	338	343	348	353	358	363			
Пероксид бензоїлу (ПБ) 0,03 моль/л									
0	-	1,35	2,46	5,41	-	18,6	137	0	0,90
1,0	0,77	1,55	3,05	5,83	10,7	20,0	132	0,19	0,57
2,0	0,84	1,71	3,33	6,11	12,4	-	134	0,26	0,51
3,0	0,95	2,04	3,81	6,73	13,9	-	132	0,35	0,43
Олігопероксид себацинової кислоти (ОПСК) 0,03 осн.моль/л									
0	3,46	6,47	11,5	21,7	38,5	-	119	0	0,40
2,0	3,77	6,84	11,8	22,3	38,6	-	117	0,03	0,35

З ростом температури швидкість термічного розкладу ОПСК та ПБ зростають. Збільшення вмісту Cr_2O_3 в системі також приводить до збільшення k. Енергії активації процесів термодеструкції ПБ та ОПСК для процесів, проведених за наявності Cr_2O_3, нижчі, ніж в гомогенних системах (табл. 1). Вказаний факт може свідчити про взаємодію досліджуваних пероксидів з поверхнею Cr_2O_3. Поряд з ростом швидкості термічного розкладання пероксидів ОПСК та ПБ швидкість полімеризації зменшується. Цей факт свідчить про те, що на поверхні Cr_2O_3 проходить непродуктивний розклад ініціатора. Подібну ситуацію спостерігали в роботі [1] при вивченні впливу аеросилу на полімеризацію та термічний розклад досліджуваних ініціаторів. Одним з можливих механізмів розкладу є атака кислотних поверхневих груп Cr_2O_3 на пероксидну групу з наступним гетеролізом О-О зв'язку. Кількісно охарактеризувати розклад на поверхні можна часткою гетерогенно-каталітичного розкладу (L_p), числові значення цього параметру наведені в табл. 1. Величину обчислювали за формулою: $L_p = (k_p - k)/k_p$, де k_p і k – сумарні константи швидкості розкладу в присутності мінерального наповнювача та в гомогенній системі, відповідно. Непродуктивний розклад ініціаторів на поверхні Cr_2O_3 буде впливати на ефективність ініціювання реакції полімеризації стиролу (f). Знайдені числові значення величин f підтверджують цей висновок. Для знаходження числових значень величин f були проведені досліди з полімеризації стирену за наявності відомого інгібітора радикальних процесів - тетрахлорбензохінону. Отримані результати підтверджують висновок про непродуктивний розклад діацильних пероксидів ОПСК та ПБ на поверхні Cr_2O_3, в ході якого не утворюються активні частинки, здатні ініціювати полімеризацію стирену. Збільшення вмісту Cr_2O_3 в полімеризаційній системі приводить до зменшення ефективності ініціювання полімеризації.

Результати з вивчення впливу Cr_2O_3 на розклад ГПТБ при різних температурах наведені в табл. 2.

Слід відзначити, що в інтервалі досліджуваних температур 313 - 333 К при відсутності твердого наповнювача Cr_2O_3 ГПТБ практично на розкладається. Введення оксиду хрому в досліджувані системи приводить до суттєвого зростання швидкості розкладу пероксиду ГПТБ. Числові значення сумарної енергії активації з ростом вмісту Cr_2O_3 зменшується з 96 кДж/моль при відсутності мінералу до 56 кДж/моль при наявності 2,0 %мас. оксиду хрому в системі.

Таблиця 2

Кінетичні та активаційні параметри реакції терморозкладу гідропероксиду *трет*-бутилу в присутності оксиду хрому

Вміст Cr_2O_3, %мас.	$k\ 10^5\ c^{-1}$, $\Delta k = \pm 0{,}03k$					$E_{ак}$, кДж/моль
	313 К	318 К	323 К	328 К	333 К	
0	-	-	-	-	-	96*
0,5	4,30	6,63	10,1	15,2	21,2	70
1,0	8,50	12,9	18,5	27,0	39,0	66
2,0	14,9	20,9	28,8	40,0	54,2	56

$E_{ак}$ визначена з точністю ±4,0 кДж/моль; * $E_{ак}$ визначена в інтервалі температур 338-363 К.

Отримані результати вказують на окисно-відновний характер взаємодії ГПТБ з поверхнею мінерального наповнювача. При чому вклад реакції ГПТБ – поверхня Cr_2O_3 значно вищий, ніж у випадку взаємодії ОПСК та ПБ з оксидом хрому. Виходячи з результатів полімеризаційних дослідів та даних термічного розкладу можна зробити висновок, що у випадку ОПСК та ПБ поверхня Cr_2O_3 слабо впливає на полімеризацію стирену. Вказаний висновок підтверджують результати вивчення впливу концентрації цих пероксидів на швидкість полімеризації. Як і слід було чекати, порядок за ініціатором для ОПСК та ПБ для всіх випадків рівний 0,5 і не залежить від вмісту Cr_2O_3 в системі. Результати дослідження порядку за ініціатором (**n**) для дослідів з ГПТБ при різному вмісті Cr_2O_3 в полімеризаційній системі наведено в табл. 3. При невисоких ступенях наповнення полімеризаційної системи за наявності ГПТБ числове значення **n** рівне 0,32, що нижче значень для процесів полімеризації, в яких обрив ростучих полімерних ланцюгів перебігає за бімолекулярним механізмом. Однією з можливих причин зменшення порядку реакції за ініціатором може бути значний вклад в сумарну реакцію обриву ростучих полімерних радикалів на первинних радикалах [2]. Враховуючи концентрування ГПТБ на поверхні Cr_2O_3 та генерування вільних радикалів імовірність процесу обриву на первинних радикалів суттєво зростає.

Таблиця 3

Кінетичний порядок реакції (n) полімеризації стирену за ініціатором (ГПТБ) при наявності Cr_2O_3

Температура 353 К

Вміст Cr_2O_3, %мас.	$W_п\ 10^4$ моль/л с; при концентрації ГПТБ, моль/л					**n**
	0,03	0,05	0,08	0,10	0,15	
0	0,66	0,83	1,05	1,18	1,44	0,49
1,0	1,99	2,46	2,95	3,03	3,44	0,32
1,5	-	2,22	2,79	3,12	3,67	0,46
2,0	1,41	1,89	2,64	2,97	3,59	0,60
3,0	0,94	1,23	1,92	2,27	3,48	0,82

Похибка у визначенні $W_п$ не перевищувала 2%.

При поступовому збільшенні вмісту Cr_2O_3 в полімеризаційній системі призводить до зростання числового значення **n** до 0,82 (табл. 3). Вказаний факт вказує на те, що при високих ступенях наповнення поряд з квадратичним обривом ростучих полімерних ланцюгів спостерігається лінійний обрив на поверхні Cr_2O_3. При вивченні полімеризації вінілових мономерів за наявності аеросилу та оксидів свинцю нами також був відзначений вклад лінійного обриву ростучих полімерних ланцюгів в сумарний процес [3]. Отримані результати вказують, що полімеризація стирену в наповнених системах перебігає за двома механізмами, а саме: в розчині та за участю поверхні мінерального наповнювача. Вивчення полідисперсності вказує, що ММР полістирену, який формується за наявності Cr_2O_3, широкий. Частина макромолекул полістирену, який утворюється в полімеризаційній системі за наявності Cr_2O_3, прищеплюється до поверхні наповнювача. Результати термогравіметричного аналізу вказують, що ступінь прищеплення полімеру (g), який формується за наявності ГПТБ, висока і складає 6%, тоді як для систем, ініціювання в яких здійснювали пероксиди ОПСК та ПБ, числові значення величини g значно менші. Отже, на основі отриманих результатів можна зробити висновок, що поверхня Cr_2O_3 впливає як на розклад пероксидної сполуки, так і параметри полімеризаційного процесу.

1. Цветков Н.С., Остапович Б.Б., Марковская Р.Ф., Дутка В.С. Влияние природы растворителя на кинетику термической деструкции пероксидов в присутствии аэросила.// Кинетика и катализ. 1985, т.26, № 2, с. 308-312.
2. Иванчев С.С. Радикальная полимеризация. Л. Химия. 1985. - 280 с.
3. Дутка В.С. Особливості полімеризації стиролу за наявності високодисперсних оксидів свинцю.// Полімерний журнал. 2011. Т.33. №3. С. 276-281.

ЕЛЕКТРОПРОВІДНІСТЬ ТА В'ЯЗКІСТЬ ВОДНО-ОРГАНІЧНИХ РОЗЧИНІВ КОПОЛІМЕРІВ МАЛЕЇНОВОГО АНГІДРИДУ

В.С. Дутка[1], Я.П. Ковальський[2], Ю.В. Дутка[1]

[1]Львівський національний університет імені Івана Франка
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
vdutka@ukr.net
[2]Національний університет «Львівська політехніка»
вул. С. Бандери, 12, 79013, Львів, Україна

Досліджено вплив ступеня нейтралізації карбоксильних груп макромолекул кополімерів малеїнового ангідриду на електропровідність та в'язкість водних та водно-органічних розчинів. Показано, що на в'язкість та електропровідність впливає як розчинник, так і природа кополімеру. Знайдено зміну енергії Гіббса (ΔG) при конформаційному переході глобула – макромолекулярний клубок. Числові значення величин ΔG залежать від природи розчинника та кополімеру.

Полімери на основі малеїнового ангідриду широко застосовуються на практиці як регулятори властивостей мінеральних суспензій, агенти поверхневої обробки волокон, коагулюючі та флокулюючі реагенти. В даній роботі наведені результати дослідження водно-органічних розчинів кополімерів стирен-малеїновий ангідрид (СМА), метакрилова кислота-малеїновий ангідрид (МКМА), вінілацетат-малеїновий ангідрид (ВМА) для порівняння наведені дані для відомого поліелектроліту поліметакрилової кислоти (ПМАК). Досліджувані кополімери синтезували в діоксані при однаковому мольному вмісті віниловий мономер-малеїновий ангідрид, використовуючи як ініціатор пероксид бензоїлу. Отримані кополімери осаджували, висушували і вимірювали характеристичні в'язкості та кислотні числа. Кислотні числа одержаних кополімерів вказують на те, що в ході синтезу в умовах наших дослідів утворюються полімерні продукти, в яких мономерні ланки в макромолекулі чергуються [1]. У водних розчинах ланка малеїнового ангідриду в макромолекулах отриманих полімерів, вступаючи в реакцію з водою, утворює відповідний кополімер малеїнової кислоти.

Характеристичні в'язкості [η] ПМАК та МКМА вказують, що розмір макромолекулярного клубка суттєво залежать від складу водно-органічного розчинника (табл.). Для ПМАК характеристична в'язкість найбільша в розчині вода-ДМФА, тоді як за цих же умов в ДМСО-вода величина [η] в 23 рази менша. Для МКМА числові значення [η] змінюються меншою мірою - від 1,20 до 0,44 дл/г (табл.). Для кополімеру СМА, який містить гідрофільні та гідрофобні групи, характеристична в'язкість змінюється в межах від 0,56 до 0,27 дл/г.

Методом потенціометричного титрування досліджуваних розчинів кополімерів за методикою [2] було визначено зміну енергії Гіббса при конформаційному переході глобула – макромолекулярний клубок. Нейтралізацію карбоксильних груп в макромолекулах досліджуваних полімерів проводили розчином КОН.

Отримані результати вказують, що для розчинів ПМАК зміна енергії Гіббса конформаційного переходу глобула - полімерний клубок практично не залежить від складу водно-органічного розчину і чисельні значення ΔG лежать в межах 0,313 – 0,388 кДж/моль. Для розчинів МКМА спостерігається залежність між числовими значеннями величин характеристичної в'язкості [η] та параметрами ΔG (табл.). Причому, чим менше числове значення [η], тим більша зміна енергії Гіббса конформаційного переходу глобула – макромолекулярний клубок. Для кополімеру СМА спостерігається подібна закономірність, однак числові значення ΔG при цьому значно менші. Органічний розчинник, змінюючи ступінь набрякання глобули кополімери, змінює і величину ΔG конформаційного переходу. Отримані результати вказують що, чим більший розмір глобули, тим менші енергетичні затрати для конформаційного переходу.

Таблиця

Характеристичні в'язкості кополімеру МКМА, ПМАК та СМА у водно-органічних середовищах (1:1) та зміна енергії Гіббса конформаційного переходу у цих умовах

Розчинник	ПМАК		МКМА		СМА	
	[η], дл/г	ΔG, кДж/моль	[η], дл/г	ΔG, кДж/моль	[η],* дл/г	ΔG, кДж/моль
ДМФА	2,80	0,388	1,20	0,640	0,56	0.123
Етанол	0,23	0,361	1,05	1,070	-	-
Ацетон	1,80	0,313	0,87	1,285	0,27	0.320
Діоксан	0,51	0,348	0,44	2,186	0,45	0.228
ДМСО	0,12	0,342	-	-	-	-
Метанол	0,27	0,385	-	-	-	-

*Виміри проведені при відсутності води.

Кополімери ВМА нестабільні у водних та водно-органічних середовищах, оскільки відбувається гідроліз естерних зв'язків у вінілацетатній ланці. Зміна конформаційного стану макромолекул досліджуваних полімерів при нейтралізації карбоксильних груп буде впливати на в'язкість розчинів. Залежність відносної в'язкості (η) від ступеня нейтралізації карбоксильних груп (β) приведена на рис. 1.

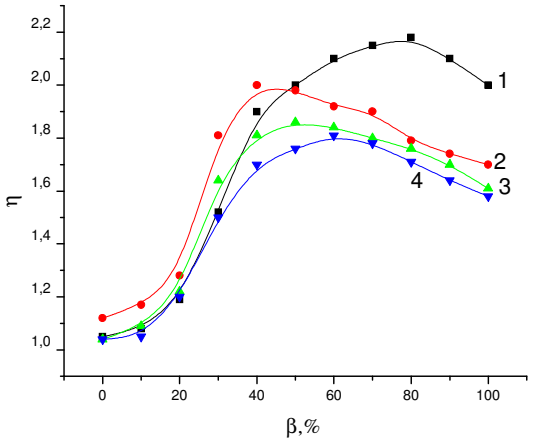


Рисунок 1. Залежність відносної в'язкості (η) від ступеня нейтралізації карбоксильних груп (β, %) МКМА. Температура 298 К. Концентрація МКМА – 0,4 г/дл. Розчинник: 1 – вода; 2 – ДМФА-вода (1:3); 3 – ацетон–вода (1:3); 4 – етанол–вода (1:3).

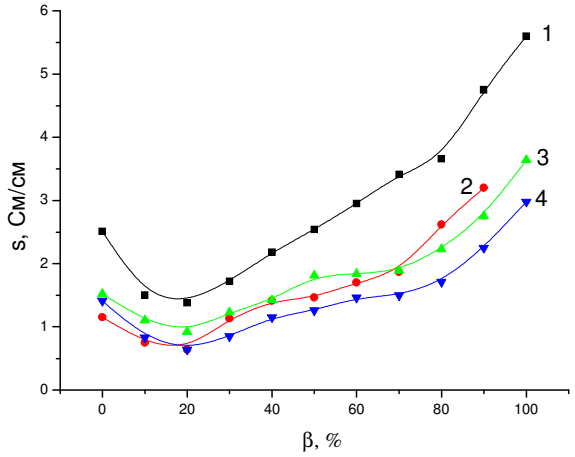


Рисунок 2. Залежність питомої електропровідності (s) від ступеня нейтралізації карбоксильних груп (β, %) МКМА. Температура 298 К. Концентрація МКМА – 0,4 г/дл. Розчинник: 1 – вода; 2 – ДМФА-вода (1:3); 3 – ацетон–вода (1:3); 4 – етанол–вода (1:3).

Невисокі ступені нейтралізації кислотних груп до 15% практично не змінюють в'язкості досліджуваних розчинів, а зростання β від 20 до 40% приводить до суттєвого зростання η. Нейтралізація 50-100% карбоксильних груп макромолекул МКМА приводить деякого зменшення числових величин η, при чому максимум на кривих залежності в'язкості від ступеня нейтралізації залежать від природи розчинника (рис. 1). Залежність в'язкості водних розчинів ПМАК від ступеня нейтралізації має інший характер [3], на початкових стадіях η поступово зростає, а при досягненні β 40% практично не змінюється.

Залежність питомої електропровідності досліджуваних розчинів від ступеня нейтралізації β носить складний характер. При значеннях β=20% на кривих спостерігається мінімум, а подальша нейтралізація карбоксильних груп макромолекули МКМА приводить до росту питомої електропровідності (рис. 2). Зменшення електропровідності при невисоких значеннях β свідчить про зв'язування рухливих іонів K^+ полімерною матрицею.

Результати вимірювання електропровідності перераховували на еквівалентну електропровідність (λ) за формулою:

$$\lambda = s/c_m p = sM_o/c,$$

де $c_м$ – молярна концентрація поліелектроліту; p - ступінь полімеризації; M_o - молярна маса мономерної ланки кополімеру; c - масово-об'ємна концентрація МКМА. Еквівалентна електропровідність в свою чергу рівна:

$$\lambda = (\lambda_к + \lambda_{пм})\alpha,$$

де $\lambda_к$ та $\lambda_{пм}$ еквівалентна електропровідність йонів калію та полімерної матриці, відповідно; α - ступінь іонізації. Судячи з отриманих результатів, вклад в сумарну еквівалентну електропровідність величин $\lambda_{пм}$ невисока, тому можна знайти ефективну ступінь іонізації $\alpha^* = \lambda/\lambda_к$. Отримані значення ефективних ступенів іонізації та розраховані величини добре співпадають при невисоких ступенях. Результати з вивчення в'язкості та електропровідності розчинів кополімерів на основі малеїнового ангідриду вказують на те, що конформаційний перехід глобула – макромолекулярний клубок проходить при ступенях нейтралізації карбоксильних груп 30-40%.

Таким чином, змінюючи ступінь нейтралізації карбоксильних груп кополімерів малеїнового ангідриду можна міняти в'язкість, електропровідність та конформаційний стан макромолекул у водних та водно-органічних розчинах.

1. Кабанов В.А., Зубов В.П., Семчиков Ю.Д. Комплексно-радикальная полимеризация. М. Химия 1987.- 256 с.
2. Практикум по высокомолекулярным соединениям / под ред. В.А.Кабанова М. Химия 1985. - 224 с.
3. Никипанчук Д.М., Яремко З.М., Федушинская Л.Б. Электропроводность водных растворов ионизированной полиметакриловой кислоты и конформация макромолекул // Журн. физ. химии. 1999. Т.73. №1. С. 70-73.

АДГЕЗІЙНА МІЦНІСТЬ ГЕРМЕТИЗОВАНОГО ШВА В МЕДИЧНОМУ ОДЯЗІ СПЕЦІАЛЬНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ

О.А. Жданова, Т.С. Шостак. С.М. Березненко

Київський національний університет технологій та дизайну
Немировича-Данченка, 2, 01011 Київ, Україна
olgazhdan@dl.knutd.com.ua

Робота присвячена дослідженню міцності герметизованого шва, який розгорнуто як тканий конструкційний композит, що складається з шарів поліефірних трикотажу і тканини, а також полівінілхлоридної плівки. Вивчено морфологія герметизованого шва та залежність адгезійної міцності від тиску та температури при його створенні.

За останні роки зросли вимоги до спеціального одягу медичного призначення. Для виготовлення бар'єрного одягу широко застосовуються матеріали з полімерними покриттями. Такий одяг перешкоджає проникненню та впливу небезпечних чинників на організм працюючого хірурга, в такому одязі ниткові з'єднання повинні додатково проходити герметизацію. В роботі проведено дослідження впливу умов герметизації швів на адгезійну міцність.

При утворенні герметизованого шва основною операцією, що визначає герметичність шва, є проклеювання тканини синтетичною плівкою. Тому вивчення закономірностей та особливостей проклеювання волокнистих матеріалів полімерною плівкою є важливим в проблемі створення непроникності.

Якість герметизації шва суттєво залежить не тільки від властивостей плівки та тканини, а також від взаємодії між ними, в першу чергу від адгезійної взаємодії на межі поділу полімерна плівка - тканина, оскільки саме міцність зчеплення визначає ефективність передачі напруження через межу поділу. Тому для спрямованого регулювання властивостей композитів потрібно знати адгезію компонентів один до одного та закономірності її зміни під впливом різних факторів.

Плівку з полівінілхлориду (ПВХ) наносили на текстильні матеріали двох видів (поліефірні тканина та трикотаж) ламінатором зі спеціальним регулюванням. GSM 95/11, швидкість ламінування складала 2.0 м/хв., тиск гарячого повітря 0,7 бар, температура 250°С.

За допомогою мікроскопу MSt 130 (Польща) та камери для мікроскопу ETREK DCM520 було проведено мікроскопічні дослідження багатошарової структури герметизуючого шва. Визначали адгезійну міцність герметизованих багатошарових з'єднань. На поверхню герметизуючої полімерної плівки за допомогою адгезиву (етиленпропіленового каучуку СКЕПТ-40) приклеювали заздалегідь вирізаний шматок алюмінієвої фольги з боку трикотажної тканини, після чого поміщали у сушильну камеру, де витримували протягом 30 хвилин.

Адгезійну міцність контакту плівка - трикотаж визначали як максимальне зусилля відшарування армованого фольгою шару трикотажу на розривній машині Zwick/Roell. В верхньому затиску закріпляли армований фольгою трикотаж, в нижньому – плівку з приклеєною тканиною.

На рис.1 представлена мікрофотографія ущільнюючого шва. Як видно, після прокладання між цими тришаровими «пакетами» ще одного шару герметика при створенні герметизуючого шва петлі менш щільного трикотажного полотна заглиблюються в цей «новий» шар герметика, що дозволяє створити майже безперервний шар латексу між тканинами, в якому «утоплені» окремі петлі трикотажного полотна.

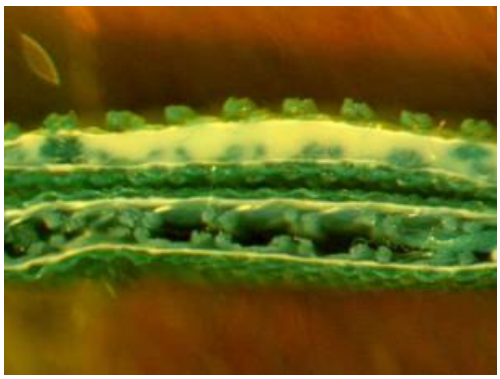


Рисунок 1. Мікрофотографія герметизованого шва.

Відомо. що трикотажні структури, утворені переплетінням ниток, дозволяють реалізувати значно більш широкий діапазон властивостей, ніж ткані структури. Герметизований шов можна розглядати як текстильний композит, утворений комбінацією полімерного зв'язуючого з системою тканин та трикотажу, одержаних текстильними методами [1]. В цьому композиті текстильний компонент забезпечує міцність при розтягуванні та стабільність розмірів, а полімерна плівка утворює гнучкий непроникний бар'єр. Кожен з компонентів окремо не має необхідних для герметизованого шва властивостей, але в єдиній системі полімерний

адгезив та армуючі текстильні каркаси складають гнучкий композит.

В табл.1 наведено одержані значення адгезійної міцності в досліджених адгезійних сполуках.

Таблиця 1

Фізико-механічні показники адгезійних контактів в герметизованому шві

Адгезійний контакт	Міцність при відшаруванні, кН/м
Тканина – полімерна плівка	37,2 ± 0,2
Трикотаж – полімерна плівка	20,6 ± 0,3
Герметизований шов	21,9 ± 0,4

Ці дані задовільно збігаються з обговореними вище структурними особливостями формування контакту полімерної плівки з щільною тканиною та «розрідженим» трикотажним полотном.

Одержані в даному дослідженні результати дозволяють зробити висновки щодо особливостей кінетики герметизації шва в залежності від структури текстильного матеріалу та в подальшому розробляти параметри технологічного процесу для прогнозування міцності герметичних з'єднань.

Методом Оуенса – Вендта [2] визначені поверхневі натяги γ, γ^d, γ^h тканини та герметизуючої плівки.

Таблиця 2

Складові поверхневої енергії компонентів герметизованого шва

Компонент	γ, мН/м	γ^d, мН/м	γ^h, мН/м
Тканина	41,2±2,9	34,1±1,9	7,1±1
Трикотаж	38,7±2,1	32,9±1,1	5.8±1
Плівка	41,6±2,7	39,8±2,1	1,7±0,7

Було досліджено змочування зразків герметизуючої плівки та тканини і трикотажу, для яких проводилась герметизація шва, водою та циклогексаном. Вода була обрана для визначення крайового кута змочування поліефірної тканини для медичного одягу, виходячи з того, що кров, як відомо [3] на 92% складається з води.

Динамічний поверхневий натяг плазми складає 67-77 мН/м [4], що співрозмірно з поверхневим натягом води (72.8 мН/м), Статичний поверхневий натяг крові більш постійний (близько 60 мН/м), але суттєво збільшується при пониженні температури – при t= 38°С складає 47 мН/м, а при t=18°С - 60 мН/м

Міцність адгезійних сполук головним чином визначається міцністю адгезійного зв'язку. Основними факторами, що дозволяють в нашому випадку змінювати адгезійну міцність, є температура та тиск. Варіюючи цими факторами можна змінювати адгезійну міцність.

Методом математичного статистичного планування за допомогою ортогонального пану проведена оптимізація умов герметизації шва за даними двофакторного експерименту (2^3) при зміні тиску та температури, при яких проводиться герметизація шва. Для математичного опису процесу використано стандартний пакет програм «Graph 3D».

Регресійна залежність адгезійної міцності від тиску (x_1) та температури (x_2), одержана за експоненціальною моделлю, має вигляд:

$$У = \exp (2{,}7725 – 4{,}70938X_1 – 0{,}010625X_2 + 2{,}3438X_1^2 – 1{,}25X_2^2 - 1{,}65625X_1X)$$

Модель адекватна з 95%-ою достовірністю. Поверхня відгуку представлена на рис.2.

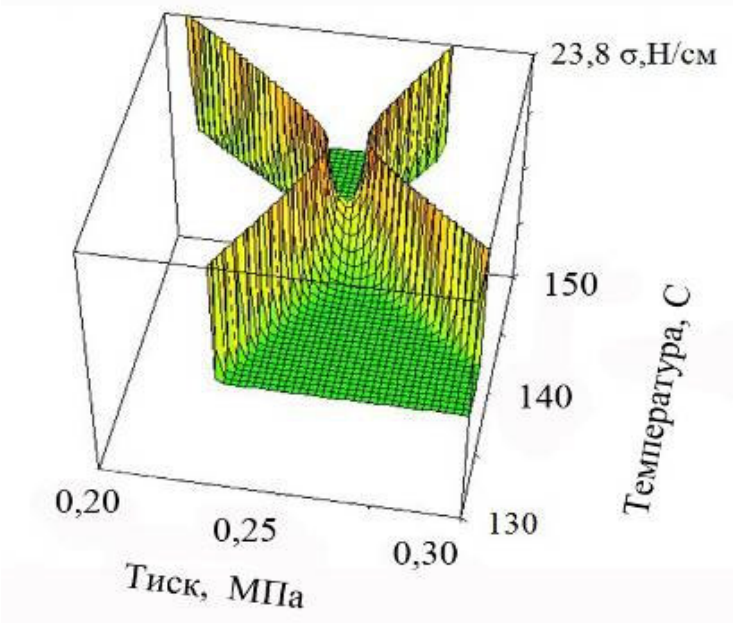


Рисунок 2. Поверхня відгуку експоненціальної моделі.

Як видно з рис.2, при значенні тиску 0,3 МПа, адгезійна міцність герметизуючого шва практично незмінна в інтервалі температур 137-143°С.

1. Тканые конструкционные композиты: Пер. с англ./ Под ред. Т.-В. Чу и Ф. Ко.- М.: Мир, 1991.- 432 с.
2. Owens D.K. and Wendt R.C., J.Appl. Polymer Sci. 13 (1970) p. 1741.
3. Бурмистров Е.Н. Клиническая лабораторная диагностика. Основные исследования и показатели.- М.: «Шанс», 2005, 92 с.
4. Зайцев С.Ю. Мембранные структуры на основе синтетических и природных полимеров М.: ФГОУ ВПО МГАВМиБ. 2006.- 190 с.

САМООРГАНІЗОВАНІ РЕАКЦІЙНОЗДАТНІ СУБМІКРОННІ ЧАСТИНКИ НА ОСНОВІ ХІТОЗАНУ ТА ОЛІГОПЕРОКСИДУ

О.Ю. Жолобко, О.Г. Будішевська, Н.Ю. Соломко, В.А. Дончак, Х.І. Гаргай, С.А. Воронов

Національний університет «Львівська політехніка»
вул. С. Бандери, 12, 79013, Львів, Україна
budish@polynet.lviv.ua

Методом міжмолекулярної електростатичної взаємодії хітозану з олігопероксидом, що містить функціональні карбоксильні групи, одержані pH-чутливі самоорганізовані реакційноздатні субмікронні частинки. Досліджено вплив pH середовища та мольного співвідношення вихідних речовин на розміри частинок. На їх основі одержані ковалентно зшиті pH-чутливі частинки.

Для удосконалення існуючих способів введення препаратів у орган-мішень створені різноманітні субмікронні транспортні системи цільової доставки лікарських препаратів, а саме: нанокапсули, наногідрогелі, наночастинки типу «ядро-оболонка» тощо [1]. Разом з тим, для одержання самоорганізованих систем, типу мікрочастинок, мікрокапсул, плівок, гідрогелів все частіше використовують методи, що базуються на міжмолекулярній електростатичній взаємодії поліелектролітів [2-6]. Особливо цікавими є роботи, присвячені електростатично самоорганізованим системам на основі хітозану. Показано, що такі наночастинки можуть застосовуватись як транспортні системи доставки лікарських препаратів у клітини-мішені [7, 8], виступати потенційними транспортними системами доставки протеїнів [9].

Метою цієї роботи було створення методу одержання pH-чутливих пероксидованих самоорганізованих субмікронних сферичних частинок шляхом міжмолекулярної електростатичної взаємодії хітозану (Хіт) та олігопероксиду (ОП), який містить фрагменти поліетиленоксиду і піромелітової кислоти, та використання пероксидних фрагментів ОП для формування ковалентно зшитих pH-чутливих частинок.

Полімер Хіт являється поліелектролітом, макромолекули якого в кислому середовищі протонуються, причому величина сумарного заряду, а також їх конформація в значній мірі залежать від pH середовища. Разом з тим, ОП проявляє амфіфільні властивості, які зумовлені наявністю в його структурі гідрофільних ланцюгів поліетиленоксиду і ліпофільних ароматичних та алкільних фрагментів (рис. 1).

Формування міжмолекулярних агрегатів та їх самоорганізація у субмікронні частинки відбувається в результаті взаємодії аміногруп Хіт та карбоксильних груп ОП (після змішування розчинів Хіт і ОП) з утворенням інтерполімерних структур, обмежено розчинних за певних pH.

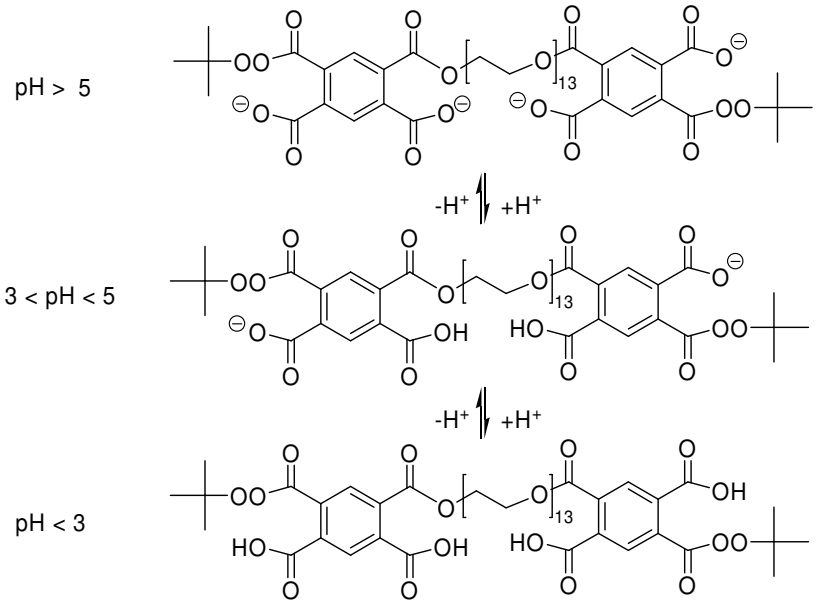


Рисунок 1. Структура ОП в залежності від pH.

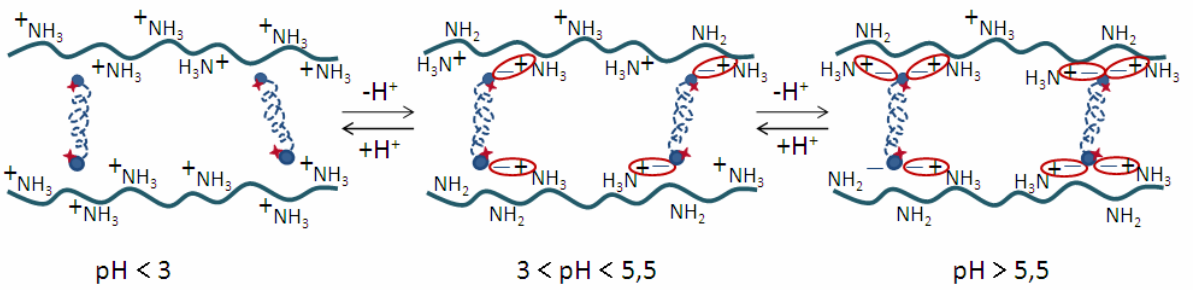


Схема 1. Принципова схема інтермолекулярної взаємодії між Хіт і ОП за різних pH середовища.

Ступінь іонізації карбоксильних груп ОП також визначається величиною pH. Внаслідок цього, взаємодія Хіт-ОП з утворенням інтермолекулярних структур залежить від pH (схема 1). Формування частинок Хіт-ОП відбувається у водному середовищі при pH 4,1-4,25, коли можлива тільки часткова дисоціація карбоксильних груп ОП і часткова протонізація аміногруп Хіт. При цьому утворюється колоїдна система, дисперсною фазою якої є частинки Хіт-ОП.

З СЕМ зображення частинок Хіт-ОП, одержаних при $COOH:NH_2$=0,9, видно, що вони мають сферичну форму і при pH 5,0 їх середній діаметр становить близько 300 нм (рис. 2).

Для визначення природи зв'язку між молекулами Хіт та ОП були записані FTIR спектри зразків хітозану та частинок Хіт-ОП. З рис. 3 видно, що після утворення частинок Хіт-ОП інтенсивність смуги поглинання $-NH_2$ групи в Хіт при 1630 $см^{-1}$ зменшується і в подальшому зникає при зростанні вмісту COOH у частинках. Одночасно з'являються дві смуги поглинання карбоксилат-аніону COO^-: перша - при 1570 $см^{-1}$, на яку накладається смуга поглинання катіону $-NH_3^+$ при 1600-1575 $см^{-1}$ та друга - при 1412 $см^{-1}$. Ці результати дають підставу стверджувати, що утворення частинок Хіт-ОП відбувається за рахунок солеутворення між аміногрупами Хіт та карбоксильними групами ОП.

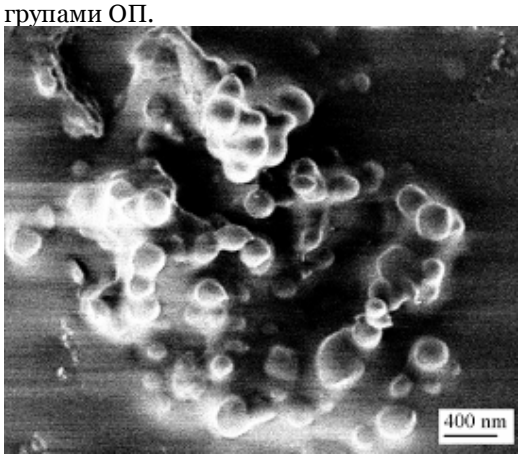


Рисунок 2. СЕМ зображення частинок Хіт-ОП дисперсії, одержаної при pH 5,0 та $COOH:NH_2$=0,9.

Встановлено, що на розміри частинок значний вплив спричиняє мольне співвідношення карбоксильних груп ОП та аміногруп Хіт. Так, зростання в системі вмісту COOH груп веде до збільшення кількості частинок і зменшення їх розміру, про що свідчать результати вимірювання світлопропускання та світлорозсіювання дисперсій, що утворюються.

Це підтверджується також зменшенням гідродинамічного діаметру частинок Хіт-ОП від 550 нм до 334 нм при збільшенні співвідношення карбоксильних груп ОП і аміногруп Хіт від 0,7 до 1 при pH 4,25. Одночасно зі зростанням співвідношення карбоксильних та аміногруп від 0,3 до 1,0 зменшується ξ-потенціал частинок від 35,0 до 17,4 мВ. Очевидно, що збільшення вмісту карбоксильних груп сприяє утворенню більшої кількості іонних зв'язків між Хіт та ОП і, відповідно, зменшенню концентрації не зв'язаних протонованих аміногруп в об'ємі частинки. Електростатичні сили відштовхування між позитивно зарядженими ланцюгами Хіт послаблюються, що призводить до ущільнення структури частинок Хіт-ОП і зменшення їх розмірів.

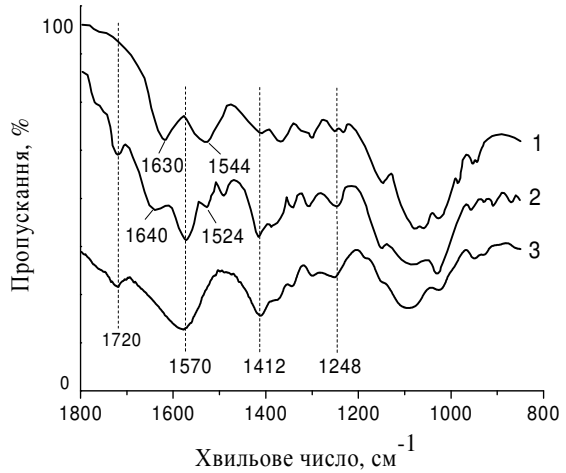


Рисунок 3. FTIR спектри Хіт (1) та частинок Хіт-ОП, одержаних при pH 4,3 та різних співвідношеннях $COOH:NH_2$: (2) - $COOH:NH_2$=0,4; (3) - $COOH:NH_2$=0,9.

Стабільність дисперсії самоорганізованих частинок Хіт-ОП забезпечується наявністю на поверхні частинок протонованих аміногруп Хіт, які створюють поверхневий позитивний заряд, що перешкоджає їх агрегації. Зразки, що містили надлишок аміногруп за 3,0< pH < 5,0 були стабільними, а розмір частинок не змінювався протягом 10-14 днів. При еквімолярному співвідношенні карбоксильних та аміногруп за pH 4,25÷5,0 дисперсія втрачає стабільність і відбувається агрегація частинок. При такому співвідношенні Хіт та ОП всі протоновані аміногрупи зв'язані з іонізованими карбоксильними групами, що спричиняє зниження заряду поверхні Хіт-ОП та зменшення електростатичної стабільності дисперсії. Тому, для забезпечення стабільності дисперсій необхідно підтримувати надлишок вільних аміногруп.

На іонний механізм зв'язування макромолекул Хіт з ОП в процесі самоорганізації частинок вказує те, що їх утворення можливе лише в певному діапазоні pH середовища (3,0÷5,5). При pH<3,0 більшість аміногруп Хіт перебувають у протонованому стані, в той час, як карбоксильні групи ОП практично недисоційовані, отже не здатні утворювати іонні зв'язки. При pH > 5,5 амонійні групи Хіт депротонуються і переходять в незаряджену форму, втрачаючи здатність до солеутворення з іонізованими карбоксильними групами ОП. Тільки в інтервалі pH 3,0÷5,5 система містить протилежно заряджені ланцюги Хіт та ОП, які здатні до електростатичної взаємодії і самовпорядкування.

Встановлено, що розмір частинок дисперсної фази залежить від pH середовища. При зростанні pH від 3,0 до 5,0 гідродинамічний діаметр сформованих частинок Хіт-ОП зменшується в 2-2,5 рази. Така зміна зумовлена зростанням ступеня дисоціації карбоксильних груп ОП, що призводить до посилення електростатичної взаємодії та ущільнення молекул Хіт та ОП. У свою чергу, при зниженні pH від 5,0 до 3,0 аміногрупи Хіт протонуються, що веде до зростання інтенсивності електростатичного відштовхування між однойменно зарядженими ланками макромолекул Хіт та покращення їх гідратації. Все це призводить до збільшення розміру частинок Хіт-ОП та зростання їх ξ-потенціалу.

При pH < 2,8 карбоксильні групи ОП практично не дисоціюють і втрачають здатність утворювати іонні зв'язки, що унеможливлює електростатичну взаємодію між Хіт та ОП і частинки розчиняються. При зростанні pH розчину знову спостерігається утворення дисперсної системи. Отже, самоорганізація частинок Хіт-ОП носить зворотній характер, а частинки проявляють властивості іонно зшитого гідрогелю і pH-чутливі властивості.

Особливістю одержаних частинок Хіт-ОП є наявність в їх структурі реакційноздатних функціональних пероксидних груп, які під час термолізу забезпечують генерацію вільних радикалів. Так, після прогрівання при 60°C протягом 3 год частинок Хіт-ОП, сформованих при pH 3,5 і співвідношенні COOH та NH_2 груп 0,9, спостерігається зменшення їх гідродинамічного діаметру, що є наслідком утворення ковалентних зв'язків між фрагментами Хіт та ОП. Крім того, в результаті прогріву частинки втрачають здатність розчинятись в сильно кислих середовищах (pH < 2,8), що підтверджує наявність в них ковалентно зшитої тривимірної сітки. На відміну від іонно зшитих частинок, які в кислому середовищі розчиняються, ковалентно зшиті частинки лише набрякають і збільшують свої розміри.

1. Sinha R.; Kim G.J.; Nie S.; Shin D.M. *Mol. Cancer Ther.* **2006**, *5*, 1909.
2. Kizilay E.; Kayitmazer A.B.; Dubin P.L. *Advances in Colloid and Interface Sci.* **2011**, *167*, 24.
3. Müller M.; Reihs T.; Ouyang W. *Langmuir*. **2005**, *21*, 465.
4. Songa W.; Hea Q.; Möhwaldb H.; Yangc Y.; Li J. *Journal of Controlled Release* **2009**, *139*, 160.
5. Berger J.; Reist M.; Mayer J.M.; Felt O.; Peppasc N.A.; Gurny R. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics* **2004**, *57*, 19.
6. Willerich I.; Schindler T.; Grohn F. *J. Phys. Chem. B.* **2011**, *115*, 9710.
7. Hajdu I.; Bodnár M.; Filipcsei G.; Hartmann J.F.; Daróczi L.; Zrínyi M.; Borbély J. *Colloid & Polymer Science* **2008**, *286*, 343.
8. Keresztessy Z.; Bodnár M.; Ber E.; Hajdu I.; Zhang M.; Hartmann J.F.; Minko T.; Borbély J. *Colloid & Polymer Science* **2009**, *287*, 759.
9. Du J., Dai J., Liu J.L., Dankovich T. *Reactive and Functional Polymers* **2006**, *66*, 1055.

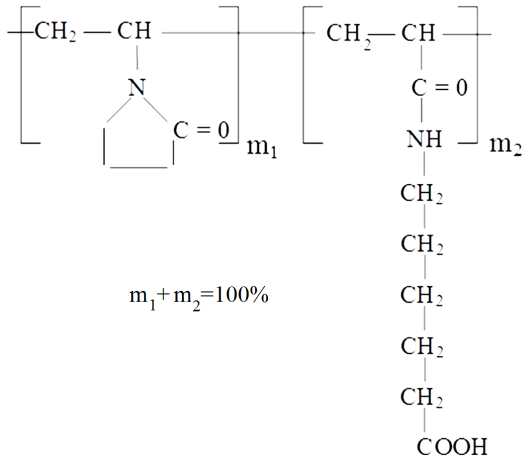
МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В РАСТВОРАХ СОПОЛИМЕРОВ N-2-ВИНИЛПИРРОЛИДОНА С N-КРОТОНОИЛ-АМИНОКАПРОНОВОЙ КИСЛОТОЙ

Н.В. Захарова, Е.Б. Тарабукина, М.С. Борисенко, М.В. Соловский

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук (ИВС РАН)
Большой пр.,31,199004 Санкт-Петербург, Россия
pikentij@yandex.ru

Сополимеры N-2-винилпирролидона (N-2-ВП) относятся к карбоцепным бионедеградируемым носителям лекарственных веществ (ЛВ). К ним предъявляются жёсткие требования по величине молекулярной массы (ММ), которая не должна превышать 40 000 Да – критического значения ММ синтетических полимеров, пропускаемых почками [1]. Для целей модификации ЛВ используются сополимеры ВП с ограниченными (20 000-30 000 Да) значениями ММ.

Синтезированы и охарактеризованы по строению и составу новые водорастворимые низкомолекулярные сополимеры N-2-ВП, содержащие 11-35 мол. % звеньев N-кротоноил-аминокапроновой кислоты (N-КАКК).



Целью работы явилось изучение молекулярных свойств сополимеров N-2-ВП с N-КАКК в зависимости от состава и условий синтеза и их поведения в разбавленных водно-солевых растворах.

Исследования проводились методами молекулярной гидродинамики и оптики (скоростная седиментация, изотермическая поступательная диффузия, вискозиметрия, статическое и динамическое рассеяние света) в растворе 0.1 н ацетата натрия. Для образцов различного состава были измерены коэффициент седиментации S_0, коэффициент диффузии D_0, характеристическая вязкость [η], парциальный удельный объем $\bar{V}$, инкремент показателя преломления dn/dc. Молекулярная масса определена методом светорассеяния (M_w) и седиментационно-диффузионным анализом (M_{SD}). Гидродинамический радиус макромолекул R_h.рассчитан из данных поступательной диффузии и динамического рассеяния света (ДРС). Методом ДРС в разбавленных растворах были зарегистрированы частицы двух размеров: индивидуальные макромолекулы и молекулярные ассоциаты.

Проанализирована взаимосвязь молекулярных и надмолекулярных характеристик сополимеров N-2-ВП с N-КАКК с условиями их синтеза. Показано, что новые карбоксилсодержащие сополимеры N-2-ВП, с учётом их строения, состава, молекулярных масс, могут рассматриваться в качестве перспективных носителей ЛВ сложной химической природы.

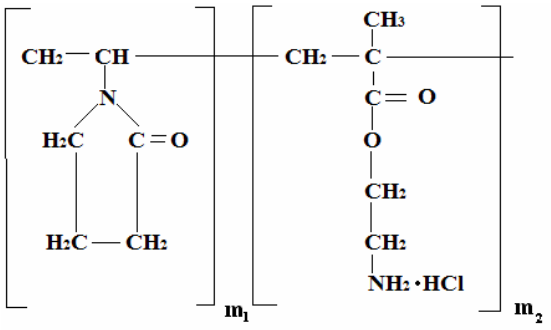
1. Hulme B., Hardwicke.//Clin. Sci. 1968. V. 34. P. 515-520.

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СОПОЛИМЕРОВ N-2-ВИНИЛПИРРОЛИДОНА С ГИДРОХЛОРИДОМ 2-АМИНОЭТИЛМЕТАКРИЛАТА И ИХ ВЗАИМОСВЯЗЬ С УСЛОВИЯМИ СИНТЕЗА

Е.Б. Тарабукина, Н.В. Захарова, Т.А. Праздникова, М.В. Соловский

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук (ИВС РАН)
Большой пр., 31, 199004 Санкт-Петербург, Россия
pikentij@yandex.ru

Сополимеры N-2-винилпирролидона (N-2-ВП), содержащие небольшое количество (15-30 мол %) реакционноспособных групп, успешно используются в качестве носителей и модификаторов различных лекарственных веществ (ЛВ). Сополимеры N-2-ВП с гидрохлоридом 2-аминоэтилметакрилата (ГХ 2-АЭМ) перспективны для создания антимикробного полимера (АП) для местного (наружного) применения.



$m_1+m_2=100\%$

При таком использовании значение молекулярной массы (ММ) сополимера не столь регламентировано, как в случае синтеза АП инъекционного введения. Вместе с тем определение ММ и других молекулярных характеристик, а также установление их зависимости от условий синтеза и состава сополимеров-носителей ЛВ является необходимым для направленного регулирования свойств этих сополимеров. Варьирование ММ полимерных слоев производных ЛВ позволяет изменять скорость отщепления ЛВ от полимерной матрицы и тем самым влиять на скорость поступления антимикробного препарата в рану.

Методами молекулярной гидродинамики и оптики (седиментационно-диффузионный анализ, статическое и динамическое рассеяние света, вискозиметрия) исследованы сополимеры ВП - ГХ2-АЭМ различного состава с содержанием функциональных звеньев от 10,9 до 35,8 %. Определены молекулярные массы сополимеров, гидродинамический радиус макромолекул R_h, а также измерены характеристическая вязкость [η], парциальный удельный объем $\bar{V}$, инкремент показателя преломления dn/dc в водно-солевом растворе. Показано, что в растворах сополимеров ВП-ГХ2-АЭМ в 0,1 н AcNa помимо индивидуальных макромолекул, присутствуют крупные надмолекулярные структуры с размерами порядка 100 нм. Формирование этих структур обусловлено гидрофобными фрагментами, содержащимися в звеньях ГХ2-АЭМ.

Изучена зависимость молекулярных характеристик от состава сополимеров ВП-ГХ2-АЭМ и от условий синтеза. Определены условия получения сополимеров, пригодных для модификации низкомолекулярных лекарственных веществ в целях пролонгирования их действия при наружном применении. Сополимеры ВП-ГХ2-АЭМ с оптимальными характеристиками были использованы для полимерной модификации офлоксацина – современного антимикробного препарата с широким спектром действия.

ІНІЦІЮЮЧА АКТИВНІСТЬ ВНУТРІШНЬОКОМПЛЕКСНИХ СПОЛУК МІДІ(II) НА ОСНОВІ 4-ФЕНІЛ(ТІО)СЕМІКАРБАЗИДУ ПРИ ПОЛІМЕРИЗАЦІЇ ВІНІЛОВИХ МОНОМЕРІВ

П.О. Іванченко, А.В. Грекова, Ю.К. Грекова, Т.В. Кокшарова

Одеський національній університет імені І.І. Мечникова
вул. Дворянська, 2, 65082, Одеса, Україна
alla785@ukr.net

Синтезовано координаційні внутрішньокомплексні сполуки аміноацетату та гліцилгліцинату міді(II) з 4-фенілтіосемікабазидом, а також сульфосаліцилату міді(II) з 4-фенілсемікарбазидом. Склад та будову комплексів встановлено за допомогою елементного аналізу, ІЧ-спектроскопії, спектроскопії дифузного відбиття, вивчено їх термічну стійкість.

Методом дилатометрії вперше вивчена кінетика полімеризації вінілових мономерів в масі в присутності внутрішньокомплексних сполук міді(II), як ініціаторів, в температурному діапазоні 323-363 К. Встановлено, що в умовах полімеризації вказані хелати є джерелом вільних радикалів. За ініціюючою активністю досліджені комплекси можна розташувати в ряд:

- аміноацетат біс(4-фенілтіосемікарбазид) міді(II) > гліцилгліцинат біс(4-фенілтіосемікарбазид) міді(II) > саліцилати біс(семікарбазид) міді(II) – для стиролу;
- гліцилгліцинат біс(4-фенілтіосемікарбазид) міді(II) > аміноацетат біс(4-фенілтіосемікарбазид) міді(II) > саліцилати біс(семікарбазид) міді(II) – для метилметакрилату;

Визначено кінетичні параметри полімеризації вінілових мономерів у присутності хелатів міді(II). Показано, що у присутності їх незначної кількості ($5 \cdot 10^{-4}$ моль/л) в полімеризаційній системі, процес реалізується з нижчою енергією активації ініціювання (85-114 кДж/моль) в порівнянні з термополімеризацією (160 кДж/моль)

Вивчено особливості полімеризації вінілових мономерів, ініційованою системами гідропероксид третинного бутилу – хелат міді(II). Показано, що ініціююча активність цих систем визначається природою хелату та мономеру. На основі експериментальних даних зроблено висновок, що найбільш ефективною ініціюючою системою є гідропероксид третинного бутилу - аміноацетат біс(4-фенілтіосемікарбазид) міді(II).

Проведено ІК-спектроскопічне дослідження структури полімерів, одержаних у присутності внутрішньо комплексних сполук міді(II) на основі 4-феніл(тіо)семікарбазиду. Спектральний аналіз дозволив виявити, що при полімеризації метилметакрилату, ініційованої цими комплексами, утворюється полімер з сіндіотактичною структурою.

СИНТЕЗ ЦИКЛОКАРБОНАТУ ТА «НЕІЗОЦІАНАТНИХ» ПОЛІГІДРОКСИУРЕТАНІВ НА ЙОГО ОСНОВІ

О.С. Калкаманова, Д.О. Літвінов, А.М. Каратєєв

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»
вул. Фрунзе, 21, Харків, 61002, Україна
karateev@kpi.kharkov.ua

Проведено синтез фурфурилоксипропилциклокарбонату за атмосферних умов у присутності амонієвих та фосфонієвих каталізаторів. На основі синтезованого циклокарбонату отримано новий різновид лінійних та сітчастих «неізоціанатних» полігідроксиуретанів (ПГУ) та визначені фізико-механічні властивості покриттів на їх основі. Синтезовані сітчасті ПГУ мають термозворотні властивості.

В останні роки особлива увага надається хімії циклокарбонатів. Це новий клас сполук для одержання екологічно безпечних «неізоціанатних» полігідроксиуретанів (ПГУ). Світові тенденції щодо використання CO_2, як мономеру, при отриманні циклокарбонатів – один із найбільш перспективних методів його утилізації як з екологічної, так і з економічної точок зору [1-3].

Наші дослідження спрямовані на синтез екологічно безпечних, реакційноздатних мономерів, із сировинної бази рослинного походження – циклокарбонатів (ЦК), на основі яких можна одержувати лінійні та сітчасті полімери з високими показниками фізико-механічних властивостей без використання високотоксичних вихідних компонентів (ізоціанатів).

Основний мономер для синтезу даних ПГУ – фурфурилоксипропилциклокарбонат (ФОПЦК), який синтезований із відновлюваної сировини: вуглекислого газу та фурфурилгліцидилового етеру (ЕФУ) – продукту переробки біомаси.

Проведено синтез вихідної сировини ФОПЦК під атмосферним тиском в присутності амонієвих та фосфонієвих каталізаторів - тетрабутиламоній броміду (ТБАБ), тетрафенілфосфоній броміду (ТФФБ), триметилцетиламоній броміду (ТМЦАБ), бензилтриетиламоній броміду (БТЕАБ) та тетраетиламоній броміду (ТЕАБ). Реакцію контролювали за зміною епоксидного числа.

Експериментальні результати синтезу ФОПЦК добре описуються кінетичним рівнянням першого порядку, див. рисунок. Параметри синтезу та розраховані константи швидкості представлені в таблиці 1.

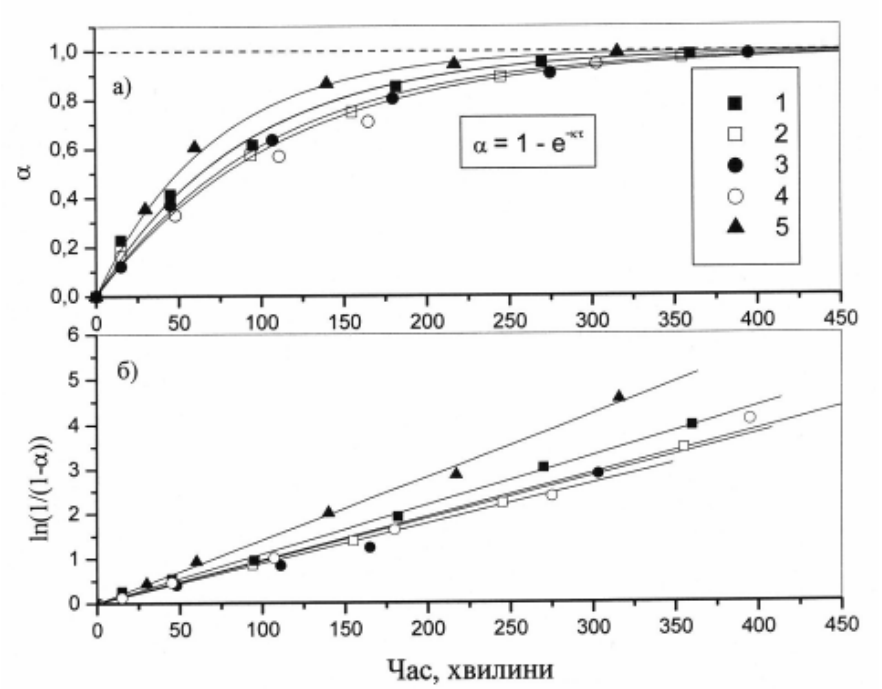


Рисунок. Кінетичні параметри синтезу ФОПЦК за атмосферних умов за температури 90°С з різними каталізаторами: 1) ТБАБ, 2) ТФФБ, 3) ТМЦАБ, 4) БТЕАБ, 5) ТЕАБ; (а) ступінь завершеності, (б) анаморфоза кінетичної кривої у рамках рівняння 1-го порядку. Символи – експериментальні дані, суцільні лінії – результати теоретичних обчислень.

Таблиця 1

Параметри синтезу ФОПЦК за атмосферних умов

Каталізатори	Температура реакції,°С	Об'єм вихідної речовини (ЕФУ), мл	Масова частка каталізатору,%	Витрати CO_2, л/год.	Порядок реакції, n	Константа швидкості реакції, $\times 10^{-2}$ хв$^{-1}$
ТБАБ	90	5	2	0,5	1	1,097
ТФФБ						0,948
ТМЦАБ						1,103
БТЕАБ						0,89
ТЕАБ						1,408

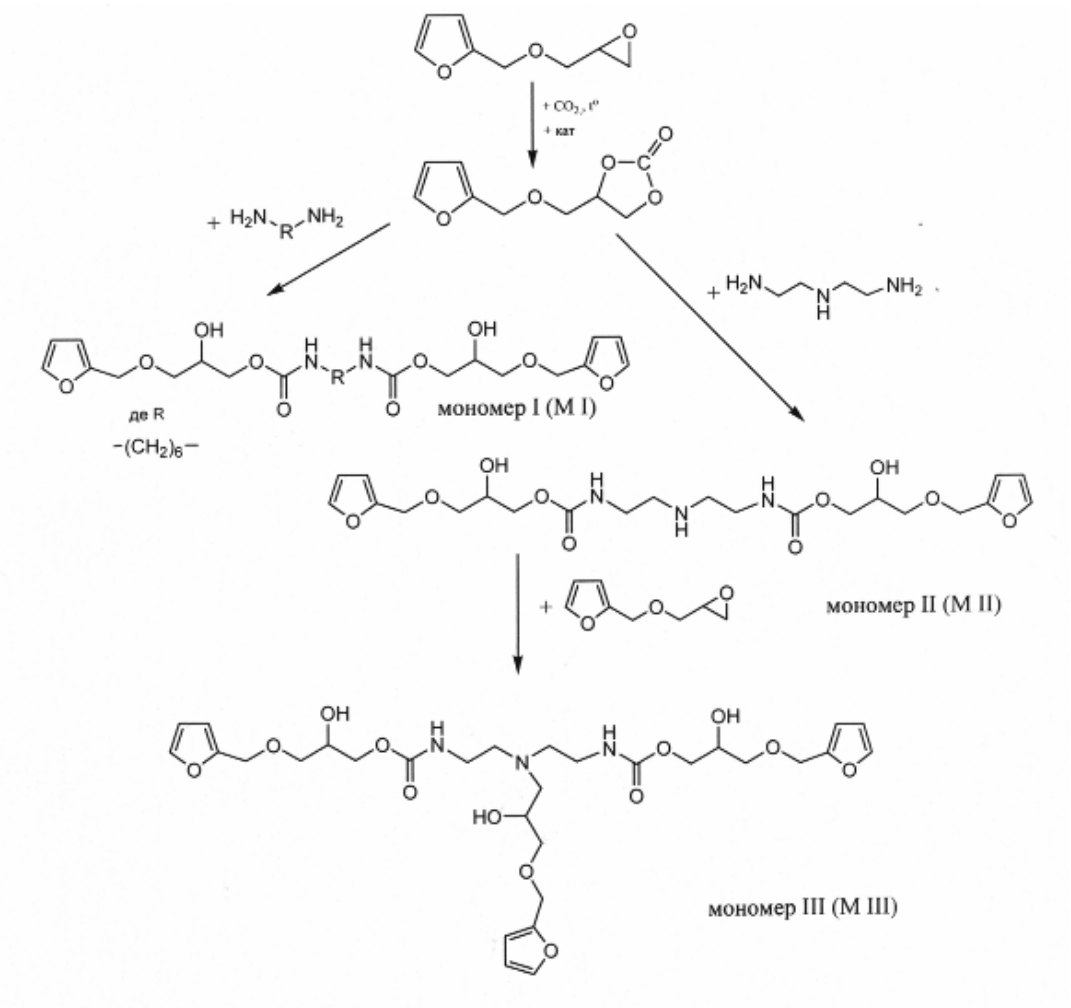


Схема 1. Синтез ФОПЦК та реакційноздатних мономерів на його основі.

Одержання ФОПЦК та реакційноздатних мономерів на його основі представлені на схемі 1.

При одержанні мономерів М І, М ІІ та М ІІІ реакцію циклокарбонатної групи ФОПЦК з первинною групою діамінів контролювали методом ІЧ-спектроскопії за зсувом смуги поглинання 1791 см$^{-1}$ (С=О циклокарбонатної групи) в область 1709 см$^{-1}$ (С=О уретанової групи). Синтезовані фурановмісні гідроксиуретани являють собою в'язку рідину темно-коричневого кольору.

Синтез лінійних ПГУ здійснювали за реакцією Дільса-Альдера (Д-А) між бісмалеїмідом (БМІ) гексаметилендіаміну та мономерами М І і М ІІ, схема 2. У разі використання трьохфункціонального мономеру М ІІІ отримують ПГУ сітчастої будови.

Кінетичні параметри реакції уретаноутворення та адуктоутворення Д-А досліджені методом диференційно-скануючої калориметрії. Обробку експериментальних данних здійснювали: диференційним методом, ізоконверсійним методом та методом Кісінджера. Значення енергії активації реакції уретаноутворення та адуктоутворення Д-А складає близько 100±20 кДж/моль та 45±12 кДж/моль відповідно.

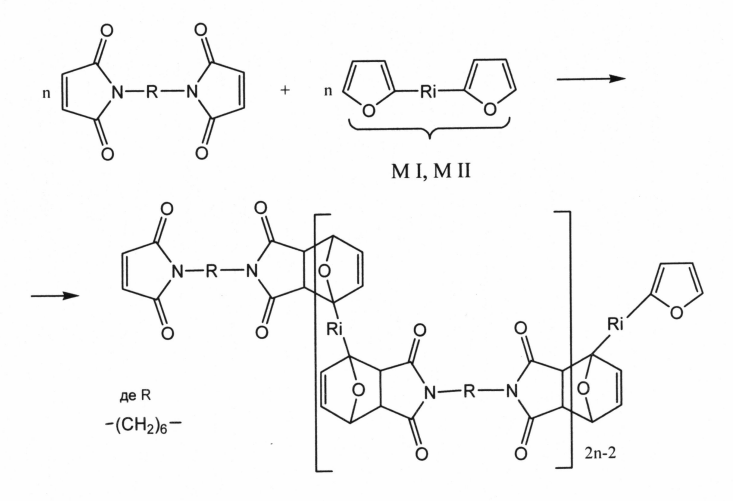


Схема 2. Синтез ПГУ за реакцією Д-А.

Таблиця 2

Фізико-механічні властивості отриманих ПГУ

Склад полімерів	Твердість, ум.од.	Удар, кгс·см	Згинання, мм	Гель-фракція, %	
				ацетон	диметилацетамід (ДМАА)
M I	0,65	10	5	-	-
M II	0,45	50	1	-	-
M III	0,68	30	1	95	9
M III/M I (0,75/0,25)	0,60	35	1	87	19
M III/M I (0,25/0,75)	0,55	40	1	80	17

На основі синтезованих мономерів та БМІ, при їх різних мольних співвідношеннях, одержані лінійні та сітчасті ПГУ, фізико-механічні властивості яких наведені в таблиці 2.

Таким чином, проведено синтез ФОПЦК за атмосферних умов. З усіх використаних каталізаторів найбільш активним каталізатором виявився ТЕАБ.

На основі синтезованого ФОПЦК отримано новий різновид «неізоціанатних» полігідроксиуретанів та визначені фізико-механічні властивості покриттів на їх основі. На прикладі синтезованих мономерів показана можливість варіювання фізико-механічних властивостей ПГУ. Значення гель-фракції отримані за допомогою використання низько- та висококиплячих розчинників (ацетон та ДМАА) вказують на термозворотність отриманих сітчастих ПГУ.

1. Л.Д. Шаповалов, О.Л. Фиговский, Б.Б. Кудрявцев // Вопросы химии и химической технологии – 2004. №1. С. 231.
2. Takeshi Endo // Prepr. Pap.-Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem.– 2004. Vol. 49 (1). P. 112-113.
3. Yoxi H., Lijun O., Yusheng Q., et.el. // Macromolecules – 2009. Vol. 42. P. 9251.

ДОСЛІДЖЕННЯ З ПІДВИЩЕННЯ ГЕРМЕТИЧНОСТІ ЕПОКСИДНИХ СКЛОПЛАСТИКОВИХ ТРУБ

О.Г. Карандашов[1], В.Л. Авраменко[2], Л.П. Підгорна[2], А.Г. Данільцев[1], Г.М. Черкашина[2]

[1]ООО «Стеклопластиковые трубы»
вул. Гарматна,6, 03067, Київ, Україна
nokturnok@gmail.com
[2]Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»
вул. Фрунзе, 21, 61002, Харків, Україна
avramenko@kpi.kharkov.ua

Встановлено, що модифікатори Пластур та УРЕП добре впливають на якість просочування склоровінгу зв'язним, підвищують показники ударної в'язкості та деформаційну теплостійкість зв'язного, герметичність отриманих склопластикових труб, знижують їх крихкість та не погіршують санітарно-хімічні властивості труб. Склопластикові труби на основі досліджених зв`язних можна використовувати для холодного та гарячого водозабезпечення, а також для транспортування різних рідких середовищ під тиском до 6,7 МПа.

У теперішній час існує проблема підвищення герметичності епоксидних склопластикових труб, використовуємих для транспортування холодної, гарячої води та інших рідких середовищ, тому що необхідно розширяти ринок їх експлуатації з підвищеним тиском середовищ.

Нами досліджено процес отримання склопластикових виробів на основі модифікованих епоксидних зв`язних і склоровінгу методом косошарової поздовжньо-поперечної намотки. Склопластики отримали при температурі (100-110) ^{0}С, часі твердення (5-15) хвилин. Внутрішній діаметр цих виробів складав 130 мм, а товщина стінки 2,5 мм.

До складу модифікованого зв`язного входили епоксидний олігомер CHS-Ероху 520, основний твердник модифікований метил-тетрагідрофталевий ангідрид ХТ-152Б, прискорювач УП-606/2, модифікатори - поліуретанові олігомери Пластур і УРЕП, а також пластифікатор дибутилфталат (ДБФ) і епоксидний аліфатичний олігомер ДЕГ-1. Кількість модифікаторів складала від 2 до 20 мас.%.

Вивчали вплив складу композицій на такі показники, як вміст та ступінь твердннення зв`язного, деформаційна теплостійкість, руйнівне напруження при кільцевому розтягу, герметичність, ударна в'язкість, водопоглинання склопластиків та їх санітарно-хімічні властивості.

Руйнівне напруження при кільцевому розтягу визначали шляхом розтягнення кільцевих зразків склопластикових труб по їх площині за допомогою внутрішнього тиску, який створюється жорсткими напівдисками пристрою випробувальної машині (стандарт ASTMD 2290-76).

При визначенні міцності зразок із заданою швидкістю навантажується до руйнування, і фіксується навантаження при руйнуванні.

Водопоглинання отриманих зразків труб визначали шляхом кип'ятіння у воді протягом 30 хвилин.

Герметичність та крихкість труб оцінювали при випробуваннях на гідростенді СГІ-99. На цьому заключному етапі моделюють реальні умови експлуатації склопластикових виробів. Під час випробувань фіксуються два показника:

1) Показник напруження «першого тріску» – внутрішнє напруження у трубопроводі, при якому зразок виробу виробляє характерний звук, що свідчить про порушення цілісності виробу. Однак дане мінімальне початкове руйнування може не вести за собою втрату герметичності.

2) При подальшому підвищенні напруження, заміряється значення, при якому на тілі склопластикової труби виявляються перші сліди випотівання або поява свищів, що сигналізує про втрати герметичності і неможливості подальшого випробування та використання виробу при більш високому напруженні.

У трубі встановлюють ущільнювальні заглушки, до нижнього кінця підводиться вода від магістралі. Труба заповнюється водою, і за допомогою двоступеневого компресору створюється випробувальний тиск згідно технічним умовам. Витримують під тиском води трубу не менше 10 хвилин. Після цього трубу оглядають на предмет виявлення течі і запотівання.

Санітарно-гігієнічні дослідження отриманих епоксидних склопластикових труб були проведені з метою визначення можливості використання їх для гарячого та холодного водопостачання. Дослідження полягали у перевірці міграції шкідливих речовин у водне середовище. Цікавило наявність шкідливих речовин у витяжці із зразків труб, їх кількісний показник і порівняння з ДКМ даної шкідливої речовини у водній витяжці.

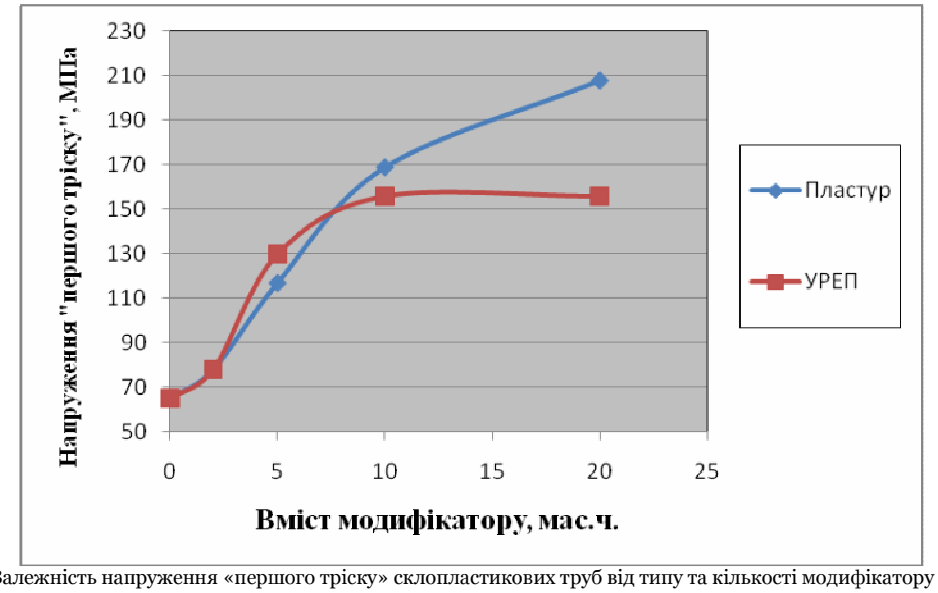


Рисунок. Залежність напруження «першого тріску» склопластикових труб від типу та кількості модифікатору в зв'язних.

З кожного зразка було отримано по дві водній витяжки: одна при 20 °С, друга при 80 °С (S:V = 2:1). Визначали органолептичні показники (смак, запах, колір, каламутність) і вміст епіхлоргідрину, фталатів, фенолу, формальдегіду, амінів, важких металів та хлор-іону.

Дослідженями було встановлено, що вміст зв'язного, який свідчить про якість просочування склоровінгу, практично не залежить від типу модифікатора і складає (33-35) % мас. (крім композицій з ДЕГ-1), а при виготовленні труб з використанням модифікатора ДЕГ-1 в зоні просочування та на початку затвердніння зв'язного відбувалося інтенсивне виділення газоподібної речовини, що вказує на випаровування модифікатора до моменту затвердніння зв'язного. Ступінь твердніння зв'язного в зразках склопластикових труб на основі композицій в присутності всіх останніх модифікаторів складає 95-96 % мас. Додавання модифікаторів до складу композицій не впливає на показник водопоглинання зразків склопластиків, який знаходиться на рівні (0,03-0,05) % мас.

Наявність в складі композицій модифікаторів Пластур і УРЕП дозволяє значно підвищити показник ударної в'язкості затверднених зв'язних (на 50-100 %). Тому заключні випробування фізико-механічних властивостей проводили для композицій, які вміщували ці модифікатори.

Результати досліджень руйнівного напруження при кільцевому розтягу, напруження втрати герметичності та напруження «першого тріску» для склопластиків на основі композицій з модифікаторами Пластур та УРЕП (рис.) показали, що вказані модифікатори позитивно впливають на ці показники.

Вміст вже 2 мас.ч. модифікаторів приводить до підвищення показника «першого тріску» та напруження втрати герметичності на 20 %, а при додаванні 10 мас.ч. ці показники збільшуються вдвічі. Це свідчить про підвищення герметичності та зниження крихкості склопластикових виробів, отриманих на основі зв'язних з модифікаторами Пластур та УРЕП. Оптимальним вмістом цих модифікаторів є кількість (5-10) % мас.

Також визначено, що додавання модифікаторів Пластур та УРЕП підвищує деформаційну теплостійкість затверднених зв'язних зі 110 °С до 170 °С.

Санітарно-хімічними дослідженями було встановлено, що у деяких зразках труб було виявлено формальдегід у кількості 0,004 мг/л, що не перевищує ДКМ (0,05 мг/л), за органолептичними показниками (смак, запах) витяжки мають 0-1 бал (відсутність запаху та смаку або дуже слабкий запах та смак). Отже отримані зразки відповідають вимогам за санітарно-хімічними показниками, і зв'язні, що пропонуються, можна використовувати для виготовлення склопластикових труб гарячого і холодного водопостачання.

Таким чином встановлено, що модифікатори Пластур та УРЕП добре впливають на якість просочування склоровінгу зв'язним, підвищують показники ударної в'язкості та деформаційну теплостійкість зв'язного, герметичність отриманих склопластикових труб, знижують їх крихкість та не погіршують санітарно-хімічні властивості труб.

Це свідчить про те, що склопластикові труби на основі досліджених зв`язних можна використовувати для холодного та гарячого водозабезпечення, а також для транспортування різних рідких середовищ під тиском до 6,7 МПа.

СИНТЕЗ РЕАКЦІЙНОЗДАТНИХ ВУГЛЕВОДНЕВИХ ОЛІГОМЕРІВ НА ОСНОВІ ПІРОЛІЗНИХ ФРАКЦІЙ

Д.Б. Кічура, З.Г. Піх

Національний університет "Львівська політехніка"
Інститут хімії та хімічних технологій, кафедра технології органічних продуктів
вул. С. Бандери, 12, 79013, м. Львів, Україна

Сучасні умови розвитку нафто-хімічної та переробної промисловості передбачають в першу чергу вирішення проблем утилізації відходів промислових виробництв. У даному випадку до відходів належать фракції рідких продуктів піролізу (РПП) етиленових виробництв, які містять у своєму складі чималу кількість реакційноздатних вуглеводнів, а саме: ациклічні, циклічні та алкілароматичні вуглеводні. При виробництві етилену утворюється значна кількість РПП, що є доступним і дешевим сировинним джерелом для отримання реакційно здатних вуглеводневих олігомерів (РВО). В залежності від вихідної сировини та умов піролізу вихід і склад окремих вуглеводневих фракцій РПП сильно відрізняється. Тому залежно від основних компонентів, що входять в склад РВО їх класифікують як: аліфатичні, циклічні чи ароматичні, кожному класу притаманні певні фізико–механічні та хімічні властивості й знаходять дедалі ширше застосування не лише як замінники дорогих продуктів природного походження, а й самостійно. Незважаючи на це проблема кваліфікованого використання вуглеводневих фракцій РПП, зокрема C_5, C_9 та їх сумішей C_{5-9}, все ще залишається актуальною.

З іншого боку в Україні існує дефіцит полімерних продуктів, які б містили різноманітні функціональні групи (епоксидні, ангідридні, карбоксильні та ін.). Використання модифікатора на стадії синтезу є одним з методів одержання вуглнводневих олігомерів із функціональними групами. Введення до їх складу полярних груп, як в процесі синтезу, так і шляхом модифікації покращує їх якісні та кількісні показники. Одним з методів одержання таких реакційноздатних олігомерів є ініційована олігомеризація як з використанням, та кі без ініціатора. Застсосування ініційованої олігомеризації – відносно нескладне у технологічному оформленні, на відміну від каталітичної олігомеризації, забезпечує одержання олігомерів з хорошими фізико-механічними та фізико-хімічними показниками. Використання ініціаторів дозволяє зменшити температуру реакції та тиск насичених парів вуглеводнів у порівнянні з термічною олігомеризацією, й тим самим покращити колір та деякі інші характеристики синтезованих олігомерів [1 – 3].

У роботах [4 – 6] досліджено низку кисневмісних ініціаторів (пероксиди, гідропероксиди тощо) і визначено, що найефективнішим ініціатором олігомеризації олефінвмісних фракцій РПП, зокрема фракцій C_5 і C_9, або їх суміші, є пероксид ди-трет-бутилу (ПДТБ), який забезпечує високий вихід вуглеводневого олігомеру та конверсію основних смолоутворюючих компонентів вихідної сировини. Для синтезу олігомерів економічно доцільно використовувати сировину, що містить не менше 30 % мас. ненасичених реакційноздатних вуглеводнів (так званих смолоутворюючих компонентів). У РПП етиленових виробництв цінні дієни та арилалкени концентруються, головним чином, у легкокиплячій фракції C_5 (303…343 К) та фракції C_9 (403…473 К), а також їх суміші. Сумарний вміст цих фракцій у пироконденсаті становить ~ 30…40 % мас. Вихід та склад олефінвмісних фракцій C_{5-9} залежить від сировини та умов піролізу. Так, фракція C_5 містить багато дієнових мономерів: ізопрену – 20…25 % мас., циклопентадієну (ЦПД) – 20…25 % мас., піперилену – 10…15 % мас., а фракція C_9 містить алкеніларомативні вуглеводні (стирол і його гомологи), інден та дициклопентадієн (ДЦПД).

Досліджено вплив природи і концентрації ініціатора – 0,04…0,1 моль/л на вихід і фізико-хімічні характеристики реакційноздатних олігомерів, за оптимальних умов проведення процесу олігомеризації ненасичених вуглеводнів фракції C_{5-9} РПП з діалілфталатом (ДАФ), а саме: температури процесу в 433…473 К, концентрації ДАФ 5…15 % мас., тривалість процесу – 6 год.

Як ініціатори олігомеризації обрано такі пероксиди:

дибензоїлпероксид (ДБП) – $(C_6H_5COO)_2$ – I;
трет-бутилпероксибензоат (ТБПБ) – $(CH_3)_3COOCOC_6H_5$ – II;
ди-трет-бутилу пероксид (ПДТБ) – $((CH_3)_3CO)_2$ – III;
трет-бутилгідропероксид (ТБГП) – $(CH_3)_3COOH$ – IV.

Як видно з табл.1 для порівняння впливу природи пероксидного ініціатора були вибрані: диацилпероксид (I), перестер (II), диалкілпероксид (III) і пероксикеталь (IV). Цікавим було дослідити як впливає концентрація ініціатора, на вихід та основні фізико-хімічні показники реакційноздатних олігомерів. У результаті проведених експериментальних досліджень одержано

Таблиця 1

Основні показники промислових пероксидних ініціаторів

Хімічна назва	Вміст [O], % мас.	Температура, К			Енергія активації, кДж/моль	Промислова назва
		$\tau_{1/2}$ = 1 хв	$\tau_{1/2}$ = 1 год	$\tau_{1/2}$ = 10 год		
ДБП	6,62	403	364	345	130	Lucidol
ТБПБ	8,25	442	399	378	149	Trigonox C
ПДТБ	10,94	466	421	399	156	Trigonox B
ТБГП	17,75	538	472	440	131	Trigonox A

реакційноздатні олігомери, які мало чим відрізняються за основними показниками такими як: колір за йодометричною шкалою (ЙМШ), ненасиченість, температура розм'якшення та молекулярна маса. Збільшення концентрації ініціатора сприяє підвищенню виходу РВО та конверсії основних смолоутворюючих компонентів в інтервалі від 0,04 до 0,06 моль/л, подальше підвищення концентрації ініціатора не сприяє зростанню виходу РВО та конверсії вихідних мономерів.

Попередні дослідження [7 – 9] показали значний вплив природи ініціатора та його концентрації на ненасиченість, вихід та молекулярну масу синтезованих олігомерів. Всі ці показники пов'язує склад вихідних фракцій РПП, а саме вмісту ненасичених реакційноздатних вуглеводнів, які легко вступають в реакцію олігомеризації при підвищенні концентрації ініціатора. Відтак підвищення концентрації до 0,08…0,1 моль/л, створюється надлишок ініціюючих радикалів, які ймовірно сприяють обриву радикального ланцюга, через, що має місце зменшення молекулярної маси, при практично незмінній величині виходу РВО.

Таблиця 2

Залежність конверсії комономеру від температури процесу при τ = 6 год

Температура процесу	5	10	15	20
433	77	80	82	84
443	79	82	84	86
453	82	86	90	92
463	84	88	90	92
473	86	88	90	92

Як видно з табл. 2 приріст конверсії ДАФ більший в інтервалі температур 433 – 453 К, при вищій температурі конверсія ДАФ у кількості вище 15 % мас. залишається сталою, тобто підвищувати витрату комономеру недоцільно.У порівнянні з модифікацією готових вуглеводневих олігомерів, метод коолігомеризації – технологічно більш вигідний, оскільки відсутня стадія модифікації. Враховуючи це, детальніше досліджено коолігомеризацію фракції C_5-$_9$ РПП із ДАФ ненасиченим естером *о*–фталевої кислоти, введення в структуру олігомеру ланок ДАФ суттєво покращує показники останнього. Реакційна здатність олігомеру визначається наявністю ненасичених зв'язків та естерних груп, які визначаються числом омилення, проведені дослідження показали, що ні кількість ініціатора ні його природа мало впливають на цей показник, який залишається в нормі, 18…77 мг КОН/г, щодо використання синтезованих олігомерів у лакофарбовій промисловості. Колір синтезованих олігомерів не перевищував 30…40 мг J_2/100 см^3. Синтезовані олігомери є твердими продуктами, розчинними в органічних розчинниках, які здатні суміщатися з іншими олігомерами. Їх можна використовувати як самостійно так і взамін дорогих та дефіцитних алкідних, інден–кумаронових, стирольно–інденових, фенол–формальдегідних, епоксидних смол. Така активна добавка при створенні композиційних матеріалів може суттєво зменшити вартість вихідної полімерної композиції та покращити її експлуатаційні характеристики.

Однією з найважливіших кількісних показників синтезованих олігомерів є вихід. Як видно з рисунку А вихід залежить більше від природи ініціатора та менше від його концентрації.

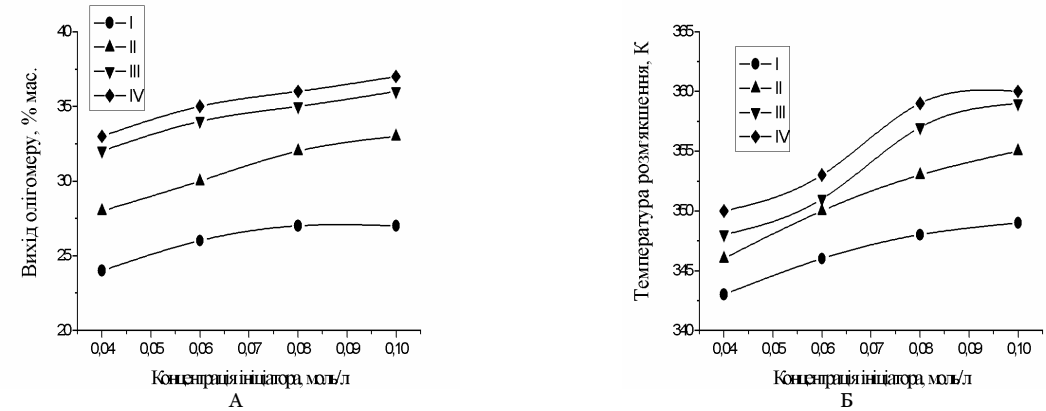


Рисунок. Вплив природи ініціатора та його концентрації на вихід (А) та температуру розм´якшення (Б) олігомерів.

На основі отриманих даних можна побудувати такий ряд активності пероксидів: ПДТБ > ТБГП > ТБПБ > ДБП. Такий ряд активності ініціаторів співпадає з їх енергією активації термічного розкладу та часу півроспаду, та вмістом активного кисню, відповідно (див. табл.1). Температура розм'якшення (див. рис. Б) зростає зі збільшенням кількості ініціатора, але підвищення температури припиняється, коли концентрація перевищує 0,08 моль/л. Як показано на рис. Б температура розм'якшення зростає по мірі активності вихідного пероксиду: диацилпероксид < перестер < диалкілпероксид < пероксикеталь. Хоча використовуючи диалкілпероксид і пероксикеталь різниця у показниках температури невелика, а залежність подібна. Для I і II пероксидів спостерігається прямопропорційна залежність зміни виходу та температури розм'якшення олігомерів від природи та концентрації ініціатора.

Отже, підсумовуючи проведені експерименти, можна зробити висновок, про недоцільність підвищення концентрації ініціатора більше 0,06...0,08 моль/л, оскільки така його кількість не сприяє покращенню показників отриманих олігомерів. Дотепер детально розглядали процеси коолігомеризації вуглеводневих фракцій РПП з малеїновим ангідридом, але така модифікуюча добавка, як ДАФ, позитивно себе зарекомендувала й виправдала поставлені перед нею задачі. Синтезовані вуглеводневі олігомери представляють собою тверді продукти, розчинні в органічних розчинниках, здатні суміщатися з іншими олігомерами, використовуватись як замінники дорогих та дефіцитних продуктів природного походження.

1. Кичура Д.Б., Дзиняк Б.О. Новое в технологии производства продуктов нефтепереработки и нефтехимии // Тезисы докладов международной научно–практической конференции ″Нефтепереработка и нефтехимия–2007″. – Уфа (РФ). – 2007. – С. 177 – 178.
2. Кичура Д.Б., Курташ Ю.А., Пих З. Г. Технологии получения углеводородных олигомеров их жидких продуктов пиролиза // Тезисы докладов международной научно–практической конференции ″Нефтегазопереработка – 2010″, 25 – 28 мая 2010 г. – Уфа (РФ). – 2010. – С. 69 – 70.
3. Кичура Д.Б., Пих З. Г., Курташ Ю.А. Основные пути применения углеводородных олигомеров // Тезисы докладов XIV международной научно–технической конференции ″Наукоемкие химические технологии – 2012″, 21 – 24 мая 2012 г. – Тула – Ясная Поляна – Куликово Поле (РФ). – 2012. – С. 433.
4. Думский Ю.В., Но Б. И., Бутов Г. М. Химия и технология нефтеполимерных смол. М.: Химия, 1999. – 302с.
5. Хайр Самер Салім. Технологія одержання нафтополімерних смол співолігомеризацією олефінвмісних фракцій C_5 і C_9.: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. Львів, 1999. – 17с.
6. Кічура Д.Б. Одержання карбоксилвмісних нафтополімерних смол.: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. Львів, 2002. – 20с.
7. Кічура Д. Вплив складу вуглеводневої сировини на одержання реакційноздатних олігомерів // Тези шостої науково–технічної конференції ″Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості″. – Львів. – 2012. – С 224.
8. Кічура Д. Б., Дзіняк Б. О. Синтез вуглеводневих олігомерів з ангідридними групами // Тези шостої науково–технічної конференції ″Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості″. – Львів. – 2012. – С. 225.
9. Кичура Д. Б., Пих З. Г., Дзиняк Б. О. Перекисные инициаторы для синтеза углеводородных олигомеров // Материалы V международной конференции ″Химия нефти и газа – 2012″. – Томск (РФ). – 2012. – С. 619 – 623.

ОДЕРЖАННЯ ПОЛІМЕРНИХ МАТЕРІАЛІВ ІЗ ЗАХИСНИМИ ВЛАСТИВОСТЯМИ

Д.Б. Кічура

Національний університет "Львівська політехніка"
Інститут хімії та хімічних технологій, кафедра технології органічних продуктів
вул. С. Бандери, 12, 79013, м. Львів, Україна

Епоксидні смоли, як правило, мономерні чи олігомерні сполуки, що містять у молекулі не менше двох епоксидних (оксиранових, α-оксиранових) груп, за рахунок яких відбувається утворення просторових полімерів. Залежно від розміщення замісника розрізняють похідні оксиду етилену (α-оксидний цикл), гліцидилові похідні та циклоаліфатичні епоксиди. Такі сполуки легко реагують як з нуклеофільними так і з електрофільними реагентами. Різноманітні галузі промисловості України споживають велику кількість дорогих та дефіцитних продуктів до яких можна віднести й епоксидні смоли (ЕС). Їх заміна на дешеві та доступні синтетичні аналоги має важливе значення, до аналогів належать реакційноздпьні вуглеводневі олігомери (РВО) відомі ще під назвою нафтополімерні смоли, які одержують з дешевої нафтохімічної сировини. Епоксидні лакофарбові матеріали мають комплекс цінних властивостей: висока адгезія до металічних та неметалічних поверхонь, стійкість до дії води, лугів. Кислот, іонізуючого випромінювання, незначна пористість та водопоглинання, а також високі діелектричні властивості, тому їх використовують для одержання хімічностійких електроізоляційних та теплостійких покрить.

Висока активність епоксидних груп по відношенню до електро- та нуклеофільних реагентів дозволила розробити різноманітні затверджуючи системи ефективні в широкому діапазоні. За механізмом дії всі затверджувані поділяють на дві групи: зшиваючи – це сполуки з функціональними групами здатними реагувати, та каталітичні – тривимірна структура утворюється за рахунок реації полімеризації з розкриттям епоксидного циклу. Композиції готували методом холодного твердення як затверджував використовували етилендиамін (ЕДА) та поліетилеполіамін (ПЕПА). При взаємодії епоксидіанової та нафтополімерної смол виникають теплові ефекти. Для досліджень використовували РВО синтезовані в оптимальних умовах шляхом хімічної модифікації хімічної модифікаціїї готових ВО, одержаних на основі фракції C_9 РПП дизельного палива та радикальної коолігомеризація вихідної сировини з малеїновим ангідридом (МА), акриловою кислотою (АК) та діалілфталатом (ДАФ). Композиції отримували при температурі 353 – 363 К 3 год, при кімнатній температурі 293 – 298 К 24…36 годин, додатково застосовували термообробку при 333 К протягом 3…6 годин.

Вивчали водотривкість вільних плівок на основі епоксивуглеводневих композицій з різним співвідношенням компонентів (сума ЕД та РВО складала 100 мас.%). Кінетика водопоглинання показана на прикладі композиції ЕД-20 та РВО і для решти композицій в якісному плані є подібною: в перші 3…5 діб експозиції приріст маси зразків становить 0,10…0,15 мас.% на добу, впродовж наступних 30…50 діб швидкість сорбції води епоксивуглеводневими плівками зменшується до 0,010…0,015 мас.% і після 80…100 діб витримки настає так зване рівноважне поглинання, коли кількість сорбованої води відповідає кількості десорбованої та втраті маси полімеру. Найнижчі значення водопоглинання має композиція зі співвідношенням ЕД-20/РВО рівним 25/75. Зі збільшенням вмісту вуглеводневої складової водопоглинання зменшується, найкраще простежується це, якщо розглянути залежність рівноважного поглинання від вмісту РВО для різних смол. Така ж якісна залежність зберігається для втрат маси композицій після витримки в воді. Різке зниження поглинання та втрат маси в межах до 50 мас.% вмісту РВО, очевидно, зумовлене значним зростанням вмісту гель-фракції в цьому ж діапазоні, хоча в подальшому, при вищих концентраціях РВО, процент зшивки не відіграє домінуючої ролі. Він, очевидно, впливає на втрати маси композицій з різними РВО, які знижуються зі зростанням ступеня модифікації останніх, тобто, чим більше містить РВО функціональних груп, а саме: ангідридних, карбоксильних чи естерних, тим глибше проходить реакція її взаємодії з епоксидною складовою й тим менше залишається незв'язаних компонентів, які можуть вимиватися середовищем під час витримки.

Рівноважне поглинання, на відміну від втрат маси, прямопропорційно залежить від ступеня модифікації РВО. Підвищення поглинання зі збільшенням в РВО кількості ангідридних груп обумовлено полярністю останніх, завдяки якій вони здатні до утворення водневих зв'язків з молекулами води, через що дещо знижують гідрофобність РВО. Це підтверджується також додатніми значеннями втрат маси для глибокомалеїнізованих РВО II та III при їх високих концентраціях. Молекули води, взаємодіючи з ангідридними групами, частково розкривають їх з утворенням карбоксильних

груп і, таким чином, хімічно зв'язуються з іншими елементами композиції та повністю не видаляються після сушіння.

Зшиваючі затверджувачі переводять ЕО в полімери просторової будови за рахунок хімічної взаємодії, як з епоксидними, так і з гідроксидними групами. Затверджувачі в основному застосовують амінного та кислотного типів, щодо кислотних найбільш поширені циклічні ангідриди, а з аміннихетилендиамін, гексаметилендиамін, та найбільш відомий ПЕПА. Затвердіння епоксинафтополімерниїх композицій можна проводити двома способами холодним та гарячим в температурному інтервалі 273 – 473 К, впродовж 4 – 24 год. для гарячого способу використовують ангідриди дикарбонових кислот: малеїновий, фталевий. Структурування дозволяє отримати композицію з хорошими фізико-хімічними показниками основними з яких є вміст гель-фракції, тривкість таких композицій в агресивних середовищах відповідає вимогам.

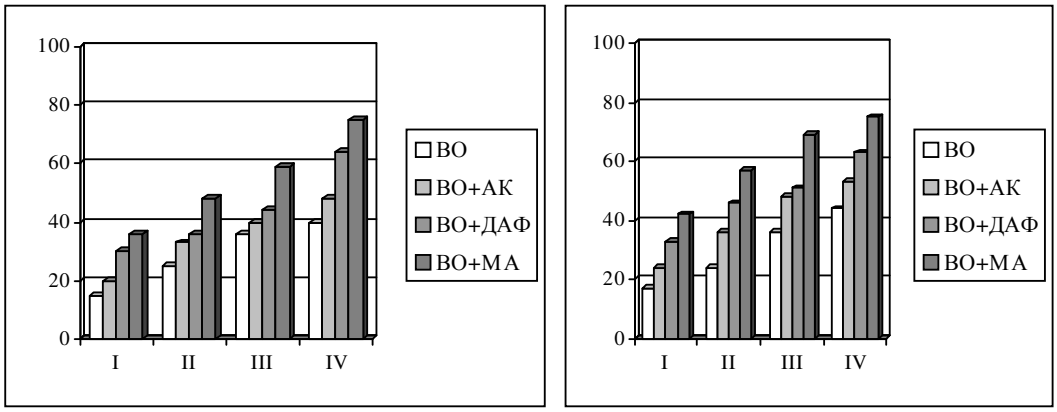


Рисунок 1. Залежність вмісту гель–фракції епоксивуглеводневих композицій від типу й часу затверджувача МА та ФА: : I – ВО, II – ВО +АК, III – ВО + ДАФ, IV – ВО + МА.

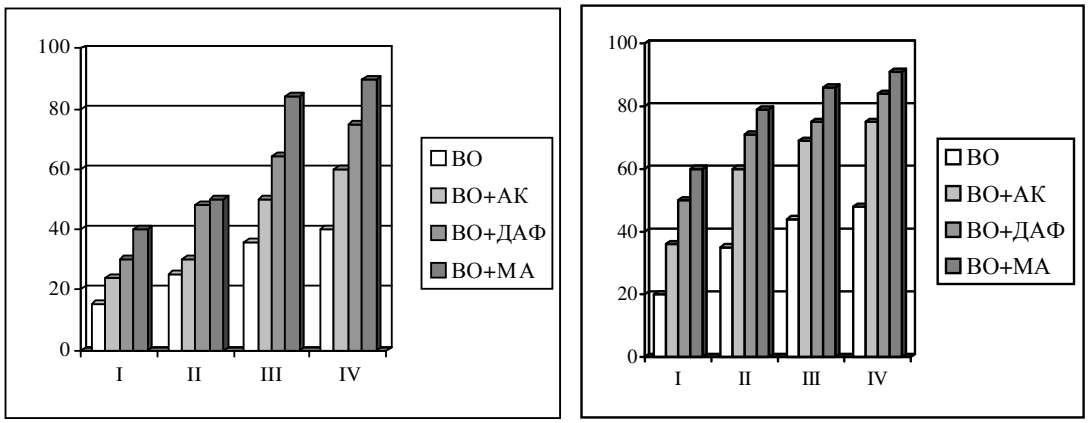


Рисунок 2. Залежність вмісту гель–фракції від часу типу вуглеводневого олігомери для коолігомерних і модифікованих РВО з ЕДА: I – ВО, II – ВО +АК, III – ВО+ДАФ, IV – ВО +МА.

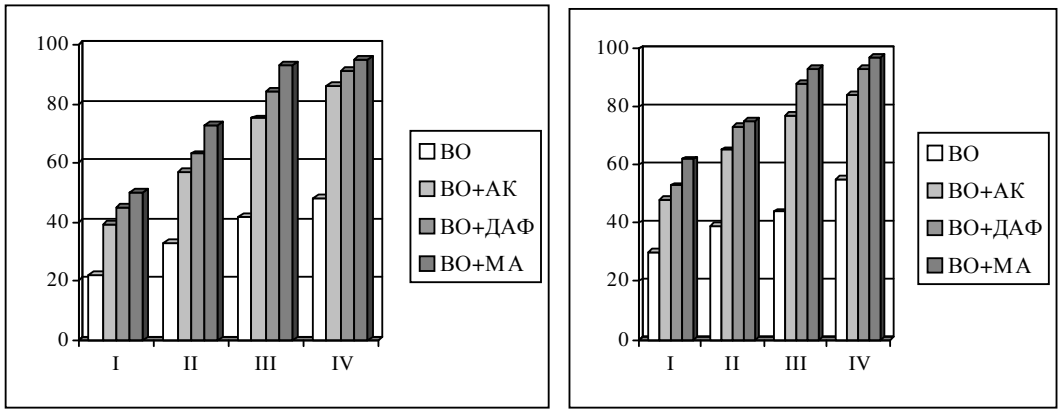


Рисунок 3. Вплив типу олігомери на вміст гель–фракції епоксивуглеводневих композицій з ПЕПА для коолігомерних і модифікованих ВО: : I – ВО, II – ВО +АК, III – ВО+ДАФ, IV – ВО +МА.

Захисні антикорозійні властивості полімерних покриттів визначаються здатністю гальмувати дифузію молекул води, кисню та корозійноактивних іонів через об´єм полімеру до сталевої основи, а також адгезійною взаємодією на міжфазній поверхні. Найбільш активним і легкопроникним в покриття реагентом є вода. Під час витримки полімерних плівок у водному середовищі відбувається адсорбція середовища на поверхні полімеру, дифузія його в об'ємі полімеру, хімічна взаємодія з нетривкими зв'язками, вимивання та розчинення незв'язаних і низькомолекулярних складових. При цьому молекули води дифундують в полімер першими та вже по утворених ними шляхах рухаються корозійноактивні іони (Cl^-, SO_4^{2-} і т.п.). Зміна маси плівок у воді та водних розчинах кислот і лугів є наслідком цих процесів і може бути однією з важливих характеристик оцінки захисних властивостей покриттів.

Для встановлення впливу РВО модифікатора на водо- та хімічну тривкість антикорозійних епоксивуглеводневих покриттів досліджували покриття на основі двокомпонентних композицій різного складу в нейтральному, кислому та лужному середовищах. Смоли були взяті з використанням як модифікаторів АК, МА і ДАФ композиції II, III і VI, відповідно, як твердник використовували ЕДА і ПЕПА. Вміст гель-фракції для смол синтезованих різними методами згідно отриманих експериментальних даних свідчить, що модифіковані НПС мають більший вміст гель-фракції, ніж коолігомерні. Для того, щоб визначити як впливає природа затверджувача на якість композиції застосовували: ЕДА та ПЕПА. При використанні ПЕПА в усіх досліджуваних випадках епоксиполімерні композиції відрізняються вищим вмістом гель-фракції (див. рис. 2, 3).

Композиції синтезовані з використанням коолігомерних РВО мають меншу твердість, ніж такі ж композиції синтезовані з допомогою модифікованих тими самими модифікаторами ВО. Встановлено, що твердість для модифікованих РВО – 0,91…0,97 відн. од., а для коолігомерних – 0,71…0,89 відн. од. Менший вміст гель-фракції та твердість отриманих композицій на основі коолігомерних РВО можна пояснити їх підвищеною ненасиченістю та відповідно менш впорядкованою структурою самого олігомеру.

На основі проведених експериментальних досліджень запропонована хімізм багатостадійного процесу, який призводить до утворення просторово зшитих тривимірних продуктів. Додаткова обробка таких полімерних композиційних матеріалів при 313 – 333 К протягом 3 … 6 годин підвищує вміст зшитих структур, а також водо- та хімічну стійкість покриттів на їх основі за рахунок додаткової взаємодії функціональних груп, що були не задіяні в процесі твердднення.

Отже, в результаті проведених досліджень встановлено, що епоксивуглеводневі композиції характеризуються високою тривкістю в нейтральних, кислих та лужних середовищах. Водо– та хімічна стійкість підвищується зі зростанням кількості комономеру у вуглеводневому олігомері. Встановлено можливість застосовування таких композицій як плівкоутворюючих компонентів, що мають виражені антикорозійні захисні властивості.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДОБАВОК НАНОРАЗМЕРНОГО TiO_2 И УФ-ОБЛУЧЕНИЯ НА ХИМИЧЕСКИЕ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИЭТИЛЕНА

Г.Н. Ковалёва[1], В.П. Гордиенко[1], О.Н. Мустяца[2], И.В. Коваленко[3], В.И. Лысин[3]

[1]Институт природно-технических систем РАН
ул. Театральная, 8-а, 354000, Сочи, Россия
ipts@rambler.ru
[2]Национальный транспортный университет МОНМС Украины
ул. Суворова, 1, 03010, Киев, Украина
chemus@ukr.net
[3]Киевский национальный университет технологий и дизайна МОНМС Украины
ул. Немировича-Данченко, 2, 01011, Киев, Украина
chemi@voliacable.com

На примере крупнотоннажного термопласта (линейного полиэтилена), содержащего добавки наноразмерного диоксида титана, экспериментально показано, что термомеханическое и фотохимическое воздействие на полученные полимерные нанокомпозиты приводит к такому изменению молекулярной и надмолекулярной структуры полимера, при котором происходит увеличение прочности и теплостойкости материалов при повышенной температуре.

Известно, что изменение структуры кристаллизующихся полимеров на различных уровнях ее организации и их свойств можно достичь под влиянием термомеханической нагрузки и УФ-облучения. Воздействия усиливаются при введении в полимеры добавок неорганической природы. В качестве таких добавок используются наноразмерные дисперсные соединения, в том числе диоксид титана. При этом за счет этих воздействий происходит окисление, деструкция, сшивание и другие превращения макромолекул. Некоторые из этих процессов происходят при введении и гомогенизации добавок в расплавах полимеров. Образование химических связей между компонентами в полимерах с добавками под влиянием термомеханического и фотохимического воздействия должно быть наиболее эффективно с точки зрения модифицирования свойств полимерных материалов. О возможности образования химических связей были предположения, однако доказательства существования связей между макромолекулами ПЭ и поверхностью неорганических добавок после их термомеханической обработки и УФ-облучения приведены только для некоторых объектов.

Цель работы - показать влияние наноразмерного TiO_2 и УФ-облучения на термическую устойчивость кристаллической структуры и физико-механические свойства линейного полиэтилена при повышенных температурах.

Исследовали композиции на основе полиэтилена (ПЭ) высокой плотности со средневязкостной молекулярной массой $9,5\times10^4$ и степенью кристалличности 54%. В качестве добавки был использован синтезированный TiO_2, с удельной поверхностью 77 м²/г и размером частиц 30-50 нм. Добавка в ПЭ вводилась в количестве от 0,5 до 7,0 об. %. Смешение компонентов проводилось в виде сухих порошков и в расплаве полимера. Гомогенизация добавки в расплаве полимера осуществлялась в пластографе Брабендера в течение 40 мин при 453 К. Такой режим совмещения ПЭ с TiO_2 позволил получить величину среднего квадратичного отклонения распределения частиц добавки в полимере в пределах 0,85-0,90, что свидетельствует о высокой однородности композиций. Аналогично обрабатывался полимер, не содержащий добавки. Образцы для исследования представляли собой пленки толщиной 50±5 мкм и 200±10 мкм, а также таблетки диаметром 10 мм и толщиной 3±0,1 мм, полученные горячим прессованием под давлением 35 МПа при температуре 443 К в течение 20 мин. Образцы подвергались воздействию нефильтрованного излучения ртутно-кварцевой лампы ДРТ-1000 в атмосфере воздуха в течение 20 - 120 ч при температуре 298±5 К при периодическом переворачивании.

ИК-спектроскопическое исследование структуры образцов ПЭ проводили на спектрофотометре “Specord” М-80 с использованием дифференциального метода записи (ДМЗ) ИК-спектров, надежно зарекомендовавшим себя ранее для установления взаимодействия между дисперсными добавками и полимером. Методика ДМЗ позволяет компенсировать состав композиционных материалов и проявлять только факторы воздействия на эти материалы (термомеханический, фотохимический). ИК-спектры регистрировали при комнатной температуре. Определение содержания гель-фракции и количества привитого полимера на частицах добавки проводилось путем экстракции несвязанных

макромолекул ПЭ и свободных частиц TiO_2 кипящим толуолом до постоянного веса остатка.

Рентгенографическое исследование кристаллической структуры образцов ПЭ осуществляли на дифрактометре ДРОН-3, снабженном нагревательной ячейкой. Оптико-микроскопическое исследование структуры образцов ПЭ проводили с помощью микроскопа МИН-8 в поляризованном свете с использованием нагревательного столика.

В качестве свойств композиционных материалов на основе ПЭ определяли разрушающее напряжение при растяжении ($\sigma_р$), теплостойкость по Вика ($Т_в$). $\sigma_р$ образцов ПЭ измеряли с помощью универсальной разрывной машины EZ-40, снабженной нагревательной камерой, при скорости движения зажима 50 мм/мин. $Т_в$ определяли по температуре размягчения термопластичных материалов при нагрузке 1 кг на индентор площадью 1 мм² и скорости нагревания 2 К/мин. Для расчета характеристик композиций ПЭ использовали значения 7 параллельных образцов.

ИК-спектроскопическое исследование структуры композиций ПЭ-TiO_2 показало наличие новых полос поглощения, положение и интенсивность которых зависит от количества введенных добавок.

В ИК-спектрах ПЭ, содержащего наноразмерный TiO_2, отчётливо видны собственные полосы поглощения полимера, положение и интенсивность которых сохраняются, а так же характерный фон в области 700-2000 $см^{-1}$, усиливающийся с увеличением содержания добавки. При содержании TiO_2 свыше 5% становится заметным появление индивидуальной полосы при 1430 $см^{-1}$. Появление поглощения в данной области обусловлено хемосорбцией макромолекул ПЭ на поверхности частиц TiO_2, происходящей вследствие механохимических реакций на стадии получения композиций полимера с образованием связей Ti—O—C. Такая трактовка подтверждается поведением полосы поглощения при 1430 $см^{-1}$ в ИК-спектрах облученных ультрафиолетовым излучением композиций ПЭ с TiO_2. После удаления из облученной системы кипящим толуолом несвязанных макромолекул ПЭ и свободных наноразмерных частиц TiO_2, наблюдается характерный спектр добавки, в котором присутствует полоса при 1430 $см^{-1}$. Образовавшиеся на поверхности TiO_2 структуры, ответственные за поглощение в этой области, не только устойчивы к действию растворителя и УФ-облучения, но их относительное содержание повышается при увеличении времени облучения. По ИК-спектрам облучённых УФ композиций ПЭ с TiO_2 также можно фиксировать усиление поглощения в области 1000-1300 $см^{-1}$, что может быть обусловлено образованием связей типа Ti—C.

Таким образом, представленные выше данные говорят о том, что в процессе введения наноразмерного диоксида титана в расплав ПЭ вследствие термомеханического воздействия, а также при УФ-облучении указанных композиций происходит химическое взаимодействие макромолекул полимера с поверхностью добавок неорганической природы.

Результаты ИК-спектроскопического исследования химического взаимодействия макромолекул ПЭ с поверхностью наноразмерных частиц TiO_2 в процессе механохимического и фотохимического превращений подтверждаются при гель-золь-анализе указанной системы количеством привитого полимера и содержанием гель-фракции в зависимости от концентрации добавок и времени УФ-облучения исследованных композиций. После сжигания гель-фракции композиций ПЭ при температуре 873 К установлено, что количество привитого полимера растет с повышением концентрации наноразмерной добавки и увеличением времени УФ-облучения исследуемых композиций. Причем содержание гель-фракции во всех случаях меньше, чем количество привитого полимера на наноразмерных частицах добавки. Максимальные значения привитого полимера и гель-фракции (P=21%, G=20%) наблюдаются для ПЭ, содержащего 5 об. % TiO_2, при УФ-облучении в течение 120 ч. Повышение концентрации наноразмерной добавки в ПЭ до 7 об. % практически не привело к ощутимому увеличению количества привитого полимера и содержания гель-фракции. Для образцов композиций ПЭ, полученных методом смешения сухих порошков, описанные выше изменения молекулярной и надмолекулярной структуры были весьма незначительны. Исходя из вышеизложенного можно считать доказанным, что часть макромолекул ПЭ химически связаны с поверхностью наноразмерных частиц TiO_2 после термомеханического и фотохимического воздействия на композиции полимера. Эти частицы вероятно также связаны с пространственной сеткой полимера. Очевидно также, что часть энергии УФ-излучения расходуется не на фотоокисление и фотодеструкцию полимера, а на фотосшивание макромолекул ПЭ и их химическую прививку к поверхности наноразмерных частиц TiO_2.

Структурообразование ПЭ, содержащего наноразмерные добавки, при охлаждении расплава полимера может начаться с кристаллизации макромолекул, химически связанных с поверхностью твердых наночастиц TiO_2. Такое предположение для ПЭ,

содержащего высокодисперсный TiO_2, было сделано ранее и вполне может быть реализовано в полимерных композициях с наноразмерным TiO_2. Причем, индуцированная твердыми наночастицами диоксида титана кристаллизация полимера в условиях химической прививки макромолекул к поверхности этих частиц и пространственной сетки приводит к образованию структуры ПЭ, устойчивой к действию повышенных температур.

Рентгенографическое исследование образцов ПЭ при температуре 423 К показало, что структура облученного УФ исходного полимера в кристаллическом состоянии и содержащего наноразмерные частицы диоксида титана существенно различаются. На дифрактограммах при температуре 423 К исходного ПЭ и облученного УФ полимера, не содержащего наноразмерных частиц TiO_2, наблюдается только диффузный максимум, отвечающий аморфному состоянию полимера, при угле рассеяния 2 Θ, несколько смещенном в область меньших значений по сравнению с таким же максимумом при температуре 298 К, вершина которого соответствует 2 Θ = 19,5°. В то же время для облученного УФ полимера, содержащего наноразмерные частицы TiO_2, кроме диффузного максимума, лежащего при тех же значениях 2 Θ, на дифрактограммах видны малоинтенсивные рефлексы кристаллических образований ПЭ от плоскостей 110 (2 Θ = 21,5°) и 200 (2 Θ = 23,8°). Следует заметить, что температура 423 К превышает равновесную $T_{пл.}$ ПЭ, а остатки кристаллической структуры ПЭ при этой температуре устойчиво наблюдаются в полимере, содержащем наноразмерную добавку TiO_2, при УФ-облучении в течение 80-120 ч. Таким образом, в расплаве частично сшитого УФ-облучением ПЭ, содержащем наноразмерные частицы TiO_2, присутствуют упорядоченные области полимера. Оценка степени кристалличности ПЭ при 423 К показала, что для полимера, содержащего 3-5 об. % наноразмерного TiO_2, при УФ-облучении композиций в течение 80-120 ч, значения этого параметра лежат в пределах 7-14%, т.е. могут достигать 25% от величины степени кристалличности исходного ПЭ, которую он имеет при температуре 298 К. Такую термическую устойчивость кристаллических образований ПЭ следует отнести за счет возможности перегрева кристаллитов ПЭ в условиях их стабилизации за счет химической прививки к поверхности наночастиц TiO_2 и образовавшейся пространственной сетки при УФ-облучении композиций. Подтверждением того, что в ПЭ, содержащем наноразмерные частицы TiO_2 после УФ-облучения композиций сохраняются кристаллические образования при температуре, превышающей равновесную $T_{пл.}$ полимера, может служить непосредственное наблюдение в поляризованном свете двулучепреломляющих структур, напоминающих сферолиты. Аналогичную картину наблюдали ранее для сшитого линейного ПЭ и объяснили молекулярной упорядоченностью в жидком состоянии в условиях фиксации сшиванием кристаллической структуры полимера. Следует также указать, что повышенная термическая устойчивость кристаллитов ПЭ может быть обусловлена напряженным состоянием «проходных» молекул полимера в аморфных областях. Присутствие наноразмерных частиц TiO_2 и межмолекулярных сшивок в полимере, локализованных в его аморфных областях, неизбежно приводит к повышению напряженности «проходных» цепей. В то же время известно, что ориентированные полимеры, находящиеся в напряженном состоянии, плавятся при более высоких температурах, чем ненапряженные образцы. Перечисленные факторы способствуют термической устойчивости кристаллической структуры полимера. В результате в полимере образуются структурные области, которые сохраняют свою локальную упорядоченность при температурах, превышающих его равновесную температуру плавления. В данной работе этот эффект убедительно показан на примере линейного ПЭ, содержащего наноразмерные частицы TiO_2, после УФ-облучения. Наличие высокоупорядоченных образований в расплаве облученного УФ полиэтилена, содержащем наноразмерные частицы TiO_2, должно оказывать упрочняющее действие при нагрузках на такие образцы композиционных материалов при температуре, превышающей равновесную $T_{пл.}$ ПЭ. Представляет интерес исследование прочности ПЭ при 423 К и теплостойкости в зависимости от содержания наноразмерного TiO_2 и времени УФ–облучения. Нами показано, что разрушающее напряжение ($\sigma_р$) при температуре 423 К, облученных УФ (120 ч) образцов ПЭ, наиболее интенсивно повышается до содержания наноразмерного TiO_2 – 5 об. %, в дальнейшем увеличиваясь в меньшей степени. Кроме того, полимер, содержащий TiO_2, значительно превосходит по прочности исходный ПЭ при температуре, превышающей равновесную $T_{пл.}$ ПЭ. Так, в интервале 20-120 ч УФ – облучения ПЭ, содержащий 5% TiO_2, имеет $\sigma_р$ при растяжении в 3-5 раз выше, чем исходный полимер. Анализ результатов свидетельствует о том, что повышение разрушающего напряжения при растяжении облученных УФ образцов ПЭ, содержащих наноразмерный TiO_2, при температуре 423 К, в основном, определяется локальной упорядоченностью полимера в расплаве. Такие

устойчивые к температуре кристаллические образования, армирующие расплав полиэтилена, возникли в результате прививки макромолекул к поверхности частиц TiO_2 вследствие термомеханической обработки и УФ-облучения композиций, а также стабилизации упорядоченных областей полимера твердой поверхностью нанодобавки и пространственной сеткой.

Зависимость теплостойкости по Вика ПЭ от содержания нанодобавки и времени УФ–облучения композиционных материалов показала, что температура размягчения исходного ПЭ может быть повышена как за счет введения наноразмерного TiO_2, так и за счет УФ–облучения исходного полимера и содержащего нанодобавку. Введение до 7 об. % TiO_2 повышает теплостойкость полиэтилена на 10 К. УФ–облучение исходного ПЭ незначительно повышает его температуру размягчения: при 120 ч облучения всего на 8 К. Аналогичный эффект можно достичь при введении в полиэтилен 5 об. % наноразмерного TiO_2. При тех же условиях УФ–облучения теплостойкость системы ПЭ + 7 об. % TiO_2 повышается на 23 К. Повышение теплостойкости полиэтилена при введении наноразмерных диоксидов, УФ–облучении исходного полимера и его композиций, в основном, коррелирует с изменением молекулярной и надмолекулярной структуры полимера.

КОМПОЗИТНИЙ СОРБЕНТ «СИЛІКАГЕЛЬ/СУЛЬФАТ НАТРІЮ» – ОСНОВНИЙ ЕЛЕМЕНТ СОРБЦІЙНОГО АКУМУЛЯТОРА

О.В. Коломієць[1], Я.М. Козлов[1], К.М. Сухий[1], М.П. Сухий[1], О.А. Бєляновська[1], Ю.П. Гомза[2], В.В. Клепко[2]

[1]Державний вищий навчальний заклад «Український державний хіміко-технологічний університет»
пр. Гагаріна, 8, 49600, Дніпропетровськ, Україна
lenysik_kol@mail.ru
[2]Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
Харківське шосе, 48, 02160, Київ, Україна

Представлено результати експериментальних досліджень властивостей композитного сорбенту «силікагель/сульфат натрію» із використанням фізико-хімічних методів дослідження (ІЧ-спектроскопія, метод ширококутового рентгенівського розсіювання (ШКРР), метод диференційно-термічного аналізу (ДТА)). Кількість теплоти, яка виділяється при сорбції води композитним сорбентом складає 0,36 (кВт·час/кг), або 258 [(кВт·час)/м³.

Адсорбційне перетворення теплової енергії є одним з перспективних технічних рішень для акумуляції низькотемпературного тепла як в промислових масштабах, так і в побуті. Вдосконалення акумуляторів даного типу зосереджено на синтезі і дослідженні властивостей композитних сорбентів «сіль в пористій матриці» [1-5].

Синтез досліджуваного матеріалу був здійснений згідно методиці описаній в [6]. Маса зразків складала 200 мг. З метою встановлення можливості використання даного сорбенту в якості теплоакумулювального матеріалу сорбційного типу ми провели експериментальні дослідження властивостей композитного сорбенту «силікагель/сульфат натрію» із використанням фізико-хімічних методів дослідження (ІЧ-спектроскопія, метод ширококутового рентгенівського розсіювання (ШКРР), метод диференційно-термічного аналізу (ДТА)).

У синтезованому композиті „силікагель-сульфат натрія" практично відсутня характерна для ІЧ-спектрів поглинання речовин, які містять Si–OH – групи інтенсивна смуга поглинання в області 3749 см$^{-1}$ [8, 9] (OH коливання дегідратованої силанольної поверхні). При цьому для композита „силікагель-сульфат натрія" з'являється зміщена широка полоса 3680-3200 см$^{-1}$ (рис.1), яка характерна для силікагелю при початковій стадії адсорбції води (Рис. 1 крива 5) та сильно гідратованої поверхнею силікагелю (рис.1 крива 6). Згідно даних роботи [8] вона складається з двох компонентів: смуг з частотами 3665 та 3450 см$^{-1}$ і характеризує коливання адсорбованої води. Невелика інтенсивність даних смуг, а також розподілення молекул води між центрами адсорбції, для синтезованого композита „ силікагель-сульфат натрія" (3665 та 3450 см$^{-1}$), залежить від відносного тиску пари води в кюветі зі зразком та від ступеню гідратації його поверхні.

Смуги поглинання у області 3000-3200 см$^{-1}$, які характерні для сильно гідратованої поверхні силікагелю (рис. 1. крива 6), які можна віднести до коливань водневого з'язку OH-груп силікагелю з атомами кисню молекул води, також характерні синтезованому композиту „силікагель-сульфат натрія".

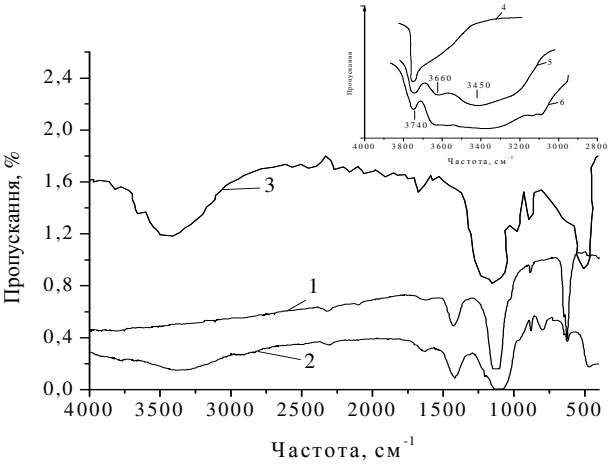


Рисунок 1. ІЧ – спектр поглинання: 1 – сульфату натрія; 2 – композиту „силікагель, модифікований сульфатом натрію", після десорбції; 3 – силікагелю КСМ [9].], 4 – повністю дегідратованої поверхні силікагелю, 5 – силикагелю при початковій стадії адсорбції води і 6 – сильно гідратованої поверхні силікагелю [8].

Синтезований композит „ силікагель-сульфат натрія" має ряд смуг поглинання у області 1100-900 см$^{-1}$, які характерні для силікагелю та обумовлені валентними коливаннями звязків Si-O у кремнійкисневих тетраедрах $[Si_4]^{4-}$.

Інтенсивні смуги в області 470-490 см$^{-1}$, характерні для силікагеля, та композита „силікагель/сульфат натрію" характеризують деформаційні коливання у кремнійкисневих тетраедрах.

Роглядаючи смуги, пов'язані з валентними та деформаційними коливаннями гідроксилів в області 1500-4000 см$^{-1}$, можна помітити, що вони збігаються для композита „силікагель-сульфат натрія" та силікагелю.

Таким чином, вивчення ІЧ-спектрів досліджуваного композита „силікагель-сульфат натрія" дозволяє зробити висновок про те, що він має специфічну структурну та мінералогічну характеристику та високі адсорбційні властивості.

Кінетику сорбції досліджували за допомогою установки, докладний опис якої викладено в [7].Отримані результати представлено у вигляді кінетичних кривих сорбції води композитним сорбентом «силикагель/сульфат натрію» при тиску P_{H_2O} = 1010,8 мбар і температурі 20, 40 і 60°С. Кінетичні криві при 20°С представлено на рис. 2.

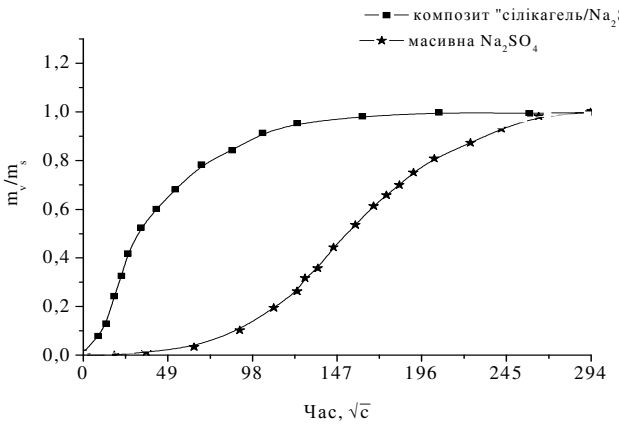


Рисунок 2. Кінетичні криві сорбції води при P_{H_2O}=1010,8 мбар, 20°С.

Для масивних солей, S-образная форма кривих підтверджує гідратацію в кінетичному режимі. Для композитного сорбенту початкова ділянка кінетичної кривої, в координатах "m/m - √t", практично лінійна, що свідчить про дифузійний характер процесу, і вказує на те, що лімітуючим фактором є транспорт води по системі пор силікагелю. Час виходу на плато монотонно знижується із зростанням температури і для масивної солі, і для композитного сорбенту. Для більш високих температур, 40 і 60 °С, поведінка кривих і властивості матеріалу зберігаються. Хімічна реакція води з дисперсною сіллю протікає швидко, що є наслідком вузького розподілу нанокристалів солі в порах кремній – кисневої матриці. Рівновага для масивних солей досягається значно пізніше, ніж для композитів. Таким чином, можна говорити про те, що синтезований композитний сорбент є високопористим тривимірним кремнійкисневим остовом, в порах якого розміщені молекули кристалогідрату. З підвищенням кількості сорбованої води теплота сорбції монотонно знижується, що свідчить про зниження енергії зв'язку між молекулами води і солі. Ця теплота є вищою за теплоту випаровування води і теплоту сорбції води масивними солями.

Результати диференціально-термічного аналізу (рис. 3) показали, що композит після десорбції, при нагріванні до 1000°С, втрачає тільки 2 % маси. Втрата маси після адсорбції складає 46% і спостерігається при температурі 32-100°С.

Випробування композитного сорбенту «силікагель/сульфат натрію» в якості теплоакумулювального матеріалу в установці відкритого типу [10], показали, що сорбція води з повітря відбувається після нетривалого нагріву і є екзотермічним процесом.

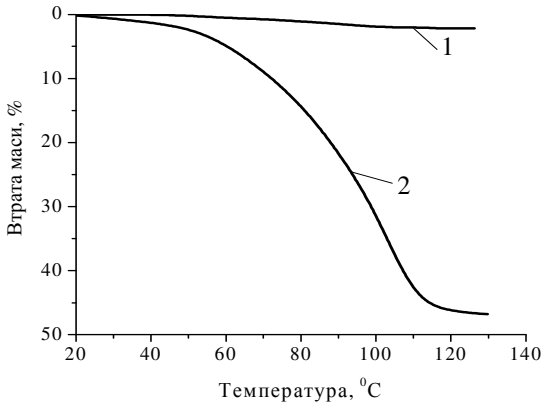


Рисунок 3. Криві втрати маси композиту «силикагель-сульфат натрію» в дегідратованому (1) і гідратованому стані (2).

Температурний градієнт сорбції рухається через матеріал, виходячи на рівень насичення через дві години. Температура повітря на виході з системи підтримується в інтервалі 90-115°С протягом двох годин. Кількість теплоти, яка виділяється при сорбції води композитним сорбентом складає 0,36 (кВт·час/кг), або 258 [(кВт·час)/м³.

1. Gordeeva L.G., Aristov Yu. I. Comosites "salt inside porous matrix" for adsorption heat transformation: a current state-of-the-art and new trends // International Journal of Low-Carbon Technologies Advance Access. – 2012. – P. 1 – 15.
2. Aristov Yu.I, Tokarev M.M, Cacciola G., et al. Selective water sorbents for multiple application, 1. $CaCl_2$ confined in mesopores of silica gel: sorption properties // React Kinet Catal Lett. – 1996. – Vol. 59. – P. 325 – 335.
3. Aristov Yu.I, Restuccia G., Cacciola G., et al. A family of new working materials for solid sorption air conditioning systems // Appl Therm Engn. – 2002. –Vol. 22. – P. 191–204.
4. Gordeeva L.G, Freni A, Restuccia G., et al. Influence of characteristics of methanol sorbents "salt in mesoporous silica" on the performance of adsorptive air conditioning cycle // Ind Eng Chem Res. – 2007. – Vol. 46. – P. 2747 – 2752.
5. Sharonov V., Veselovskaya J.V, Aristov Yu.I. Ammonia sorption on composites "$CaCl_2$ in inorganic host matrix": isosteric chart and its performance // Int. J. Low Carbon Techn. – 2006. – Vol. 1. – P. 191–200.
6. Сухой К.М., Козлов Я.Н., Коломоец Е.В., Сухой М.П., Прокопенко Е.М. Золь – гель материалы для создания теплоаккумулирующих материалов с фазовым переходом // Наноструктурные матриалы – 2012: Россия – Украина – Беларусь: Тезисы докладов III Международной научной конференции, Санкт-Петербург, 19 – 22 ноября 2012: Спб: ООО «Издательство ЛЕМА», 2012. – С. 458.

7. Карнаухов А. П. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов. — Новосибирск: Наука. Сиб. предприятие РАН. – 1999. — 470 с.
8. Карякин, А.В., Кривенцова Г.А. Состояние воды в органических и неорганических соединений (по инфракрасным спектрам поглощения).– М.: «Наука». – 1972. – 176 с.
9. Слисаренко Ф.А. Физико-химические исследования природных сорбентов. – Саратов: Соратовский государственный педагогический институт. – 1968. – 128 с.
10. Сухий М.П., Сухий К.М., Козлов Я.М., Коломієць О.В., Бєляновська О.А., Аміруллоєв Р.С. Енергетичний комплекс поглинання, трансформації та акумулювання сонячного випромінювання // Вопросы химии и и хим. технологии. – 2013. – № 3. – С. 222–225.

ЕКОЛОГІЧНО-ЧИСТИЙ КОМПЛЕКС ДЛЯ ОПАЛЕННЯ ТА ГАРЯЧОГО ВОДОПОСТАЧАННЯ НА ОСНОВІ ПОЛІМЕРНИХ СОНЯЧНИХ КОЛЕКТОРІВ ТА ТЕПЛОВОГО АКУМУЛЯТОРА СОРБЦІЙНОГО ТИПУ

О.В. Коломієць, Я.М. Козлов, К.М. Сухий, М.П. Сухий, О.А. Бєляновська

Державний вищий навчальний заклад «Український державний хіміко-технологічний університет»
пр. Гагаріна, 8, 49600, Дніпропетровськ, Україна
lenysik_kol@mail.ru

Розроблено енергетичний комплекс на основі полімерних сонячних колекторів і теплового акумулятора сорбційного типу. Потужність дослідженого екологічно чистого комплексу складає 258 (кВт·год)/м³. Для середньостатистичної сім'ї з 3-х осіб, при місячному споживанні гарячої води на рівні 10 кубів річна економія від використання енергетичного комплексу складе 2000 гривень.

Запаси природного палива (газу, вугілля, деревини) обмежені, дорожчають з кожним роком і їх спалювання та видобуток наносіть велику шкоду навколишньому середовищу[1].

Для зменшення шкідливих викидів при нагріві води для систем опалювання і гарячого водопостачання рекомендуємо використовувати енергетичний комплекс на основі полімерних сонячних колекторів і теплового акумулятора сорбційного типу (рис.1), принцип дії якого описаний в [2].

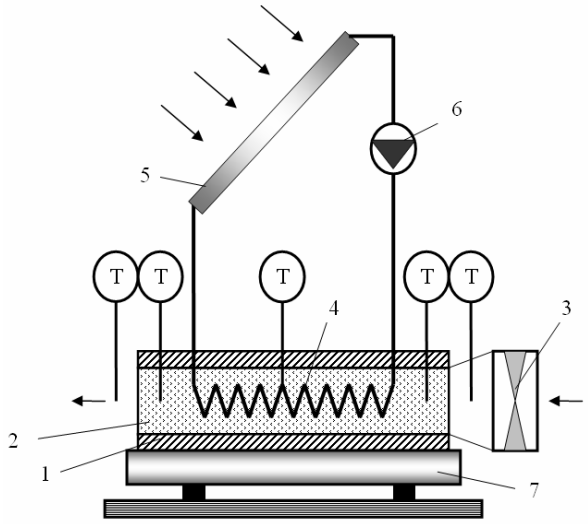


Рисунок. Екологічно чистий енергетичний комплекс. 1 – теплоізольована труба; 2 – сорбційний теплоакумулюючий матеріал, синтез якого описано в [3].; 3 – компресор; 4 – теплообмінник; 5 – полімерні СК; 6 – циркуляційний насос; 7 – ваги; Т – термопари.

Для створення даного комплексу ми провели експериментальні дослідження полімерних сонячних колекторів на основі стільникових полікарбонатних пластиків із застосуванням стандартних вимірювальних приладів, результати яких докладно описані в [4-6], та вивчили властивості сорбційного теплоакомулюючого матеріалу «силікагель/сульфат натрію» із використанням фізико-хімічних методів дослідження (ІЧ-спектроскопія, метод ширококутового рентгенівського розсіювання (ШКРР), метод диференційно-термічного аналізу (ДТА)).

Встановлено, що оптичний ККД розроблених конструкцій полімерних сонячних колекторів знаходиться у діапазоні від 0,86 до 0,59, а приведений коефіцієнт теплових втрат від 0,75 до 8,65 Вт/(м²·К). Коефіцієнт відбиття ρ(λ) стільникових полікарбонатних пластиків практично не залежить від довжини хвилі падаючого світла і становить 0,0005-0,0200.

За результатами досліджень, композитний сорбент „силікагель/сульфат натрію" характеризується високими показниками сорбції води на рівні 0,40-0,45 г/г. Встановлено, що сорбційні властивості таких композитного сорбенту суттєво відрізняються від таких для масивних солей.

Процес гідратації переходить із кінетичного режиму, характерного для масивної солі в дифузійний режим, в якому лімітуючою стадією є транспорт води к солі по системі пор кремнійкисневої матриці.

Методом ширококутового рентгенівського розсіювання встановлено, що відмінність властивостей масивної солі кристалогідрату від такової у складі композитного сорбенту полягає у структурованості солі у порах кремнійкисневої матриці.

Теплоакумулююча здатність композитного сорбенту „силікагель/сульфат натрію" складає 0,36 (кВт·год/кг) температура регенерації 55-60 °С, зміни зовнішнього вигляду сорбенту та погіршення його сорбційних властивостей, протягом десяти циклів не спостерігається. Густина запасання енергії для композитного сорбенту, розрахована теоретично, та знайдена під час експерименту практично співпадають, що свідчить про обґрунтованість зроблених припущень, щодо механізмів акумулювання тепла.

Потужність розробленого і дослідженого екологічно чистого комплексу складає 258 (кВт·год)/м³. Встановлено, що для нагріву

1 м³ води, від 15 до 65 °С, потрібно затратити 58,2 кВт год енергії, що відповідає 8,32 м³ природного газу, або 9,568 кг умовного палива. Отже використання представляємого комплексу принесе 36,88 м³/год економії природного газу (42,14 кг/год умовного палива), разом з цим і зменшення викидів CO_2, CH_4, N_2O та інших газів в атмосферу. Для середньостатистичної сім'ї з 3-х осіб, при місячному споживанні гарячої води на рівні 10 кубів річна економія складе 2000 гривень.

1. Голицын М. В., Голицын А.М., Пронина Н.В. Альтернативне энергоносители. – М.: Наука, 2004. – 159 с.
2. Сухий М.П., Сухий К.М., Козлов Я.М., Коломієць О.В., Бєляновська О.А., Аміруллоєв Р.С. Енергетичний комплекс поглинання, трансформації та акумулювання сонячного випромінювання // Вопросы химии и и хим. технологии. – 2013. – № 3. – С. 222–225.
3. Сухой К.М., Козлов Я.Н., Коломоец Е.В., Сухой М.П., Прокопенко Е.М. Золь – гель материалы для создания теплоаккумулирующих материалов с фазовым переходом // Наноструктурные матриалы – 2012: Россия – Украина – Беларусь: Тезисы докладов III Международной научной конференции, Санкт-Петербург, 19 – 22 ноября 2012: Спб: ООО «Издательство ЛЕМА», 2012. – С. 458.
4. Козлов Я.М., Сухий М.П., Сухий К.М. Бурмістр М.В. Використання полікарбонатних пластиків в якості конструктивних елементів сонячних колекторів // Междунар. науч.-техн. сб. / „Композитные материалы" – Днепропетровск: ДГАУ, 2010, том 4. – №1 – с. 135-138.
5. Козлов Я.М., Сухий М.П., Сухий К.М. Бурмістр М.В Фотометричні дослідження стільникових полікарбонатних пластиків з метою їх ефективного використання в якості конструктивних елементів сонячних колекторів // Металлургическая теплотехника. – 2010. – Вып. 2(17) - с. 113-123.
6. Козлов Я.М., Сухий М.П., Сухий К.М. Стільникові полікарбонатні пластики – основний конструктивний елемент полімерного сонячного колектора // сб. науч. тр. / Одес. нац. акад. пищевых технологий. – Одесса: ОНАПТ.– 2010.- Вып. 37. – С. 230-236.

ПОВЫШЕНИЕ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ФРИКЦИОННЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ КАУЧУКОВ ДОБАВКАМИ ПОЛИМЕТИЛЕН-*n*-ТРИФЕНИЛОВОГО ЭФИРА БОРНОЙ КИСЛОТЫ

Д.В. Корабельников, М.А. Ленский, А.С. Нартов, А.В. Ожогин

Бийский технологический институт (филиал)
Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова
Трофимова, 27, 659305, Бийск, Россия
korabelnikovdv@mail.ru

Показана возможность регулирования прочности и износостойкости полимерных фрикционных материалов на основе каучуков добавкой полиметилен-n-трифенилового эфира борной кислоты без изменения основной технологии производства композитов. Установлено увеличение термостойкости модифицированных фрикционных композиций.

Для регулирования скорости движения автотранспортных средств и иных объектов используется эффект трения поверхностей, за счет прижатия специально сконструированного фрикционного композиционного материала (тормозной накладки или колодки) к металлической поверхности тормозного барабана или диска. Безотказная работа тормозных систем автомобилей напрямую зависит от свойств композиционного материала, из которого изготовлена тормозная накладка или колодка.

В связи с этим, к фрикционным композиционным материалам, работающим в высоко нагруженных узлах трения, предъявляются все более жесткие требования, с целью обеспечения правильной и бесперебойной работы тормозной системы, а именно, высокие значения коэффициента трения и малое его изменение при повышенных температурах, прочность, хорошая теплопроводность и теплоемкость, и низкая токсичность компонентов [1].

Недостатками используемых композиционных материалов, применяемых для изготовления тормозных накладок (колодок), являются низкие прочностные характеристики при повышенных температурах, что вызвано малой термостойкостью полимерного связующего, а также значительное изменение коэффициента трения в зависимости от температуры, что зачастую приводит к снижению тормозной эффективности накладки (колодки) или вовсе к отказу тормозной системы.

Данные недостатки можно устранить двумя способами, а именно, созданием принципиально новых термостойких связующих, либо модифицированием уже известных фрикционных композиционных материалов. Экономическая целесообразность второго пути, на наш взгляд, очевидна.

Для увеличения физико-механических характеристик и термостойкости фрикционных композиций использовали борорганические полимерные смолы [2–4]. Однако, их использование не нашло широкого применения из за низкого качества самих смол (широкое молекулярно-массовое распределение, высокое содержание токсичных низкомолекулярных примесей), что приводило к значительному изменению прочности композиционных материалов в зависимости от партии смол.

Данная проблема была решена в работе [5] за счет синтеза полиметилен-*n*-трифенилового эфира борной кислоты, относящегося к классу полиметилен эфиров фенолов и борной кислоты, удовлетворительного качества (узкое молекулярно-массовое распределение, содержание основного вещества более 99 %).

В результате предварительных исследований было установлено, что полиметилен-*n*-трифениловый эфир борной кислоты взаимодействует с серой, с образованием трехмерной структуры. Также определено содержание борорганического модификатора, при котором достигается максимальное повышение прочностных (при изгибе и при сжатии) характеристик [6].

В работе показана возможность регулирования эксплуатационных характеристик полимерных фрикционных композиционных материалов путем введения добавки полиметилен-*n*-трифенилового эфира борной кислоты в качестве модификатора, без изменения основной технологии производства композитов.

Для оценки влияния добавок борорганического модификатора были выбраны серийно-выпускаемые тормозные накладки для грузовых автомобилей МАЗ (композиция БАТИ 231) и БелАЗ (композиция 143-63), выпускаемые ОАО «Барнаульский завод асбестовых технических изделий» (ОАО «Бз АТИ»). Модификацию композиций проводили путем введения 5 % масс. полидисперсного порошка полиметилен-*n*-трифенилового эфира борной кислоты сверх 100 % состава, при этом технология изготовления накладок не

Таблица 1

Прочностные характеристики композиций

Характеристика	Композиция		Увеличение прочности, %
	исходная	модифицированная	
Безасбестовая композиция БАТИ			
Разрушающее напряжение σ_f при изгибе, МПа	36,6±0,4	44,9±0,5	22,7
Модуль упругости E_f при изгибе, МПа	401,9±13,6	471,8±16,2	17,4
Разрушающее напряжение $\sigma_{ср}$ при сжатии, МПа	69,7±1,6	94,6±2,4	35,7
Асбестсодержащая композиция 143-63			
Разрушающее напряжение σ_f при изгибе, МПа	23,0±0,3	40,2±0,5	74,8
Модуль упругости E_f при изгибе, МПа	302,2±13,4	420,5±14,1	39,1
Разрушающее напряжение $\sigma_{ср}$ при сжатии, МПа	40,6±1,1	62,0±1,5	52,7

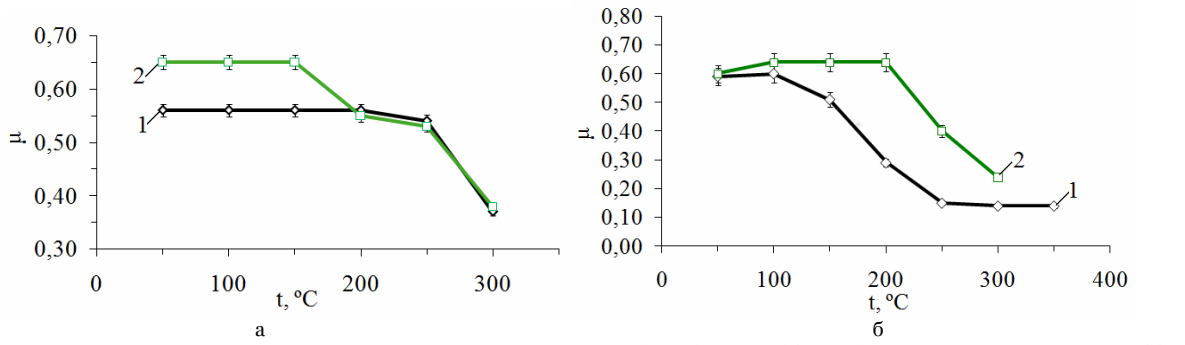


Рисунок. Зависимость коэффициента трения μ от температуры t для безасбестовой (а) и асбестсодержащей композиции (б). 1 – база; 2 – с 5 % масс. Борполимера.

изменялась. Модифицированные композиции обозначали буквенным символом «М».

Результаты прочностных испытаний полимерных фрикционных композиций (ГОСТ 25.604-82 и ГОСТ 4651-82) представлены в таблице 1.Из представленных данных видно, что введение борорганического полимера к композиции БАТИ 231 приводит к увеличению значение разрушающего напряжения при изгибе на 22,7 %, а при сжатии на 35,7 % относительно немодифицированной композиции. При модификации асбестсодержащей полимерной фрикционной композиции (143-63) наблюдается значительное увеличение прочности: при изгибе на 75 %; а при сжатии на 50 % относительно немодифицированной. Такое повышение прочности после модификации асбестсодержащей полимерной композиции можно объяснить образованием дополнительной сетки борорганического полимера в структуре композита либо повышением адгезионной прочности на границе раздела «полимер–наполнитель» за счет наличия в структуре модификатора атома бора, имеющего высокую адгезию к силикатам.

Трибологические характеристики базовых и модифицированных композиций марок БАТИ и 143-63 проводились на машине трения типа СИАМ при различных температурах (результаты представлены на рисунке в таблице 2).

Из данных рисунка 1, а видно, что на начальных этапах, при температуре в зоне трения 50 °С, коэффициент трения для обоих образцов составляет 0,6. Для базовой композиции дальнейшее увеличение температуры до 250 °С приводит к практически линейному снижению коэффициента трения до 0,15. При более высоких температурах значение коэффициента стабилизируется и остается неизменным до конца испытаний (350 °С).

В отличие от базовой для образца модифицированной композиции высокое значение коэффициента трения сохраняется от начала испытаний до 200 °С и составляет приблизительно 0,65. Начиная с 200 °С до 300 °С наблюдается линейное снижение значения коэффициента трения до 0,24. При этом значения коэффициента трения в контрольных точках для образцов БАТИ 231 М в 1,5–2 раза выше, чем для образцов базовой композиции. Свыше 300 °С образцы БАТИ 231 М нагреть не удалось, что, вероятно, вызвано увеличением теплоемкости композиции за счет добавки борполимера, имеющего высокую термостойкость.

Для асбестсодержащих композиций (рисунок 1, б) при начальных температурах в зоне трения (до 150 °С) сохраняются стабильные значения коэффициента трения. Однако образцы, модифицированные полиметилен-*n*-трифениловым эфиром борной кислоты (143-63 М), имеют более высокое значение коэффициента трения (0,65), что на 16 % выше относительно немодифицированной композиции (0,56). Следует отметить, что в

Таблица 2

Износ и интенсивность износа композиций марок БАТИ и 143-63

Обозначение образца	Линейные износ, мм	Интенсивность износа, 10^{-12} м^3/Дж	Коэффициент трения, μ
БАТИ 231	0,26	0,13	0,35
БАТИ 231 М	0,12	0,05	0,48
143-63	0,12	0,12	0,47
143-63 М	0,07	0,06	0,56

отличие от безасбестовых композиций при испытаниях тормозных накладок марок 143-63 и 143-63 М количество циклов торможения не одинаково. Так, базовая композиция (143-63) выдержала 30 циклов нагружений, после чего разрушилась, а композиция, модифицированная борполимером сохраняет характеристики при 90 циклах нагружений, данное обстоятельство обусловлено низкой прочностью и термостойкостью образцов базовой композиции.

Данные таблицы 2 показывают, что модифицированные композиции в 2 раза более устойчивы к истиранию. Кроме того, для модифицированных композиций интенсивность износа в 2 раза ниже по сравнению с образцами серийно-выпускаемых тормозных накладок БАТИ 231 и 143-63.

В результате исследований совместно с ОАО «Барнаульский завод асбестовых технических изделий» установлено, что модификация полиметилен-*n*-трифениловым эфиром борной кислоты (5 % масс. сверх 100 % композиции) серийно-выпускаемых тормозных накладок для грузовых автомобилей МАЗ (композиция БАТИ 231) и БелАЗ (композиция 143-63), изготовленных в промышленных условиях без изменения основной технологии производства, приводит к повышению разрушающего напряжения при изгибе и сжатии готового изделия для безасбестовой на 22,7 и 35,7 %, а для асбестсодержащей на 75 и 50 % соответственно.

Показано, что введение бороргани́ческого полимера-модификатора в состав тормозных накладок марок БАТИ 231 и 143-63 снижает износ и интенсивность изнашивания композиций в 2 раза, значения коэффициента трения для композиции БАТИ при температурах 150–300 °С в 1,5–2,0 раза выше относительно немодифицированной.

Введение полиметилен-*n*-трифенилового эфира борной кислоты в состав тормозных накладок приводит к увеличению срока службы последних, а также повышению безопасности движения автотранспортных средств.

1. Братухин А.Г. Материалы будущего и их удивительные свойства / А.Г. Братухин, П.Ф. Сироткин. – М.: Машиностроение, 1995. – 128 с.
2. Hong, U.S. Wear mechanism of multiphase friction materials with different phenolic resin matrices / U.S. Hong, S.L. Jung, K.H. Cho, M.H. Cho, S.J. Kim, H. Jang // Wear. – 2009. – H. 266. – P. 739–744.
3. Abdalla, M.O. Boron-modified phenolic resins for high performance applications / M.O. Abdalla, A. Ludwick, T. Mitchell // Polymer. – 2003. – Vol. 44. – P. 7353–7359.
4. Hoefel H.B., Kiessling H.J., Lampert F., Schoenrogge B. Пат. 2436358 (1974). ФРГ. С.А. 1975, 83, 80240e.
5. Ленский М.А. Взаимодействие трифенилового эфира борной кислоты с 1,3,5-триоксаном / М.А. Ленский, Э.Э. Шульц, А.А. Андрощук, Г.А. Толстиков // Журнал органической химии, 2009. – Т. 45. – вып. 12. – с. 1780 – 1783.
6. Корабельников, Д.В. Изучение модифицирующего влияния добавок полиметилен-*n*-трифенилового эфира борной кислоты в полимерных композиционных материалах на основе каучуков / Д.В. Корабельников, М.А. Ленский, А.В. Ожогин // Каучук и резина. – 2011. – № 5. – С. 19–22.

МЕТАЛОВМІСНІ ПОЛІЕТЕРОУРЕТАНОАЦИЛСЕМІКАРБАЗИДИ НА ОСНОВІ ПОХІДНИХ ПІРИДИНУ

О.С. Косіцина, О.Ю. Нестерова

Дніпропетровський національний університет ім. Олеся Гончара
пр. Гагарина, 72, 49010, Дніпропетровськ, Україна
ekositsina_84@mail.ru, kafedra_vms@mail.ru

Наведені результати дослідження металовмісних поліетероуретаноацилсемікарбазидів, одержаних на основі макродіізоціанатів з 2,4-толуїлендіізоціанату, відповідних олігомерів та дигідразидів 2,6-диметил-3,5-піридиндикарбонової та 2,6-діоксиметил-4-феніл-3,5-піридидикарбонової кислоти методами ІЧ-спектроскопії, диференційного термічного аналізу, диференційної скануючої калориметрії, фізико-механічних методів аналізу.

В останній час полімерні металохелати привертають пильну увагу дослідників завдяки одержанню на їх базі нових матеріалів з надзвичайними властивостями [1-4]. Полімери, до складу яких входять похідні гідразину, утворюють комплекси з іонами металів [5-10], що покращує фізико-механічні характеристики полімерних матеріалів, створює нові властивості та галузі застосування, наприклад, металізовані пластикові покриття у вигляді плівок, що застосовуються як електронні пристрої [11, 12].

З метою вивчення способу координації іонів металів з комлексоутворюючими групами полімерного ланцюгу, а також впливу на деякі властивості полімерів природи введенного металу та ліганду, нами були одержані та досліджені поліетероуретанопіридин-семікарбазиди (ПУ), що містять іони металів Cu (II), Co (II). Синтез ПУ здійснювали в дві стадії [13]. Спочатку одержували макродіізоціанати шляхом взаємодії 2,4-толуїлендіізоціанату (ТДІ) з полібутадієном (KRASOL LBH -3000) (**МДІ-1**) або з політетраметиленоксидом (поліфурит, ПФ-1000) (**МДІ-2**) при співвідношенні компонентів 2:1 (схема 1). Синтез МДІ проводили в сухому бензолі, в атмосфері аргону. Концентрация NCO-групп в отриманому МДІ-1 складала 2,5 %; в МДІ-2 - 6,2%. На другій стадії одержаний макродіізоціанат подовжували з використанням дигідразиду 2,6-диметил-3,5-піридиндикарбонової кислоти (**ДГ-1**) або дигідразиду 2,6-діоксиметил-4-фенил-3,5-піридиндикарбонової кислоти (**ДГ-2**), та додавали до них розчини солей металів для одержання металовмісних ПУ: $CuSO_4$ – ПУ-1-4 (а), $Co(NO_3)_2$ – ПУ-1-4 (б). Синтез поліетероуретано-піридин-семікарбазидів здійснювався за схемою 2.

Синтез проводили при постійному перемішуванні під атмосферою аргону в середовищі безводних бензолу та ДМФА (10:1) при співвідношенні МДІ:ДГ = 1:1. Розчиняли МДІ в бензолі, відповідний ДГ – в ДМФА та до розчину МДІ при перемішуванні маленькими порціями додавали розчин відповідного ДГ. Після додавання всього розчину ДГ процес перемішування продовжували ще 40 хвилин, одержану масу виливали тонким шаром у підготовленні скляні або тефлонові форми та висушували до постійної ваги спочатку при кімнатній температурі протягом 12 годин, потім – у сушильній шафі при t=50°C протягом 1-2 годин.

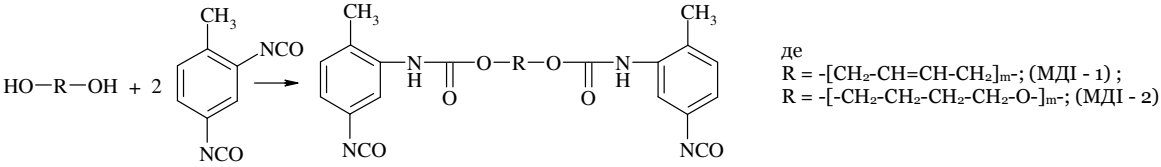


Схема 1. Схема синтезу макродіізоціанатів.

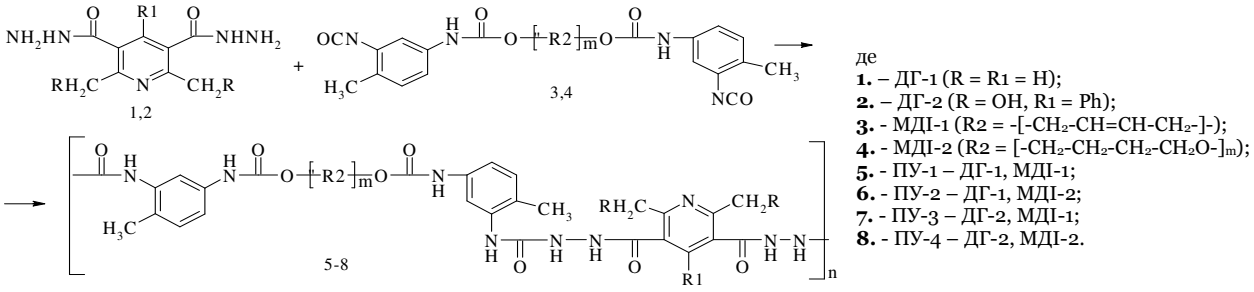


Схема 2. Схема синтезу поліетероуретанопіридинсемікарбазидів.

За цією ж методикою одержували металовмісні полімери. Відповідну сіль металу ($CuSO_4$ (а) та $Co(NO_3)_2$ (б)) окремо розчиняли в безводному ДМФА і вводили безпосередньо в реакційну суміш після введення розчину ДГ. Мольне співвідношення МДІ:ДГ:Me^{2+} = 1:1:1, співвідношення бензол:ДМФА = 10:1. Були одержані металовмісні полімери наступного складу:

ПУ-1а: ДГ-1:МДІ-1:$CuSO_4$;
ПУ-1б: ДГ-1:МДІ-1:$Co(NO_3)_2$;
ПУ-2а: ДГ-1:МДІ-2:$CuSO_4$;
ПУ-2б: ДГ-1:МДІ-2:$Co(NO_3)_2$,
ПУ-3а: ДГ-2:МДІ-1:$CuSO_4$;
ПУ-3б: ДГ-2:МДІ-1:$Co(NO_3)_2$;
ПУ-4а: ДГ-2:МДІ-2:$CuSO_4$;
ПУ-4б: ДГ-2:МДІ-2:$Co(NO_3)_2$.

Зразок ПУ-1б* додатково витримали у сушильній шафі ще одну годину при t=90-100°С.

Для одержаних полімерів були досліджені фізико-механічні властивості на приладі марки РМІ-60 при швидкості розтягування 100 мм/хв при 20 – 25°С відповідно до ГОСТ 14236-69. Потрібно відзначити, що для ПУ-1,2 введення до макромолекули солей металів призводить до зміни фізико - механічних характеристик полімерів, при цьому найбільше значення відносного подовження та руйнівної напруги має ПУ-1а (за рахунок найбільш міцного зв'язка солей купруму (II) з активними групами поліуретану) (табл. 1).

Таблиця 1

Фізико-механічні властивості одержаних полімерів

Полімери	$\sigma_р$, МПа	$\varepsilon_р$, %
ПУ-1	2,82	103,3
ПУ-1а	3,28	142,5
ПУ-1б	2,61	98,3
ПУ-1б*	17,11	2,5
ПУ-2	5,32	51,7
ПУ-2а	2,61	111,7
ПУ-2б	5,09	127,5

Найбільшу руйнівну міцність виявив зразок ПУ-1б*, що можна пояснити тим, що термообробкою полімерних систем можна значно покращити якість виробів із полімерів, знизити остаточну напругу, підвищити структурну однорідність та стабілізувати їх розміри [14]. Для групи зразків ПУ-2 при введенні солей металів - навпаки – руйнівна напруга зменшується (для Co^{2+} при цьому міцність більше, ніж для Cu^{2+}, як в першому випадку), проте значно підвищується відносне подовження, яке найбільше для ПУ-2б при достатньо великому значенні руйнівної напруги. Пояснити різницю в фізико-механічних властивостей при введенні солей металів до складу ПУ-1-4 можна різною будовою макродіізоціанатів. Для встановлення більш чіткої залежності зміни властивостей від будови макродіізоціанатів структуру одержаних полімерів дослідили за допомогою ІЧ-спектроскопії. ІЧ–спектри були одержані на ІЧ–спектрометрі TENZOR-37 з Фур'є перетворенням, фірми BRUKER. Дані ІЧ-спектрів дозволили зробити висновок, що іони металів Cu^{2+}, Co^{2+} координуються в одержаних полімерних металохелатах за рахунок гідразидних та уретанових груп.

Всі одержані металовмісні полімери відрізняються підвищеною стійкістю до дії органічних розчинників, концентрованих лугів, розведених неорганічних кислот та руйнуються при дії концентрованих кислот (H_2SO_4, HNO_3, H_3PO_4), при нагріванні розчиняються в диметилформаміді та диметилсульфоксиді.

Визначення термостійкості продуктів здійснювалось методом ДТА, який проводився в інтервалі температур від 25°С до 700°С зі швидкістю нагрівання 10 град/хвилину, на приладі марки Diamond TG/DTA. Результати ДТА, одержані в інтервалі температур від 25 до 700°С, показали, що при введенні іонів металів спостерігається підвищення термостійкості металовмісних ПУ, у порівнянні з вихідними ПУ. Особливо це стосується ПУ-1,2(а,б), що містять іони Cu^{2+}, Co^{2+}.

Дані ДСК (прилад METTLER TOLEDO) характеризують ці полімери як типові аморфні мікрофазовоподілені системи. Спостерігається стрибок теплоємності в області низьких температур в інтервалі від – 75 до – 35 °С, що пов'язано з процесом склування аморфної гнучколанцюгової фази та ендотермічним процесом розм'якшення жорстких доменів із максимумом в області 120 – 250 °С. Введення іонів металів до полімерної матриці приводить до збільшення теплоємності металовмісних полімерів у порівнянні з вихідними полімерами.

Таким чином, в одержаних аморфних металовмісних полімерах іони металів Cu(II) та Co(II) утримуються за рахунок координаційних зв'язків з атомами N та O уретанових та семікарбазидних фрагментів, що призводить до значного зростання термостійкості полімерів.

1. Помогайло, А.Д. Макромолекулярные металлохелаты/ А.Д. Помогайло, И.Е.Уфлянд. – М.: Химия. – 1991. – 303 с.
2. Dieter Wöhrle. Metal Complexes and Metals in Macromolecules: Synthesis, Structures and Properties/ Dieter Wöhrle, Anatoli D. Pomogailo. – Wiley-VCH Verlag GmbH& Co.KGaA, Weinheim. – 2003. – 667 p.
3. Advances in Polymer Science: Shape-Memory Polymers / Andreas Lendlein. – Springer–Verlag Berlin Heidelberg. – 2010. – 209 p.
4. Amir Abdolmaleki. Novel aromatic poly(amide-hydrazide)s based on the bipyridine. Part I: Synthesis, characterization and thermal stability // Polymer degradation and stability. – 2007. – Vol. 92. – P. 292-298.
5. Греков, А.П. Полимеры на основе гидразина/ А.П. Греков, С.А. Сухорукова. - К.: Наукова думка. – 1976. – 215 с.

6. Греков, А.П. О синтезе металлосодержащих полиуретносемикарбазидов/ А.П. Греков, Г.В. Отрошко // Синтез и физико-химия полимеров. – К.: Наукова думка. – 1978. – Вып. 22. – С. 28-31.
7. Мачхошвили Р.И., Харитонов Ю.Я. Изучение комплексных соединений металлов с дигидразидом адипиновой кислоты методами ИК-спектроскопии// Координационная химия. – 1977. – Т.3. – № 3. – С.402 – 407.
8. Шкодина Т.Б., Крылов С.В., Шаров В.А. О соединениях оксалата кобальта с гидразином. //Журнал неорганической химии. – 1972. – Т.17. – № 7. – С.1823 – 1827.
9. Ждановских Т.М., Крылов С.В., Шаров В.А. О соединениях оксалата меди с гидразином. //Журнал неорганической химии. – 1974. – Т.19. – № 10. – С.1730 – 1731.
10. Шульгин В.Ф., Зуб В.Я. и др. Координационные соединения N,N'-диметилгидразидов арилоксикарбоновых кислот с нитратами некоторых 3d-металлов// Координационная химия. – 2000. – Т.26, №6. – С.446-452.
11. Mohamed, N.A.Structure–property relationships for novel wholly aromatic polyamide-hydrazides containing various proportions of para-phenylene and meta-phenylene units: IV Preparation and characterization of metallized plastic films through transition metal complexation /. N.A Mohameda, A.O.H Al-Dossaryb //Polymer Testing. – 2003. – V. 22, Is. 7. – P. 785–800.
12. Mohamed, N.A. Novel wholly aromatic polyamide-hydrazides – VII. Metallization of polymers through transition metal complexation //Eur. Polymer Journal. – 1998. – V. 34, N. 3/4. – P. 387–398.
13. Нестерова, О. Ю. Синтез полімерних металохелатів на базі макродіізоціанатів та дигідразиду 2,6-диметил-3,5-піридиндикарбонової кислоти/ О. Ю. Нестерова, О.С. Косіцина, А.С. Пугачова // Вісник Дніпропетр. ун-ту, Хімія. –2007. –Вип. 13. – № 10/2 –С. 67–72.
14. Ивановский В.А., Комиссаров Ю.А. и др. Исследование влияния технологических режимов структурной модификации полимеров на изменение их свойств по данным метода электрических флуктуаций // Известия вузов. Химия и хим.технология. – 2004. – Вып.47. - № 4. – С.72-76.

NOVEL SELF-ASSEMBLED HYDROGELS WITH HIGH WATER RETENTION CAPACITY FROM CELLULOSE SOLUTIONS

N.E. Kotelnikova[1], A.M. Mikhailidi[2], Yu.V. Bikhovtsova[3], N.N. Saprikina[1]

[1]Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences
31 Bolshoi pr., 199004 St. Petersburg, Russia
nkotel@mail.ru
[2]State University of Technology and Design
18 Bolshaya Morskaya st., 191186 St. Petersburg, Russia
[3]Institute of Chemistry, Ural Branch of Russian Academy of Sciences
48 Pervomayskaya st., 167982 Siktivkar, Russia

This study aspires to elucidate the formation of self-assembled hydrogels that occurs in solutions of powder celluloses from cotton, wood pulps and flax fibres in DMAA/LiCl and to characterize the formation of regenerated materials of various shapes with WAXS, SEM, IR-Fourier and ^{13}C NMR spectroscopy methods. High water retention capacity in hydrogels is explained with a new branched hydrogen bonding net formed in gels due to self-assembly mechanism.

Cellulose is the most widespread biopolymer in nature. Hydrogels derived from biopolymers, widely studied for years and still aroused exiting interest as polymeric networks, could be used in medical practice, in pharmacy, as scaffolds in biomedicine, etc. Cellulose-based hydrogels have attracted much attention of scientists, due to the numerous advantages which this polymer represents. Cellulose-based hydrogels have been mostly prepared from solutions of cellulose derivatives HPC, CMC, MC, etc. [1]. Less study has been made on the preparation of hydrogels from solutions of unmodified cellulose. The majority of these studies has been devoted to the bacterial cellulose, which forms hydrogels due to the peculiarities of the synthesis and shape. Plant-derived cellulose has been widely used for many applications in paper, textile, food industry as well as a biomaterial in cosmetics and medicine due to its structure and good biocompatibility [2]. It was also applied as reinforcing agent in composite materials [3].

The present study has aimed to elucidate the formation of self-assembled hydrogels that occurs in solutions of cellulose of various origins in N,N-dimethylacetamide/lithium chloride (DMAA/LiCl) and to characterize the role of valuable factors on a gelation behavior.

The hydroxyl groups of cellulose are involved in the strong hydrogen bonding within the cellulose chains. This problem can be overcome by various treatments of cellulose fibres including their dissolution to decrease the hydrogen bonding.

In our study powder celluloses from cotton fibres, refined deciduous and coniferous wood pulp and short length flax fibres have been used as starting reagents. The average DP_v have been determined to be 240-270 by viscosity measurements. The method used for the dissolution of cellulose samples was similar to the literature data [4] but have been upgraded, and the transparent solutions of powder celluloses from wood pulps, cotton and flax fibres were obtained. The regeneration of cellulose materials exhibited various shapes of produced materials from these solutions has been developed. The combination of various methods has been applied. The regenerated materials have been prepared as flakes, films, swollen pellets or swollen tablets (hydrogels) depending on the formation tool, spinning procedure and/or drying technique (Fig. 1). All materials seem to exhibit high stability and invariability, while stored.



Figure 1. Swollen pellets in distilled water (links) and flakes (right) regenerated from solutions of flax powder cellulose and deciduous powder cellulose, correspondingly.

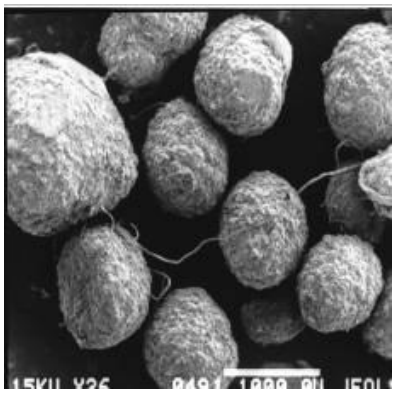




Figure 2. SEM images of the surfaces of pellets after drying (links) (SEM Jeol JSM-35CF) and flakes (right) (IVS Supra55VP–324). The cellulose samples are the same as at Fig. 1.

The physico-chemical properties of materials have been studied with WAXS, IR-Fourier spectroscopy, high resolution ^{13}C NMR spectroscopy in a solid state and SEM (Fig. 2). SEM results reveal that the regenerated pellets are shaped as agglomerated clews and their fibrillar surface is highly porous. The flakes are shaped as lamellar composition without any fibrils on the surface but contained some branched pores.

All regenerated samples exhibit high swelling capacities and have prospects as sorbents or neutral scaffolds.The hydrogels have the highest water retention capacity, which amounts to 2500%. This seems to be very important for chemical treatments and for some medical applications. These results show that the strong hydrogen bonding within the cellulose chains, destroyed in the solutions,has been reconstructed under gelation as a newbranched hydrogen bonding net, due to self-assembly mechanism, and the hydrogels are capable to retain a great number of water molecules.

1. Henniges U., Kostic M., Borgards A., Rosenau T., Potthast A. Dissolution behaviour of different celluloses // Biomacromolecules. 2011. V. 12. N4. Pp. 871–877.
2. Rosa et al. 2010 Rosa MF, Medeiros ES, Malmonge JA, Gregorski KS, Wood DF, Mattoso LHC, Glenn G, Orts WJ, Imam SH (2010) Cellulose nanowhiskers from coconut husk fibers: Effect of preparation conditions on their thermal and morphological behavior. Carbohydrate Polymers 81:83-92.
3. Gea et al. 2011 Gea S, Reynolds CT, Roohpour N, Wirjosentono B, Soykeabkaew N, Bilotti E, Peijs T (2011) Investigation into the structural, morphological, mechanical and thermal behaviour of bacterial cellulose after a two-step purification process. Bioresource Technology 102:9105-9110.
4. Ishii D., Tatsumi D., Matsumoto T. Effect of solvent exchange on the solid structure and dissolution behavior of cellulose // Biomacromolecules. 2003. V. 4. N5. Pp. 1238–1243.

ТЕРМОТРИВКІ ЕМАЛІ НА ОСНОВІ ФЕНОЛО-ФОРМАЛЬДЕГІДНИХ КОМПОЗИЦІЙ

В.В. Красінський[1], T. Jachowicz[2], T. Garbacz[2], L. Dulebova[3]

[1]Національний університет "Львівська політехніка"
С. Бандери, 12, 79013, Львів, Україна
vkrasinsky82@gmail.com
[2]Lublin University of Technology
Nadbystrzycka 36, 20-618, Lublin, Poland
[3]Technical University of Košice
Letná 9, Košice, Slovakia

Завданням роботи було встановити вплив складу та умов затвердження композицій на технологічні властивості розроблених термотривких емалей на основі феноло-формальдегідних смол, модифікованих полівінілпіролідоном та епоксидною смолою. Встановлено, що модифікація феноло-формальдегідних смол полівінілпіролідоном та епокидною смолою ЕД-20 приводить до значного покращення тиксотропних характеристик та технологічності емалей, а також фізико-механічних властивостей та термотривкості.

Лакофарбові матеріали застосовуються для різних цілей, зокрема для захисту матеріалів від руйнування, наприклад, металів – від корозії, дерева – від гниття, а також для декоративного оброблення виробів. Також існують лакофарбові матеріали спеціального призначення, наприклад: електроізоляційні, флуоресцентні, термоіндикаторні, термостійкі, бензо- й оливостійкі і т.п.

Лакофарбові покриття можуть мати різні властивості, які визначаються в основному природою плівкоутворювальної речовини, а також структурою покриття, яке в більшості випадків складається з декількох шарів [1]. Формування плівки емалі на поверхні відбувається як в результаті випаровування розчинників при кімнатній температурі, так і в результаті хімічної взаємодії компонентів при різних, в т.ч. і підвищених температурах.

Феноло-формальдегідні полімери застосовуються як клейові матеріали, антикорозійні покриття і зв'язні для виготовлення прес-порошків. Розвиток галузі полімерних клеїв та захисних покрить вимагає створення нових полімерних матеріалів із заданим поєднанням властивостей, в першу чергу, з підвищеною адгезійною міцністю, водо- та хімстійкістю, термотривкістю.

В промисловості широко відомі феноло-формальдегідні лаки, де в ролі плівкоутворювача використовують немодифіковані та модифіковані резольні і новолачні феноло-формальдегідні смоли (ФФС). Найбільше використання отримали резольні або бакелітові лаки, що представляють собою 50-70 % спиртові розчини немодифікованих резольних смол. Наносять лаки на спеціально підготовлену поверхню у кілька шарів. Затвердження кожного із шарів здійснюють поступовим підвищенням температури до 160-170 °С або введенням кислотних каталізаторів [2]. Одержані покриття мають відносно високу термостійкість, володіють високою поверхневою твердістю, стійкістю до розчинів мінеральних кислот, солей та органічних розчинників. Основними недоліками таких покриттів є низька адгезія до металу, крихкість і нестійкість до дії лугів та окисників. Використовують резольні лаки в основному для одержання стійких покриттів по чорних металах та електроізоляційних покриттів, а також для склеювання і просочування у виробництві текстоліту, пресових матеріалів, паперово-шаруватих пластиків, різноманітних фільтрів і т.п. Тому проблема одержання нових і модифікації існуючих полімерних лакофарбових композицій, є завжди актуальною.

Модифікація феноло-формальдегідних композицій з використанням епоксидіанової смоли та полімерів N-вінільного ряду забезпечує комплексне покращення властивостей "зшитих" фенопластів, як внаслідок утворення додаткових просторових хімічних і фізичних сіток в резиті, так і внаслідок наявності у макроланцюзі таких полімерів полярних функційних груп. В зв'язку з цим важливим є новий спосіб модифікації, при котрій поряд із підвищенням еластичності резиту та його адгезії до металу, зберігається висока теплостійкість покриття. Вирішення цього завдання передбачається розв'язати внаслідок структурування новолакової ФФС при допомозі епоксидіанової смоли ЕД-20 і полівінілпіролідону (ПВП) [3], виключаючи уротропін як затверджувач, який утворює велику кількість шкідливих летких при затвердженні смоли.

Тому метою роботи було розроблення термотривких реакційноздатних композицій з покращеними адгезійними властивостями на основі феноло-формальдегідних смол новолакового типу, модифікованих полівінілпіролідоном і епоксидною смолою, та встановлення впливу цих модифікаторів на технологічні і експлуатаційні властивості

одержаних лакофарбових матеріалів.

Прогнозована зміна фізико-механічних властивостей, зокрема адгезійної активності ФФС, передбачалась не стільки від фізичних ефектів, викликаних унікальними властивостями ПВП і ЕД-20, а, в основному, завдяки керованому процесові хімічної взаємодії ПВП з ФФС і ЕД-20 та ФФС з ЕД-20. Оскільки затвердження смоли відбувається в умовах високих температур (150 – 180 °С) з урахуванням екзоефекту, можна сподіватись реакції між вільними гідроксильними групами ФФС та лактамними циклами ПВП. Це передбачення підтверджується рядом фізичних і хімічних методів досліджень – ДТА аналізу, ІЧ-спектроскопії, хімічного титрування тощо. Результати ДТА приведені на рис. 1.

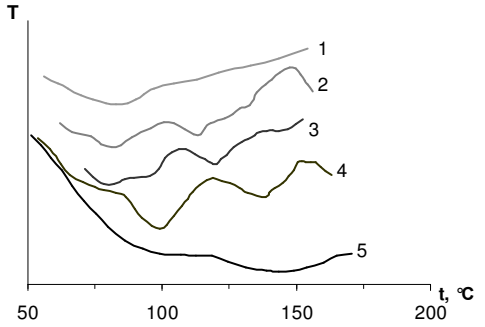
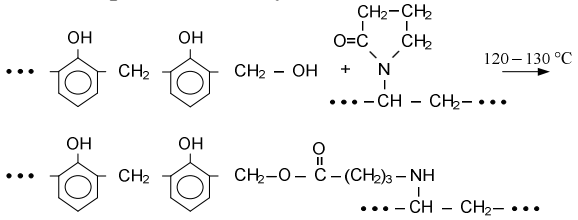


Рисунок 1. Диференційно-термічний аналіз композицій. 1 – ФФС новолачного типу; 2 – ФФС : ПВП = 294 : 1; 3 – ФФС : ПВП=147 : 1; 4 – ФФС : ПВП=73 : 1; 5 – ПВП.

На кривих ДТА зразків композицій в області температур 50 – 175 °С проявляється два ендотермічних ефекти. Перший ендоефект, який проявляється в області температур 50 – 120 °С і є характерним для чистої ФФС, відповідає процесу топлення смоли. Наявність у композиції ПВП спричинює появу другого ендоефекту в області температур 100 – 125 °С, а збільшення кількості ПВП спричинює поглиблення ендоефекту та зміщення його в область вищих температур (рис. 1, крива 2). Це можна пояснити тим, що в реакційній суміші між макромолекулами ФФС за участі кінцевих метоксильних груп у смолі та карбонільних груп в макромолекулах ПВП утворюються водневі зв'язки, які зумовлюють виникнення впорядкованої флуктуаційної сітки, що руйнується при підвищеній температурі. В цій же температурній області, як свідчить ІЧ-спектроскопічний аналіз, очевидно спостерігається часткова хімічна взаємодія між ПВП та ФФС із розкриттям піролідонового циклу та утворенням естерного зв'язку. На спектрах зразків композиції, прогрітих протягом 1 год при температурі 100 °С, з'являється смуга поглинання при 1735 см-1 характерна для естерного зв'язку –О – СО – за наявності смуги поглинання в області 1040 см-1, характерної для метоксильних груп ФФС. При підвищенні температури до 120 °С, спостерігається відчутне зростання смуги поглинання естерного зв'язку при 1735 см-1 і зменшення смуг поглинання піролідонового циклу та метоксильних груп при 1700 см-1 та 1040 см-1 відповідно. Одночасно, інтенсивність смуг поглинання фенольних гідроксилів при 1200 см-1 залишається незмінною для всіх зразків, що підтверджує перебіг реакції ПВП саме з вільними метоксильними групами ФФС.

З кривої ДТА зразка ПВП (рис. 1, крива 5) видно, що в області температур 50 – 175 °С спостерігається поява широкого ендоефекту, який пов'язаний з процесом втрати вологи та розм'якшення полімеру. Форма цього ендоефекту не відповідає вигляду кривих ДТА для зразків композицій. Ефект проявляється в більш широкому діапазоні температур і є менш чітко вираженим, на відміну від сумішей ФФС з ПВП.

Хімічна реакція полягає у прищепленні ланцюгів ФФС до ПВП з утворенням прищепленого кополімеру кополі(вінілпіролідон-пр-метиленфенол) за наступним механізмом:



Разом з тим структурування епоксиноволакових композицій (ЕНК) відбувається інтенсивно в присутності N,N-диметиланіліну (ДМА), як каталізатора. Встановлено, що ступінь затвердження залежить як від вмісту ЕД-20, так і від вмісту каталізатора ДМА, і тому вже при вмісті епоксидної смоли 25 % мас. ступінь затвердження становить 99,4 % при вмісті ДМА 1 % мас. Закономірно, що з підвищенням температури затвердження вихід гель-фракції композицій, незалежно від їх компонентного складу, зростає, при цьому раціональною температурою затвердження є температура 150 – 160 °С.

Ступінь затвердження також зростає при збільшенні вмісту ПВП в композиції до 1 % мас. Вихід гель-фракції зменшується при подальшому збільшенні кількості ПВП, що пояснюється вимиванням з резиту розчиненої частки ПВП, який не вступив у хімічну взаємодію з ФФС. Отже, ПВП відіграє важливу роль у процесі утворення розгалуженої просторової структури при затвердженні одержаних ЕНК.

Описані чинники суттєво впливають на фізико-механічні та адгезійні властивості композиту. Збільшення кількості епоксидної смоли та ДМА в композиції приводить до підвищення фізико-механічних характеристик, зокрема ударна в'язкість та поверхнева твердість

зростають при збільшенні концентрації ЕД-20 до 25-30 % мас. та ДМА – до 0,5-1 % мас. Значення фізико-механічних показників зростають при підвищенні температури затвердження композицій.

Залежність фізико-механічних властивостей досліджуваних композицій від кількості ПВП має екстремальний характер з максимумом при вмісті ПВП 1 % мас. Збільшення вмісту ПВП в композиції вище 1 % мас. призводить до зниження теплостійкості, ударної в'язкості та поверхневої твердості незалежно від режимів затвердження.

Одним з найважливіших факторів забезпечення міцності клейового з'єднання є адгезійна міцність та її стабільність при експлуатації. З метою визначення оптимального співвідношення між вмістом компонентів композиції та каталізатора затвердження зразки композиту випробовували на адгезійну міцність клейового шва при рівномірному відриві та зсуві.

Вплив кількості ПВП на адгезію має екстремальний характер – адгезія максимальна при збільшенні вмісту ПВП до 1,0 % мас. і в дальнішому, спостерігається зниження міцності клейового з'єднання. Значення адгезійної міцності добре узгоджуються з концентрацією внутрішніх напружень в клейових швах. Встановлено, що при співвідношенні ЕД-20 до новолакової феноло-формальдегідної смоли 1:3 при вмісті ДМА – 1 % мас. адгезійна міцність композиції відповідає максимальним значенням.

У антикорозійних властивостях покриттів важлива роль належить ізолюючій здатності. Вода є найбільш активним та легкопроникним у покриття реагентом. Під час витримки полімерних виробів, зокрема плівок, у водному середовищі відбувається адсорбція середовища на поверхні полімеру, дифузія його в об'ємі полімеру, хімічна взаємодія з нетривкими зв'язками, вимивання та розчинення незв'язаних і низькомолекулярних складових. Але дослідженнями доведено, що при оптимальному співвідношенні компонентів розроблені композиції, поряд з високими значеннями фізико-механічних властивостей, відзначаються і невисокими значеннями сорбційної здатності у воді, що дає можливість використовувати їх як основу антикорозійних покрить.

Так як композиційні матеріали на основі ФФС широко використовуються для одержання клеїв та різноманітних покрить, то все частіше виникає проблема створення композицій з підвищеними тиксотропними властивостями.

Розроблені композиції характеризується високим показником тиксотропності, на відміну від ФФС. Утворення тиксотропних структур відбувається внаслідок фізико-хімічної взаємодії активних функційних груп феноло-формальдегідного олігомеру з активними функційними групами ЕД-20 та ПВП з утворенням фізичної сітки. Однак ця взаємодія не впливає на життєздатність розроблених композицій, яка є достатньо високою і складає 30 діб при кімнатній температурі.

Проведені дослідження підтвердили можливість хімічної модифікації новолакових феноло-формальдегідних смол полівінілпіролідоном та епоксидною смолою при температурах вищих за 120°С. За допомогою методів диференційно-термічного та ІЧ-спектроскопічного аналізів, а також з використанням модельних сполук, показано, що макромолекули ФФС приєднуються до ПВП за участі вільних метоксильних груп ФФС новолачного типу та карбонільних груп ПВП. Показано, що модифікація новолакових ФФС полівінілпіролідоном та епоксидною смолою створює умови затвердження композиції без уротропіну, внаслідок чого вдалося отримати термотривкі нетоксичні лакофарбові матеріали, які характеризуються високою технологічністю, підвищеними адгезією та фізико-механічними властивостями, зберігаючи низьке водопоглинання.

Робота виконана в рамках європейського Гранту "Technological and design aspects of extrusion and injection moulding of thermoplastic polymer composites and nanocomposites" 7-мої Рамкової програми FP7-PEOPLE-2010-IRSES згідно угоди Pirses-GA-2010-269177.

1. Зайцева Н.Л., Родзивилова И.С. Изучение адсорбции фенолоформальдегидного олигомера на поверхности магнитных наполнителей / Пластические массы. – 2003. – № 1. – С. 19 – 23.
2. Кузнецова О.Н., Архиреев В.П., Баранов Ю.В. Гидроизолирующие композиции на основе фенолформальдегидных олигомеров / Пластические массы. – 2005. – № 14. – С. 31 – 34.
3. Пат. 82171 Україна, МПК C 08 K 5/09, C 08 L 61/00. Полімерна композиція для склеювання сталі зі склом / О.В. Суберляк, Й.М. Шаповал, В.В Красінський; заявник і власник Нац. ун-т «Львівська політехніка». – № a200703595 ; заявка 02.04.2007; опубл. 11.03.2008, Бюл. № 5.

ВИВЧЕННЯ БІОСУМІСНОСТІ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ З НАНОЧАСТИНКАМИ СРІБЛА, ФЕРОЦЕНУ ПРИ ЗАПОВНЕННІ КІСТКОВИХ ДЕФЕКТІВ В ЕКСПЕРИМЕНТІ

Д.В. Кулєш[1], Н.А. Галатенко[1], Е.Н. Карпік[1], В.С. Швидченко[2]

[1]Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
вул. Харківське шосе, 48, 02160, Київ, Україна
d_kulesh@ukr.net
[2]Національний медичний університет імені О.О. Богомольця
Київ, Україна

Вивчено біосумісність композиційних матеріалів на основі ізоціанатного форполімеру з наночастинками срібла, фероцену при заповненні кісткових дефектів в експерименті. Показано, що отримані композиційні матеріали є біосумісними, сприяють процесу остеоінтеграції за рахунок пористості імплантованого матеріалу. Встановлено, що композиційні матеріали з наночастинками срібла, фероценом, в порівнянні з контролем, при імплантації в кісткові дефекти експериментальних тварин, зменшували тривалість запальної реакції, прискорювали настання проліферативної фази запального процесу, сприяли остеосинтезу.

Вирішення проблеми ефективного заповнення дефектів кісткової тканини в хірургічній стоматології та щелепно-лицевій хірургії заміщуючими кістку матеріалами є актуальною задачею. Сучасна хімія полімерів налічує обмежену кількість біосумісних вихідних сполук, що відповідають всім необхідним вимогам до матеріалів медичного призначення та можуть застосовуватися як основа для створення таких імплантатів. До числа біосумісних матеріалів можна віднести полімерний матеріал на основі форполімеру з ізоціанатними кінцевими групами. Біосумісність даного полімерного матеріалу обумовлена наявністю в його складі уретанової групи, близькою за будовою до пептидної групи білків. Пориста структура матеріалу (розмір пор – 200-400 нм) та наявність біологічно активних речовин в його складі створює структурно-функціональні умови для поступового проникнення новоутворенних тканин вглиб імплантату, що може якісно покращувати процеси регенерації тканин.

Метою роботи було вивчення біосумісності та біоактивності композиційних матеріалів на основі форполімеру з ізоціанатними кінцевими групами з введеними до їх складу наночастинками срібла, фероцену для заповнення кісткових дефектів в експерименті.

Для вивчення ступеню біосумісності наповнювача фероцену проводилося дослідження його гістотоксичності методом культури тканин, який є модельною тест-системою у токсикологічному експерименті. Як джерело клітин використовували підшкірну клітковину білих лабораторних щурів, що в умовах культивування викликає ріст фібробластичних і фібробластоподібних елементів.

Культури були досліджені методом експлантації в згустку плазми у флаконах Карреля. Були досліджені такі екстракти фероцену:
№ 1 (Ф1) – співвідношення ваги фероцену до об'єму середовища 199, як 0,1:10 мг/мл;
№ 2 (Ф2) – співвідношення ваги фероцену до об'єму середовища 199, як 0,05:10 мг/мл;
№ 3 (Ф3) – співвідношення ваги фероцену до об'єму середовища 199, як 10:10 мг/мл.

В якості контролю були культивовані тканини, а як модельне середовище використовували середовище 199 для культури тканин. З метою стандартизації характеру росту клітин їх зони класифікували на компактну, сіткоподібну і зону мігруючих клітин, критерієм для виділення яких був характер розташування зростаючих фібробластичних елементів.

Внесення екстрактів зі зразків проводили на 3 добу культивування, коли починалася міграція фібробластичних елементів у флаконах. На 5 добу дослідження в контролі відбувалося формування сіткоподібної зони, зони мігруючих фібробластичних елементів і початок формування компактної зони. Для зразка №1 (Ф1) було характерним значне збільшення росту клітинних елементів. Зони росту, особливо компактна, в порівнянні з контролем, були більші за площею. Для зразка №2 (Ф2) спостерігалося формування зон росту, як і в контролі, але відбувалася значна дегенерація клітинних елементів. Для зразка №3 (Ф3) відзначалася значна затримка в рості клітин, спостерігалося їх заокруглення, з'являлися виражені дегенеративні зміни у клітинах. На 7 добу дослідження для контролю та зразка №1 (Ф1) відбувалося значне збільшення площ зон росту, спостерігався тканинноподібний ріст. Тоді, як для зразків №2 (Ф2) і №3 (Ф3) росту фібробластів не спостерігалося, клітинні елементи знаходилися на стадії дегенерації. На 10 добу дослідження для зразка №1 (Ф1), були характерними менш виражені дегенеративні зміни, в порівнянні з контролем. Для зразків

№2 (Ф2) і №3 (Ф3) клітинна популяція перебувала в стадії дегенерації. На 14 добу відбувалася повна дегенерація клітинних елементів у всіх флаконах.

Проведені гістотоксичні дослідження показали, що екстракт зі зразка №1 (Ф1) мав стимулюючу дію на ранніх стадіях культивування, в порівнянні з контролем, а також сповільнював процес дегенерації клітин на 10 добу дослідження. При цьому екстракти зі зразків №2 (Ф2) і №3 (Ф3) інгібували ріст і розвиток клітинної культури. Враховуючи процеси міграції речовин з полімерних матеріалів було розраховано максимальний відсотковий вміст фероцену в полімерній композиції, що становив 1 %.

Для морфологічної оцінки розвитку тканинної відповіді на імплантацію композиційних матеріалів на основі сітчастого поліуретану була проведена імплантація таких зразків: I – ізоціанатний форполімер (ІФП); II – ІФП + наночастинки срібла (1 % мас.); III – ІФП + фероцен (1 % мас.) в кістковий дефект гомілкової кістки експериментальних тварин (білі щури). Експеримент проводився на 36 білих лабораторних щурах. Методика проведення операції була такою: в умовах стерильної операційної після обробки операційного поля під загальним наркозом та місцевою анестезією робили розтин шкіри і підшкірної жирової клітковини по передній поверхні лівого стегна завдовжки 1,5 см. Краї рани мобілізували, поздовжньо розтинали м'язовий шар і окістя, препарували передню поверхню гомілкової кістки в області діафізу. Кулястим бором з охолодженням фізіологічним розчином робили поздовжній пропил кортикальної пластини і губчастої речовини кістки. В отримане кісткове ложе вносили стерильний композиційний матеріал, що починав полімеризуватися. Рану пошарово ушивали вузловими швами, повністю вкриваючи імплантований матеріал. Гемостаз робили за ходом операції. Тварин виводили з експерименту на 90 та 180 добу після операції шляхом передозування ефірним наркозом. На аутопсії робили забір гомілкової кістки, виділяючи ділянку імплантації. Тканинні зразки фіксували в 10% нейтральному формаліні, декальцинацію проводили в розчині трихлороцтової кислоти. Далі матеріал проводили через спирти зростаючих концентрацій і заливали в парафін. Зрізи завтовшки 10-15 мкм готували на мікротомі, забарвлювали гематоксиліном та еозином. Під час експерименту вивчалися поведінкова реакція тварин, їх зовнішній стан, післяопераційне поле, проводились макро- та мікроморфологічні дослідження. Дослідження гістологічних препаратів і мікрофотозйомку робили в оптичній системі Axio imaging фірми "Zeiss" PrimoStar з цифровою камерою Canon PowerShot A620.

Проведені гістологічні дослідження показали, що через 3 місяці після імплантації зразка ІФП спостерігалося проростання новоутвореної сполучної тканини в пористу структуру імплантованого зразка (рис. 1). При цьому спостерігалася часткова фрагментація полімеру. На межі сполучної та кісткової тканин навколо кожного фрагменту композиційного матеріалу спостерігалася досить зріла сполучнотканинна капсула з чітко орієнтованими пучками колагенових волокон та зрілими фібробластами. На окремих ділянках капсула залишалася незрілою, з яскраво вираженою нейтрофільною інфільтрацією. Короткі слабкорозгалужені трабекули новоутвореної кісткової тканини мали базофільне забарвлення. Характерною для даного терміну дослідження була велика кількість новоутворених судин невеликого калібру в оточуючих тканинах. При цьому мікроциркуляторні процеси в них були без порушень. Через 6 місяців після імплантації спостерігалося більш глибоке проростання сполучної тканини вглиб полімерного зразка ІФП. При цьому на окремих ділянках вглибині пористого матеріалу спостерігалася недостатньо зріла сполучна тканина, клітинні елементи якої були представлені, в основному, нейтрофілами та макрофагами. На інших ділянках навколо імплантованого матеріалу характерною була зріла сполучнотканинна капсула з чітко орієнтованими пучками колагенових волокон та зрілими фібробластами між ними. На даному терміні дослідження, як і на попередньому, спостерігалася велика кількість новоутворених судин без порушень мікроциркуляторних процесів.

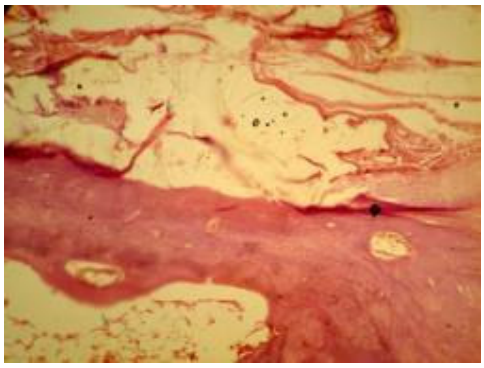


Рисунок 1. Проростання тяжів сполучної тканини в пористу структуру зразка ІФП через 3 місяці після операції. Забарвлення гематоксиліном та еозином. Х120.

Через 3 місяці після імплантації навколо зразка ІФП+наночастинки срібла також спостерігалося проростання новоутворених сполучнотканинних тяжів в пори імплантаційного матеріалу. На даному терміні

дослідження різко збільшувалася кількість макрофагальних елементів. Спостерігалося утворення молодої кісткової тканини, в якій остеобласти розміщувалися в лакунах всередині матриксу. Колагенові протофібрили були розміщені хаотично, без певної орієнтації як поблизу клітин, так і у віддаленні від них. Характерним було базофільне забарвлення кісткової тканини. Через 6 місяців після операції навколо зразка ІФП+наночастинки срібла спостерігалися зрілі сполучнотканинні капсули, що формувалися навколо фрагментів пористого імплантату. Майже всі вони мали відокремлену структуру, характеризувалися високим ступенем зрілості та складалися з паралельних рядів веретеноподібних фібробластів та пучків зрілих колагенових волокон, орієнтованих вздовж імплантованого матеріалу. Кількість макрофагальних елементів була високою, як і на попередньому терміні дослідження. На межі кісткового дефекту та сполучної тканини спостерігалося утворення кісткової тканини, в якій колагенові протофібрили розміщувалися рядами і мали певну орієнтацію.

Через 3 місяці після операції навколо імплантованої полімерної композиції ІФП+фероцен спостерігалася зріла сполучнотканинна капсула, що містила веретеноподібні фібробласти та пучки зрілих колагенових волокон. Макрофагальна реакція була яскраво вираженою, що свідчило про посилення фагоцитарної активності. В місці кісткового дефекту, як і навколо ІФП+наночастинки срібла (3 міс.), спостерігалися остеобласти, що розміщувалися в лакунах всередині матриксу. Через 6 місяців після операції навколо зразка ІФП+фероцен спостерігалося більш глибоке проростання сполучнотканинних тяжів в пори імплантаційного матеріалу (рис. 2).

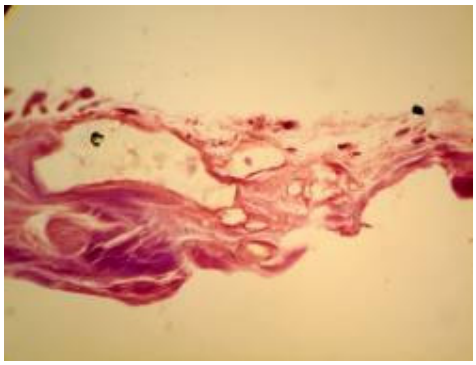


Рисунок 2. Гістологічна картина навколо імплантованого зразка ІФП+фероцен (6 місяців після операції). Забарвлення гематоксиліном та еозином. Х120.

Макрофагальна реакція залишалася посиленою. Мікроциркуляторні процеси були в межах норми при досить високій концентрації кровоносних судин. Характерним було базофільне забарвлення осеїнових волокон в основній речовині кісткової тканини. Колагенові протофібрили розміщувалися хаотично, але на окремих ділянках мали чітку орієнтацію.

Таким чином, проліферативно-репаративна функція тканин яскраво проявлялася в організмі експериментальних тварин у відповідь на імплантацію полімерних зразків. Через 3 та 6 місяців після операції спостерігалося активне та глибоке проростання тяжів сполучної тканини вглиб пористого полімерного імплантату. Пори імплантату заповнювалися молодою сполучною тканиною, відбувалася проліферація фібробластичних елементів, які ставали переважаючими клітинними елементами та розташовувалися паралельними рядами в товщі пучків зрілих колагенових волокон. При цьому кількість макрофагів була високою, що свідчило, з одного боку, про бар'єрний захист оточуючих тканин, з іншого – про складний процес клітинної біодеградації, в якій макрофаги відіграють важливу роль. Навколо імплантованих зразків ІФП+наночастинки срібла та ІФП+фероцен вже через 3 місяці після імплантації розпочинався процес утворення молодої кісткової тканини, в якій остеобласти синтезували органічний матрикс навколо своїх відростків, що може стати вирішальним моментом при застосуванні даного виду матеріалу.

Висновки.

1. Композиційні матеріали на основі форполімеру з ізоціанатними кінцевими групами характеризувалися біосумісністю з тканинами експериментальних тварин та не викликали реакції відторгнення при імплантації, а також стимулювали процес остеоінтеграції за рахунок пористості імплантованого матеріалу, його поступової біодеградації.

2. Композиційні матеріали з наночастинками срібла, фероценом, в порівнянні з контрольними зразками, при імплантації в кісткові дефекти експериментальних тварин, зменшували тривалість запальної реакції, прискорювали настання проліферативної фази запального процесу, сприяли остеосинтезу.

ВЛАСТИВОСТІ НАНОНАПОВНЕНИХ ПОЛІМЕРНИХ ПОКРИТТІВ

Я.А. Куриптя, Т.С. Шостак, Д.С. Новак

Київський національний університет технологій та дизайну
Немировича-Данченка, 2, 01011 Київ, Україна
yarik_lg@ukr.net

Робота присвячена створенню нанонаповнених полімерних покриттів, а також дослідженню властивостей цих покриттів. Розроблено рецептурний склад композицій з вмістом наповнювача від 5 до 25% масових наповнювача. Створені покриття на основі поліетилену наповнені графітизованою сажею проходили дослідження за електричними, фізико-механічними та трибологічними показниками. В роботі було визначено залежність властивостей від складу композицій.

Розвиток техніки все гостріше висуває проблему створення матеріалів нового покоління, структура яких спрямовано організовується під дією експлуатаційних чинників. Одним із перспективних напрямків розвитку є створення електропровідних композиційних матеріалів, в яких за рахунок високоелектропровідних наповнювачів досягається провідність до 10^6 См/м. Велика увага звертається на вивчення властивостей та нових галузей застосування для електропровідних композиційних матеріалів та електретів.

Виходячи з аналізу літературних джерел і задач, а також результатів пошукових досліджень щодо впливу вуглецевих наповнювачів на струмопровідність полімерних композицій, було визначено склад поліолефінових композицій з наповнювачем графітизована сажа (ГС) та параметри їх виготовлення, а також проведено дослідження їх фізико-механічних характеристик.

Досліджувались поліолефінові композиції з різним вмістом наповнювача та його співвідношенням. Регулювання властивостей та струмопровідності відбувалося за рахунок введення ГС в різній кількості.

Результати показали, що при кількості наповнювача в композиції більше 25% мас., різко погіршуються фізико-механічні показники полімерного матеріалу – утворюється крихкий матеріал, непридатний для експлуатації. Через це вміст наповнювача в композиції було обмежено 25 %.

Значення питомого поверхневого електричного опору вихідних компонентів (у вигляді порошку) для одержання поліетиленових струмопровідних композицій складають: ПЕ марки 16803-070 рівний значенню $1{,}0\cdot10^{15}$ Ом і для ГС значенню $9{,}2\cdot10^{-5}$ Ом.

Рецептурний склад зразків для двокомпонентного покриття (ПЕ та наповнювач), які досліджувались в даній роботі, наступні ПЕ марки 16803-070/ ГС в масових долях складали: композиція 1 – 0,95/0,05, композиція 2 – 0,90/0,10, композиція 3 – 0,85/0,15, композиція 4 – 0,80/0,20, композиція 0,75/0,25.

Зазначені зразки плівок було досліджено за електричними властивостями. Отримані значення питомого поверхневого електричного опору: композиція 1 - $3{,}18\cdot10^{14}$ Ом, композиція 2 - $5{,}14\cdot10^{13}$ Ом, композиція 3 - $1{,}22\cdot10^{12}$ Ом, композиція 4 - $6{,}36\cdot10^{6}$ Ом, композиція 5 - $6{,}93\cdot10^{6}$ Ом.

На рис. 1 наведена зміна властивостей від складу електропровідної поліетиленової композиції. З цього рисунку видно, що у поліетиленових композицій з ГС із збільшенням вмісту наповнювача в інтервалі вмісту від 5 до 25 % мас. питомий поверхневий електричний опір монотонно зменшується. Це свідчить про те, що перехід електронів крізь ізолюючі прошарки підкоряється тунельному ефекту. Тунелювання є наслідком того, що електрону властиві як корпускулярні, так і хвильові властивості. Електропровідність полімерних композицій пов'язана з переносом зарядів як в областях струмопровідного компонента, так і крізь ізолюючі прошарки поліетиленового діелектрика. При збільшенні концентрації наповнювача зменшуються розміри прошарків, що приводить до зменшення питомого електричного опору.

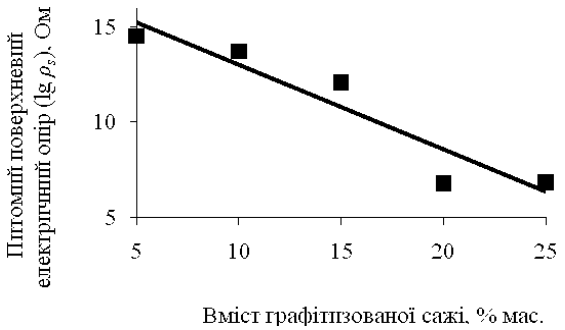


Рисунок 1. Зміна питомого поверхневого електричного опору від складу поліетиленового композиційного матеріалу.

Із збільшенням вмісту ГС в ПЕ відбувається взаємодія між наповнювачем та полімером, в результаті чого міцність полімерного матеріалу і відносне видовження зменшується що показано на рис. 2.

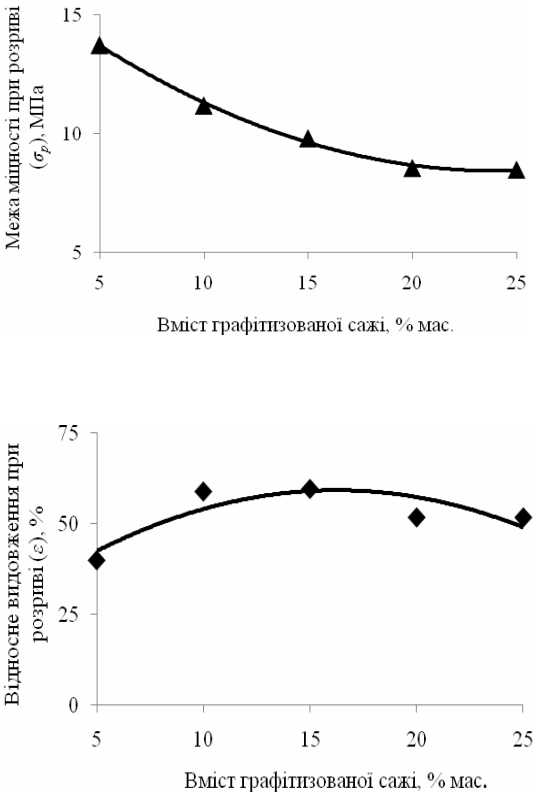


Рисунок 2. Зміна фізикомеханічних властивостей від складу поліетиленового композиційного матеріалу.

Було досліджено вплив наповнювача на триботехнічні властивості наповненого поверхневого шару.

Відомо, що в триботехнічних застосуваннях найбільш доступним і ефективними є методи модифікування полімерів з застосуванням різних доданків та наповнювачів(дисперсних та армуючих), що одночасно не погіршують технологічні та експлуатаційні властивості.

Було досліджено вплив вмісту ГС на коефіцієнт тертя поліетилену наповненого ГС. Можна припустити, що такий спосіб модифікації поверхні поліетилену еквівалентно веденню наповнювача в зону фрикційного контакту (Експерименти проведені при тиску 4 МПа, швидкості ковзання 0,3 м/с).

На рис. 3 представлено залежність коефіцієнту тертя поліетилену від вмісту ГС.

Як видно, введення ГС призводить до монотонного зниження f_c при зростанні вмісту ГС до 20 мас. %. Подальше зростання вмісту ГС до 25 мас.% супроводжується незначним зростанням f_c полімерної композиції.

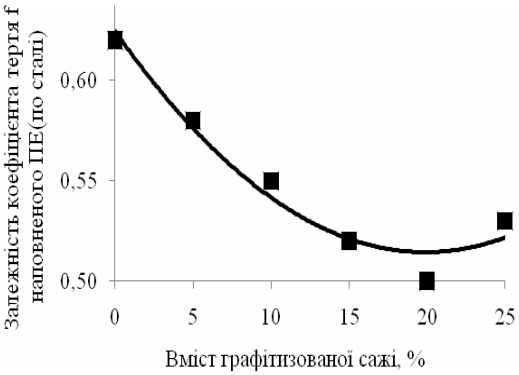


Рисунок 3. Залежність коефіцієнту тертя наповненого ПЕ (по сталі) від вмісту ГС.

Зростання f_c для композиції, що містить 25 мас. % можна пов'язати з частковим агрегуванням наночастинок ГС в поверхневому шарі при підвищенні їх концентрації понад оптимальну, а також тим, що при підвищенні концентрації ГС зменшується можливість утворення на поверхні тертя тонкої плівки поліетилену, як витискується з об'єму матриці під дією надлишкового тиску.

Дослідження контактних релаксаційних процесів у металополімерних сполученнях. Динамічні властивості полімерів надзвичайно чутливі до всіх типів релаксаційних процесів, що дозволяє використовувати їх як індикатор, структурних змін при терті та зношуванні полімерних покриттів.

Був досліджений зразок поліетилену наповнений 20 мас. % ГС, оскільки саме він характеризується найнижчим f_c, тобто має кращі антифрикційні властивості.

Амплітуда навантаження виражена в величинах попереднього зміщення при збудженні поверхневого шару зразку. Питомне навантаження на зразок складає 4 МПа, температура 25°.

Величина Δ спочатку дещо зростає зі збільшенням амплітуди до деяких критичних значень(А= 0,12 мкм), потім інтенсивність зростання Δ зі збільшенням амплітуди різко підвищується (рис. 4).

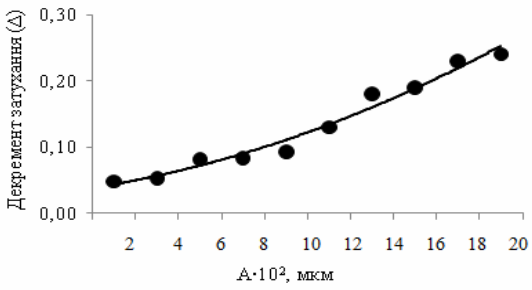


Рисунок 4. Амплітудна залежність частоти власних коливань (f^2) на зразок ПЕ, наповненого 20 мас. % ГС.

Не пружна деформація на першій стадії, вочевидь, відповідає гістерезису першого роду, який характеризується закритою петлею, на другій стадії петля розривається, що приводить до збільшення втрат за рахунок залишкової пластичної деформації.

Величина частоти власних коливань f^2 (рис. 5) зі збільшенням амплітуди закономірно зменшується, оскільки ці величини обернено пропорційні.

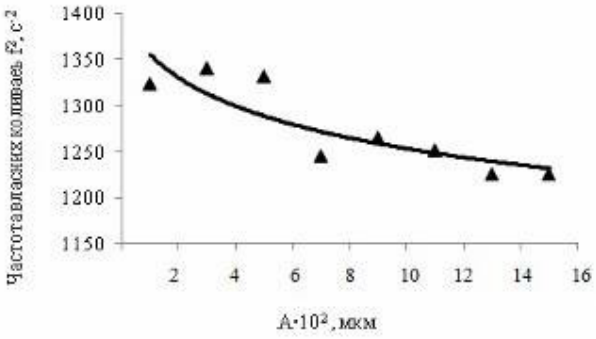


Рисунок 5. Амплітудна залежність частоти власних коливань (f^2) на зразок ПЕ, наповненого 20 мас. %.

Таким чином, введення ГС в ПЕ композицію підвищує поверхневу електропровідність покриттів, електропровідність збільшується при зростанні вмісту ГС до 20 % мас., подальше збільшення вмісту наповнювача не супроводжується закономірним підвищенням електропровідності а також відбувається погіршення механічних властивостей.

Досліджено вплив ГС на трибологічні характеристики ПЕ композицій: показано зменшення коефіцієнту тертя до досягнення 20 % мас. вмісту ГС. Для цієї концентрації вивчені динамічні механічні показники, характер зміни яких розкриває механізм впливу наночастинок на процес тертя. Залежно від призначення полімерного композиційного матеріалу, вміст наповнювача має бути в діапазоні від 5 до 25% мас. через те, що при значеннях до 25% мас. основні властивості композиції зберігають здатність для експлуатації, а при значеннях більше 25% мас. відбувається погіршення технологічності матеріалу при переробці і в результаті отримується крихкий полімерний композиційний матеріал.

ТЕХНОЛОГІЧНІ ОСНОВИ ОДЕРЖАННЯ І ВЛАСТИВОСТІ МОДИФІКОВАНИХ ПОЛІВІНІЛХЛОРИДНИХ ПЛАСТИКАТІВ

Ю.В. Ларук, В.Є. Левицький

Національний університет "Львівська політехніка"
Ст. Бандери, 12, 79013, Львів, Україна
akerlem@gmail.com

Розроблено фізико-хімічні і технологічні основи одержання полівінілхлоридних пластикатів, модифікованих полістирольними пластиками з розчину пластифікатора. Встановлено вплив природи модифікатора і діестерфталатного пластифікатора на змочуваність полівінілхлориду пластифікатором, ступінь його мігрування з об'єму матеріалу, а також на пружно-пластичні, міцністні та теплофізичні властивості модифікованих матеріалів.

Полівінілхлоридні (ПВХ) пластикати широко використовуються для виробництва профілів, шлангів, кабелів, покриттів – виробів, для яких велике значення має поєднання необхідних пружно-пластичних, міцністних, теплофізичних характеристик.

Встановлено, що направлено регулювати технологічні та експлуатаційні властивості пластифікованих ПВХ матеріалів можна в широкому діапазоні суміщенням з іншими термопластами. Практично доведено, що серед методів одержання таких модифікованих матеріалів технологічно доцільним і економічно обґрунтованим вбачається попереднє розчинення термопласту у пластифікаторі з подальшим введенням дрібнодисперсного ПВХ. Модифікування ПВХ термопластичними полімерами з розчину пластифікатора дає можливість рівномірно розподілити полімер-модифікатор в об'ємі ПВХ. Цей метод дозволяє направлено регулювати необхідні властивості матеріалів без ускладнень технологічного процесу.

Серед пластифікаторів для виробництва еластичних матеріалів на основі ПВХ широко використовують діестери фталевої кислоти, які мають підвищену спорідненість до ПВХ, значну пластифікаційну здатність, високі температури кипіння і, як підтвердили останні дослідження, є не токсичними. Поряд з цим, вони мають не достатньо низьку міграційну здатність з об'єму полімеру. Слід також відзначити, що ці пластифікатори здатні розчиняти цілий ряд термопластичних полімерів, зокрема суспензійний і ударостійкий полістирол, акрилонітрилбутадієнстирольний (АБС) пластик.

Під час пластифікації ПВХ пластифікаторами різної природи, зокрема діестерами фталевої кислоти – дибутилфталатом (ДБФ), діоктилфталатом (ДОФ), діізононілфталатом (ДІНФ) – вирішальну роль відіграють явища, пов'язані з сумісністю компонентів. Виявлено, що введення полімеру-модифікатора, який попередньо розчинений в пластифікаторі, збільшує змочуваність полівінілхлориду пластифікатором, що у свою чергу покращує сумісність компонентів і технологічність приготування композицій. Встановлено, що кут змочування пластифікатором полівінілхлоридної поверхні та робота адгезії при цьому в значній мірі залежить від природи пластифікатора та розчиненого в ньому полімеру (суспензійний і ударостійкий полістирол, АБС пластик). Слід відзначити, що значення змочуваності ПВХ поверхні досліджуваними пластифікаторами зростає у ряду пластифікаторів: ДБФ – ДІНФ – ДОФ, про що свідчить значення кута змочуваності поверхні та значення роботи адгезії. При цьому використання суміші пластифікаторів призводить до усереднення значення кута змочування. Введення полімерного модифікатора в кількості 2 мас. % в пластифікатор, незалежно від його природи, призводить до зменшення значення кута змочування, тобто до підвищення змочуваності полівінілхлоридної поверхні, що, швидше за все, пов'язано зі зміною термодинамічних характеристик.

Встановлено, що для пластифікаторів лінійної будови: ДБФ і ДОФ спостерігається екстремальний характер залежності кута змочування від вмісту ПС в пластифікаторі з мінімальними значеннями при 1,5 – 3 мас. % і 4 – 6 мас. % відповідно.

Слід відзначити дещо інший характер впливу ПС на залежність значення кута змочування полівінілхлоридної поверхні сумішшю пластифікаторів ДБФ і ДІНФ від вмісту ПС, а саме, відчутне його зниження зі збільшенням вмісту полімеру, що свідчить про підвищення сумісності компонентів в таких системах.

У цей же час, використання як полімерного модифікатора АБС пластику призводить до збільшення крайового кута змочування ПВХ поверхні сумішшю пластифікаторів ДБФ і ДІНФ зі збільшенням вмісту модифікатора.

Встановлені кінетичні закономірності процесу вивільнення пластифікаторів залежно від їх природи та природи полімеру-модифікатора. Обґрунтовано вплив полімеру-модифікатора на ступінь вивільнення

пластифікатора. Встановлено, що введення термопласту в суміш призводить до зменшення ступеня мігрування пластифікатора, що особливо проявляється для більш еластичних матеріалів.

Слід відзначити, що найменші значення ступеня мігрування пластифікатора спостерігаються у випадку ДІНФ, а найвищі – для ДБФ, що очевидно пов'язано, як з молекулярною масою пластифікатора, так і його спорідненістю з ПВХ. Поряд з цим, зі збільшенням вмісту пластифікатора в ПВХ композиціях значення ступеня мігрування зростає. Вплив полімеру–модифікатора на ступінь мігрування пластифікатора, найбільше проявляється при більшому вмісті пластифікатора в ПВХ композиції.

З огляду на сфери використання ПВХ пластикатів поряд з встановленими технологічними характеристиками важливими є пружно-пластичні властивості. Встановлено, що найбільше значення числа пружності (95,5 %) спостерігається для ПВХ пластикатів на основі ДІНФ, що очевидно пов'язано з специфічними взаємодіями між компонентами та їх впливом на морфологію композиту. Використання суміші пластифікаторів ДБФ і ДІНФ призводить до значного зменшення числа пружності (49,6 %), однак значення числа твердості при цьому майже не змінюється. Слід відзначити, що пружність модифікованих матеріалів з підвищенням вмісту полімеру-модифікатора збільшується і при цьому зростає число твердості, що особливо проявляється при більшому вмісті пластифікатора. Так, для композицій на основі ДБФ збільшення вмісту ПС у 1,5 рази призводить до збільшення значення числа твердості з 13,08 МПа до 19,60 МПа, а числа пружності з 48,3 % до 84,6 %. Аналогічний вплив спостерігається під час використання як модифікатора полівінілхлоридних матеріалів АБС пластику. Слід відзначити, що збільшення вмісту полістирольного модифікатора дає можливість підтримувати на високому рівні пружні характеристики ПВХ пластикатів навіть при суттєвому (у 4 рази) збільшенні вмісту пластифікатора; при цьому число пружності становить ≈ 80 – 84 %. Такі особливості пружно-пластичних властивостей модифікованих ПВХ пластикатів, очевидно, пов'язані зі зменшенням рухливості молекул пластифікатора під впливом полімерного модифікатора та утворенням щільної флуктуаційної сітки за участю полістирольних макромолекул.

У цей же час, природа пластифікатора і полімерного модифікатора також впливає на теплофізичні властивості ПВХ пластикатів, які в даній роботі оцінювали за значенням теплостійкості за Віка. Зростання значення теплостійкості за Віка спостерігається під час використання пластифікаторів в ряду: ДБФ-ДОФ-ДІНФ. Використання суміші пластифікаторів ДБФ і ДІНФ призводить до усереднення значень теплостійкості за Віка. Полістирольний модифікатор підвищує значення теплостійкості за Віка ПВХ пластикатів на основі ДБФ на 15 – 20 °С.

Слід відзначити, що використання як модифікатора для полівінілхлоридних пластикатів з 30%-им вмістом ДБФ полімер-неорганічного композиту на основі полістиролу та Fe_3O_4 призводить до зростання міцності під час розривання та значення поверхневої твердості. У цей же час при вмісті пластифікатора 50% спостерігається зворотна картина. У випадку суспензійного ПВХ малий вміст модифікатора (до 5%) не призводить до змін у фізико-механічних властивостях композиту, подальше збільшення вмісту призводить до суттєвого зростання міцності під час розривання та поверхневої твердості. Такі особливості властивостей модифікованих ПВХ матеріалів пов'язані зі зміною характеристик міжфазних шарів, взаємним впливом пластифікатора і наповнювача на морфологію ПВХ, а також різним характером взаємодій та різним ступенем набрякання полістиролу в пластифікаторі з можливим його розчиненням та розподілом у ПВХ матриці.

Запропоновано використання розроблених композитів як матеріалів для виробництва еластичних захисних екранів електро-магнітного випромінювання. Розроблені матеріали є чутливими до дії електричних, магнітних і електро-магнітних полів. Слід відзначити, що незалежно від марки ПВХ найменшим питомим об`ємним опором характеризуються композити, що містять 10% модифікатора.

Таким чином, модифікування полівінілхлориду полістирольними матеріалами є перспективною технологією, яка дозволяє надати йому комплекс цінних фізико-механічних, тепло-фізичних та інших експлуатаційних властивостей. Введення полістирольних пластиків, розчинених в пластифікаторі, в полівінілхлоридні композиції також призводить до підвищення технологічної сумісності компонентів і до значного пониження ступеня мігрування діестерфталатних пластифікаторів з об'єму матеріалу, що дозволяє зберігати тривалий термін необхідні властивості виробів під час їхньої експлуатації.

ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКТРАЛЬНЫХ СВОЙСТВ МОДИФИЦИРОВАННЫХ МЕЛАМИНОФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ И ПОЛИМЕРОВ

В.В. Лебедев[1], П.В. Кулинич[2]

[1]Национальный Технический Университет «Харьковский Политехнический Институт»
ул. Фрунзе, 21, 61002, Харьков, Украина
vladimirlebedev@bk.ru
[2]Институт сцинтилляционных материалов НАН Украины
ул. Ленина 60, 61001, Харьков, Украина

Сцинтилляционный метод регистрации различных видов излучений высоких энергий в настоящее время находит широкое применение в ядерных и космических исследованиях, в геологических поисках, в медицине, биологии и других отраслях. В качестве детекторов излучения в этом методе используются сцинтилляторы – люминесцирующие неорганические и органические вещества.

Одним из применяемых типов органических сцинтилляторов являются пластмассовые сцинтилляторы. Использование полимеров в сцинтилляторах во многом определяется их оптическими и спектральными характеристиками: быстродействием, высоким световым выходом и прозрачностью к свету собственной люминесценции, способностью к преобразованию энергии электронного возбуждения в световую, достаточным квантовым выходом люминесценции. Одним из важнейших требований предъявляемых к пластмассовым сцинтилляторам является их прозрачность.

В настоящее время пластмассовые сцинтилляторы изготавливаются в основном из полимеризационных пластиков – полистирола, полиметилметакрилата, а сцинтилляторам на основе поликонденсационных полимеров уделяется значительно меньшее внимание. Между тем, у последних значительно легче регулировать молекулярную массу, пространственное строение и состав. С учетом перечисленных требований из поликонденсационных полимеров научный и практический интерес представляют меламиноформальдегидные олигомеры. Технология их получения значительно по сравнению с технологией полимеризации стирола и метилметакрилата. D В последнее врем были проведены ряд успешных исследований по получению меламиноформальдегидных олигомеров, модифицированных различными гидроксилсодержащими соединениями и предложенных в качестве основы пластмассовых сцинтилляторов.

В данной работе проведено исследование спектральных свойств меламиноформальдегидных олигомеров модифицированных алифатическими и ароматическими соединениями: глицерином и п-толуолсульфамидом. Спектры собственного поглощения в области 190–900 нм регистрировались спектрофотометром Hitachi U3210. Источником света служила дейтериевая лампа мощностью 50 Вт. Спектры испускания и возбуждения люминесценции получали на флуоресцентном спектрофотометре Hitachi F4010. В качестве источника света выступала ксеноновая лампа мощностью 150 Вт.

Объектом исследования служили пластины толщиной 1,0 мм полученные путем заливки в стеклянные формы и отвержденные при 100–140 ^{0}C. Для определения квантового выхода люминесценции и времени жизни макромолекул в возбужденном состоянии исследовали 10–5 М спиртовые растворы неотвержденных олигомеров. В качестве эталона использовали 10–5 М спиртовой раствор хинина.

В результате проведенных исследований определены: граница собственного поглощения модифицированных меламиноформальдегидных олигомеров и максимум свечения люминесценции. Приведены основные спектрально-люминесцентные характеристики синтезированных меламиноформальдегидны олигомеров и полимеров, из которых видно, что с увеличением содержания ароматических фрагментов в составе олигомеров повышается коэффициент экстинкции до 9000-10000 и относительный квантовый выход люминесценции до 7%, при этом время свечения люминесценции отвержденных МФ полимеров остается на уровне 1–2 нс. Исходя из определенных спектральных показателей меламиноформальдегидных композитов, установлено, что по своим спектральным характеристикам они могут быть использованы в качестве основы для получения пластмассовых сцинтилляторов.

ПОЛІМЕР-СИЛІКАТНІ КОМПОЗИТИ І ТЕРМОПЛАСТИЧНІ МАТЕРІАЛИ НА ЇХ ОСНОВІ

В.Є. Левицький, А.В. Ганчо

Національний університет "Львівська політехніка"
Ст. Бандери, 12, 79013, Львів, Україна
vlevytskyj@gmail.com

Перспективним напрямом в області технології полімерних матеріалів є створення нових композитів на основі полімер-неорганічних систем. Вирішення завдання щодо їхнього одержання переважно полягає у фізичному модифікуванні розповсюджених полімерів дрібнодисперсними доданками різної природи. При цьому, завдяки направленому поєднанню компонентів, цілеспрямованому впливу на надмолекулярну структуру, використанню сучасних технологічних рішень, досягається необхідний комплекс властивостей композиційних матеріалів без зайвих енергетичних та матеріальних затрат. У зв'язку з цим, все більше уваги приділяється розробленню композитів на основі термопластів та силікатних дрібнодисперсних наповнювачів. Введення в термопласт незначної кількості такого наповнювача підвищує фізико-механічні властивості, теплостійкість, вогнестійкість тощо. Запропоновано багато способів одержання дрібнодисперсних полімер-силікатних наповнювачів термопластів. Проте, найбільш технологічний з них, це – золь-гель метод, що базується на реакціях гідролізу та конденсації водорозчинних силікатів в присутності ліофільних полімерів. Цей метод дозволяє, одночасно з наданням необхідного комплексу властивостей, підвищувати спорідненість наповнювача до полімерної матриці під час їхньої подальшої переробки.

Встановлені фізико-хімічні та технологічні закономірності процесу золь-гель переходу натрієвого рідкого скла (Na-РС) в присутності ліофільних полімерів полівінілпіролідону (ПВП), полівінілового спирту, полівінілбутиралю, виявлено вплив природи неорганічних і органічних коагулянтів, pH середовища, способу введення полімеру в систему, модуля і концентрації Na-РС, молекулярної маси і концентрації полімеру на ефективність процесу одержання і властивості полімер-силікатного композиту. Використання ротатабельного центрального композиційного планування дозволило обґрунтувати оптимальні технологічні параметри процесу сумісного золь-гель переходу Na-РС та ПВП. Виявлено, що для одержання ПВП-силікатного композиту з максимальним виходом і з заданими розміром частинок ($D_{агл}$ = 170-350 нм, $d_ч$ = 10±2 нм) та вмістом ПВП (4,8-10 % мас.) є необхідним введення ПВП в Na-РС, а не в кислоту, з подальшим сумісним осадженням з водних розчинів під дією концентрованої хлоридної кислоти в діапазоні pH=2,5-6,8. При цьому, вміст HCl для Na-РС з модулем 1,6 та 3,25 становить 17-22 та 10-16 % відповідно, швидкість подачі кислоти – 0,25-0,50 мл/с в розрахунку на 1 л розчину Na-РС, не залежно від молекулярної маси концентрація ПВП в розчині Na-РС – 0,2-0,3 осн.моль/л. Встановлено, що золь-гель процес одержання ПВП-силікатного композиту супроводжується міжмолекулярними взаємодіями між активними силікатними групами і карбаматними групами ПВП, що сприяє його рівномірному розподілу на молекулярному рівні в кремнієвому каркасі. Виявлено, що міжмолекулярні взаємодії в значній мірі визначаються природою розчинника, концентрацією та молекулярною масою ПВП і для водних систем Na-РС – ПВП константа Хаггінса становить 1,52, а рівняння Марка-Куна-Хаувінка має вигляд:

$$[\eta]=7{,}96\cdot10^{-6}\cdot ММ_{ПВП}^{0{,}95}.$$

Розроблено основи технології одержання у в'язкотекучому стані технологічно сумісних матеріалів на основі поліпропілену (ПП) і полікапроаміду (ПА-6) з додатками ПВП-силікатного композиту. Обґрунтована принципова технологічна схема і встановлені режими та параметри переробки модифікованих ПП та ПА-6 у вироби литтям під тиском. На підставі інструментальних методів (дериватографія, рентгенографія, мікроскопія, ІЧ спектроскопія) підтверджена технологічна сумісність у в'язкотекучому стані між ПП або ПА-6 і ПВП-силікатним модифікатором внаслідок рівномірного розподілу макромолекул ПВП в силікатному каркасі та міжмолекулярних взаємодій між функційними групами ПВП та термопласту. Встановлено, що ПВП-силікатний модифікатор в кількості 4-6 % мас. понижує технологічну усадку при литті під тиском ПП і ПА-6 та водопоглинання, збільшує ступінь кристалічності в 1,3-1,6 рази та підвищує міцність під час розривання на 40-70 %, а поверхневу твердість та теплостійкість за Віка – на 10-20 %.

Промисловими випробуваннями підтверджена технологічність та ефективність використання модифікованих термопластів для виготовлення методом лиття під тиском виробів теплотехнічного та конструкційного призначення з підвищеними експлуатаційними показниками та високою стабільністю розмірів.

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРОДОЛЖИТЕЛЬНОСТИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МОДИФИЦИРОВАННОГО НА СТАДИИ СИНТЕЗА ПОЛИАМИДА 6 НА ЕГО СВОЙСТВА

Д.В. Леонов, Т.П. Устинова, Н.Л. Левкина, Е. Лурье

Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.
Энгельсский технологический институт (филиал)

Эффективным способом повышения функциональных характеристик полимерных материалов, в том числе полиамида 6, является направленное регулирование процессов формирования структуры полимера введением модифицирующих добавок на стадии его синтеза [1,2].

В работе в качестве модифицирующих добавок, вводимых на стадии синтеза полиамида 6, использовали субмикроразмерный полититанат калия, обеспечивающий повышение твердости полимера [3], и окисленный графит, способный в условиях синтеза полиамида 6 к терморасширению с приданием полимеру антистатических свойств [4].

Полититанат калия представляет собой порошок белого цвета с плотностью 3,3 г/см^3 и размером чешуйчатых частиц 0,2-0,5 мкм в диаметре при толщине 10 нм. Окисленный или интеркалированный графит – соединение, получаемое внедрением в межслоевое пространство кристаллической решетки графита молекул и ионов кислот (например, H_2SO_4).

Синтез полиамида 6 проводили методом катионной полимеризации. Модификация полимера введением 1% модифицирующей добавки на стадии его синтеза потребовала изучения влияния продолжительности полимеризации на молекулярные характеристики полиамида 6 (табл.).

Из приведенных данных следует, что независимо от химической природы модифицирующей добавки времени полимеризации 2 часа оказывается недостаточно для формирования линейных полимерных цепей с требуемой степенью полимеризации.

Увеличение продолжительности процесса до 5 часов и в том и в другом случае приводит к снижению молекулярной массы модифицированного полиамида 6, повышению макромолекулярной разветвленности и содержания низкомолекулярных соединений в синтезированном полимере, что очевидно, связано с его частичной термодеструкцией в условиях синтеза.

Таблица

Зависимость свойств модифицированного полиамида 6 от продолжительности синтеза

Характеристики полимера	Продолжительность синтеза, час.				
	2	3	4	5	6
Молекулярная масса	4200 5100	10600 11300	16700 15500	8900 8200	7500
Константа Хаггинса	0,36 0,29	0,20 0,22	0,11 0,15	0,23 0,30	0,15
Содержание низкомолекулярных соединений, %	3,6 3,4	1,0 1,0	1,3 1,2	7,7 6,9	1,4

Примечание: числитель – ПА 6, содержащий 1% полититаната калия; знаменатель – ПА 6, содержащий 1 % окисленного графита.

Таким образом, оптимальной является продолжительность синтеза модифицированного 1% как полититаната калия, так и окисленного графита полиамида 6 – 3-4 часа, при которой синтезируется полимер с молекулярной массой 10600-16700, константой Хаггинса (мерой линейности макромолекул) – 0,11-0,22, и содержанием низкомолекулярных соединений 1,0-1,3%.

1. Галашина Н.М. Полимеризационное наполнение как метод получения новых композиционных материалов / Н.М.Галашина // Высокомол. соед.- 1994. – Т.36. -№4.- С.642-651.
2. Устинова Т.П. Исследование процессов полимеризационного наполнения полиамида 6 на основе дисперсно-волокнистых систем / Т.П.Устинова, М.Ю.Морозова, Н.Л.Левкина, Н.В.Сущенко // Химические волокна. – 2008. - №3. – С.80-82.
3. Гороховский А.В. Производство субмикро-наноразмерных полититанатов калия и композиционных материалов на их основе / А.В.Гороховский, А.И.Палагин, Л.Г.Панова и др. // Нанотехника. – 2009. - №19. – С.38-44.
4. Терморасширенный графит: синтез, свойства и перспективы применения / Яковлев А.В., Забудьков С.Л., Финаенов А.И., Яковлева Е.В. // Журнал прикладной химии. – 2006. – Т.79, №11. – С.1761-1771.

ЭПОКСИДНО-СИЛОКСАНОВЫЕ КОМПОЗИТЫ, ОТВЕРЖДЕННЫЕ ИЗО-МЕТИЛТЕТРАГИДРОФТАЛЕВЫМ АНГИДРИДОМ В ПРИСУТСТВИИ АЦЕТИЛАЦЕТОНАТОВ МЕТАЛЛОВ

А.А. Луговая, В.М. Михальчук, Р.И. Лыга

Донецкий национальный университет
ул. Университетская, 24, 83001, Донецк, Украина
ganna-lugova@mail.ru

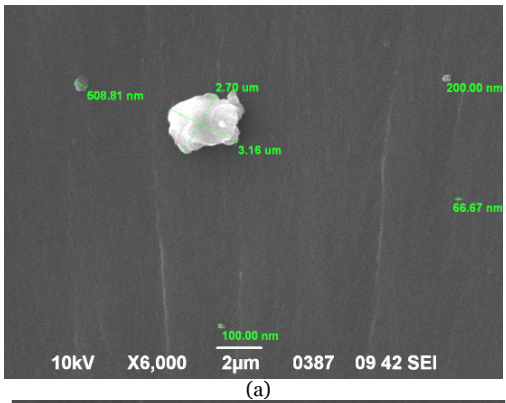
Синтезированы эпоксидно-силоксановые композиты на основе эпоксидных смол с насыщенными циклами, отвержденные ангидридом в присутствии ацетилацетонатов Fe(III), Co(III), Ni(II) и Cr(III). Определены параметры топологической структуры полимеров и композитов. Показано, что частицы силоксанового наполнителя имеют размеры от десятков нанометров до нескольких микрометров, равномерно распределены в полимерной матрице, что обеспечивает высокую смачивающую способность композиций, адгезию к поверхности алюминиевого сплава и высокий уровень антикоррозионной защиты.

Впервые синтезированы эпоксидно-силоксановые композиты на основе эпоксидных смол, содержащих насыщенные циклы (циклоалифатического триэпоксида 1,1-диметилол-3-циклогексена – УП-650Т, а также диглицидилового эфира дициклогексилолпропана – EPONEX 1510), при использовании в качестве отвердителя *изо*-метил-тетрагидрофталевого ангидрида (ИМТГФА) и ацетилацетонатов Fe (III), Co (III), Ni (II) и Cr (III) как катализаторов отверждения. Частицы силоксанового наполнителя были сформированы *in situ* путем кислотно-катализированной гидролитической поликонденсации тетраэтоксисилана и 3-глицидоксипропилтриэтоксисилана.

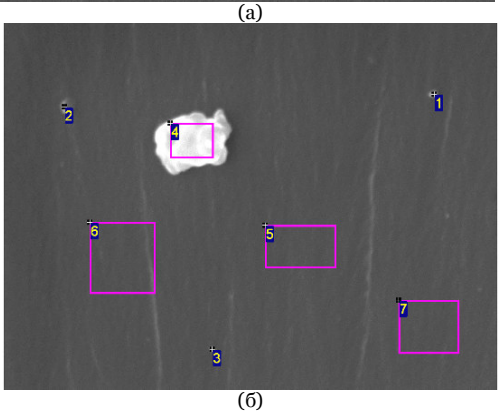
Имея неосновную природу, ацетилацетонаты не влияют на агрегативную и седиментационную стабильность золей силоксановых частиц, благодаря чему синтезированные композиты оптически прозрачны. На микрофотографиях сканирующей электронной микроскопии композитов видно, что размер силоксановых частиц колеблется от десятков нанометров до нескольких микрометров (рис. 1). В областях 1–4 (рис. 1 б) содержание кремния выше, чем в областях 5–7, что позволяет интерпретировать их как силоксановые частицы.

На равномерное распределение силоксановых частиц в композитах и их пространственную организацию указывает образование пластинок силоксанового аэрогеля (рис. 2) после высокотемпературного разложения органической части композита. Пластинки имеют форму и размер исходных полимерных пленок, а их масса равна теоретической массе силоксанового наполнителя в пересчете на SiO_2.

По данным динамического механического анализа определены параметры топологической структуры синтезированных эпоксидных полимеров и эпоксидно-силоксановых



(а)



(б)

Рисунок 1. Микрофотографии сколов блочных образцов композита на основе диглицидилового эфира дициклогексилолпропана, отвержденного в присутствии $Cr(acac)_3$.

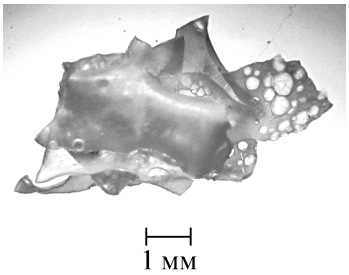


Рисунок 2. Пластинки силоксанового аэрогеля после термоокислительного разложения органической части композита.

композитов. Показано, что густота сшивки эпоксидных полимеров, отвержденных в присутствии ацетилацетонатов, возрастает в последовательности $Ni(acac)_2$, $Co(acac)_3$, $Fe(acac)_3$, $Cr(acac)_3$. Для композитов характерна более низкая густота сшивки по сравнению с полимерами и большая неоднородность полимерной сетки по сегментальной подвижности.

Одной из важных областей применения эпоксидных полимеров и эпоксидно-силоксановых композитов является создание защитных антикоррозионных покрытий. На качество полученной пленки большое влияние оказывает смачивание. На обезжиренной ацетоном поверхности алюминиевых пластинок ненаполненные эпоксидные композиции на основе смолы УП-650Т либо EPONEX 1510 и ИМТГФА образуют капли с краевым углом смачивания 45°, что сильно затрудняет их нанесение и получение защитного покрытия. Системы с аналогичной полимерной матрицей, содержащие синтезированный золь-гель методом силоксановый наполнитель, более равномерно распределяются по поверхности, поскольку лучше смачивают поверхность металла. При формировании силоксанового наполнителя *in situ* краевой угол смачивания поверхности алюминия жидкой композицией уменьшается почти в два раза. Благодаря этому удается получить равномерное тонкое (от 10 до 30 мкм) защитное покрытие.

Механическая изоляция металла от агрессивной среды полимерным покрытием зависит от степени проникновения агрессивной среды сквозь пленку (диффузия) и адсорбции влаги пленкой (набухание). По кривым изменения массы была определена равновесная степень набухания полимеров и композитов в агрессивных средах. Для пленочных образцов, выдержанных в воде и 10% растворах KCl, HNO_3 и H_2SO_4 она не превышает 5 %. Это свидетельствует о том, что в данных агрессивных средах не происходит разрушение пространственной эпоксидно-ангидридной сетки, и покрытия на основе исследуемых полимеров и композитов могут проявлять защитные антикоррозионные свойства. Известно, что стойкость к щелочам эпоксидно-ангидридных полимеров невысока. В 10% растворе NaOH подавляющее большинство исследуемых полимеров и композитов полностью разрушается в течение недели. Исключение составляют полимер и композит на основе EPONEX 1510, отвержденные в присутствии $Cr(acac)_3$ - при экспозиции в щелочном растворе в течение 30 суток они теряют лишь около двух процентов массы. Таким образом, можно сказать, что по сумме показателей химическая стойкость полимерных пленок на основе смолы EPONEX 1510 выше, чем для УП-650Т. Поэтому дальнейшие исследования проводились для систем на основе этой смолы.

Адгезионная стойкость покрытий на основе эпоксидных полимеров и эпоксидно-силоксановых композитов, нанесенных на поверхность алюминиевого сплава Д16, была оценена методом решетчатых надрезов. Все покрытия с нанесенными решетчатыми надрезами нечувствительны к воздействию воды, 10% растворов KCl, HNO_3 и H_2SO_4 в течение по меньшей мере 4 часов. Различия проявляются после воздействие на покрытия с надрезами 10% раствором NaOH. Покрытия на основе композитов показали более высокий уровень адгезии после экспозиции в щелочи по сравнению с аналогичными полимерами без наполнителя. Так, после 20-минутной обработки 10% раствором NaOH покрытий на основе композитов, их адгезию можно оценить в 1 балл (без повреждений). В то время как адгезия аналогичных покрытий без силоксанового наполнителя после экспозиции в щелочи в течение 20 минут оценивается в 4 балла (полное разрушение покрытия) в месте воздействия. Одним из факторов, обусловливающих высокую адгезионную прочность композитов к алюминиевым пластинам, является формирование ковалентных связей Si-O-Al между поверхностью субстрата и силанольными группами силоксановых частиц.

Для сравнения адгезионной прочности эпоксидно-силоксановых композитов между собой время воздействия 10% раствором щелочи было увеличено до 40 минут. Наименьшей адгезией характеризуются покрытия, отвержденные без катализатора (4 балла) и в присутствии ацетилацетоната кобальта. Остальные системы демонстрируют лишь незначительные повреждения.

Антикоррозионные свойства эпоксидно-силоксановых покрытий на основе смолы EPONEX 1510 были оценены потенциодинамическим методом. Из поляризационных кривых получены электрохимические характеристики алюминиевых пластин с полимерным покрытием и без него (табл. 1).

Установлено, что применение исследуемых защитных покрытий позволяет повысить значения потенциала коррозии (E_{corr}) и потенциала точечной (питтинговой) коррозии (E_{pit}) субстрата (потенциалы принимают более положительные значения). При этом антикоррозионное сопротивление рабочего электрода возрастает, в результате плотность тока коррозии уменьшается на 1-2 порядка. Рассчитанная эффективность антикоррозионной защиты покрытий составляет от 70,2 до 97,3%.

Таблица 1

Электрохимические характеристики покрытий на основе эпоксидной смолы EPONEX 1510, на поверхности алюминиевого сплава Д16 в водном растворе NaCl (3 мас.%)

Катализатор	E_{corr}, мВ	E_{pit}, мВ	R_{corr},кОм·см²	I_{corr},А·см⁻²	η,%
Без покрытия	-660	-650	0,25	$1{,}0\cdot10^{-4}$	–
Без катализатора	-620	-600	0,84	$3{,}0\cdot10^{-5}$	70,2
$Fe(acac)_3$	-650	-500	1,7	$1{,}5\cdot10^{-5}$	85,0
$Co(acac)_3$	-620	-340	3,3	$7{,}6\cdot10^{-6}$	92,4
$Ni(acac)_2$	-660	-600	2,9	$8{,}6\cdot10^{-6}$	91,4
$Cr(acac)_3$	-650	-460	9,1	$2{,}8\cdot10^{-6}$	97,3

Таблица 2

Электрохимические характеристики покрытий на основе смесей эпоксидных смол EPONEX 1510 и ЭД-20, на поверхности алюминиевого сплава Д16 в водном растворе NaCl (3 мас.%)

Соотношение ЭД 20:EPONEX 1510	E_{corr}, мВ	E_{pit}, мВ	R_{corr}, кОм·см²	I_{corr}, А·см⁻²	η, %
Без покрытия	-660	-650	0,25	$1{,}0\cdot10^{-4}$	-
100 : 0	-631	-541	2,23	$1{,}1\cdot10^{-5}$	88,8
75 : 25	-602	-322	3,70	$6{,}8\cdot10^{-6}$	93,4
50 : 50	-650	-345	5,22	$4{,}8\cdot10^{-6}$	95,2
25 : 75	-632	-319	9,95	$2{,}5\cdot10^{-6}$	97,5
0 : 100	-661	-296	19,86	$1{,}3\cdot10^{-6}$	98,7

В ходе работы было показано, что по совокупности показателей (смачивание поверхности алюминиевого сплава, химическая стойкость, адгезия к поверхности алюминия, электрохимические характеристики) оптимальным является эпоксидно-силоксановый композит на основе смолы EPONEX 1510, отвержденный в присутствии ацетилацетоната хрома. Следующий шаг – попытка уменьшения себестоимости такой композиции. Была исследована возможность частичной или полной замены эпоксидной смолы, содержащей циклоалифатические кольца (EPONEX 1510), на ее более дешевый ароматический аналог (ЭД-20). По кривым изменения массы полимеров и композиций, в которых 25, 50, 75 или 100% эпоксидного олигомера было заменено на ЭД-20, была определена степень набухания полимеров и композитов, достигаемая за 4 суток экспозиции в 10% растворах KCl, HNO_3 и NaOH. Для всех образцов она принимает близкие значения и не превышает 3%.

Адгезионная стойкость покрытий нанесенных на поверхность алюминиевого сплава Д16, была оценена методом решетчатых надрезов. По устойчивости к воздействию на поверхность покрытия с нанесенными решетчатыми надрезами 10% растворов KCl и HNO_3 покрытия не отличаются. После 1,5-часовой экспозиции адгезия покрытия к поверхности алюминия оценивается в 1 балл (нет повреждений). При воздействии 10% раствора щелочи эпоксидно-силоксановое покрытие на основе смолы ЭД-20 полностью разрушается. Использование смесей ЭД-20 и EPONEX 1510 обеспечивает уровень адгезии после обработки щелочью в 1-2 балла, что указывает на целесообразность использования таких смесей вместо полной замены эпоксидной смолы EPONEX 1510 на ЭД-20.

Антикоррозионные свойства эпоксидно-силоксановых покрытий на основе смесей эпоксидных смол EPONEX 1510 и ЭД-20 были оценены потенциодинамическим методом. Получены электрохимические характеристики алюминиевых пластин с полимерным покрытием и без него (табл. 2). Применение исследуемых защитных покрытий позволяет повысить значения E_{corr} и E_{pit} субстрата, увеличить антикоррозионное сопротивление рабочего электрода, при этом на 1-2 порядка снижается плотность тока коррозии. Рассчитанная эффективность антикоррозионной защиты покрытий составляет от 88,8 до 98,7% и возрастает с увеличением массовой доли EPONEX 1510 в смеси.

Таким образом, высокоэффективная эпоксидно-силоксановая композиция для защиты металлов от коррозии на основе EPONEX 1510, отверждаемая в присутствии ацетилацетоната хрома, может быть удешевлена путем замены от 25 до 75% эпоксидной смолы на ЭД-20. При этом сохраняются на высоком уровне все полезные свойства исходной композиции: химическая стойкость, адгезия к поверхности алюминиевого сплава и электрохимические характеристики. Замена 75% эпоксидной смолы EPONEX 1510 на ЭД-20 приводит к снижению стоимости композиции на 25%.

ВПЛИВ ВОДОРОЗЧИННИХ ПОЛІМЕРІВ НА ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ЗАКОНОМІРНОСТІ СИНТЕЗУ НАНОРОЗМІРНИХ ЧАСТИНОК МЕТАЛІВ І ЇХ ОКСИДІВ

А.С. Масюк, Н.Й. Чабан, В.Є. Левицький

Національний університет "Львівська політехніка"
вул. С. Бандери, 12, 79013, Львів, Україна
masyukas@gmail.com

Встановлені фізико-хімічні і технологічні закономірності процесу одержання стійких до окиснення й агломерації наночастинок міді внаслідок термолізу купрум ацетату в гліцерині, а також феруму оксиду в присутності макромолекул поверхнево-активних полімерів: полівінілпіролідону і полівінілового спирту. Виявлено, що основними чинниками впливу на перебіг процесу і властивості синтезованих нанорозмірних частинок є їх стабілізація макромолекулами і комплексоутворення між інгредієнтами в системі.

Розвиток науки і техніки сприяє створенню нових матеріалів із необхідними властивостями. Найбільш перспективним в цьому напрямку є створення полімерних композиційних матеріалів із нанорозмірними наповнювачами різної природи. Завдяки поєднанню властивостей полімерної матриці і наповнювача ці матеріали мають комплекс цінних технологічних і експлуатаційних властивостей, а саме: підвищені електропровідність та теплопровідність, теплостійкість, антифрикційність, здатність до намагнічування, низька густина тощо. З усіх можливих наповнювачів особливий інтерес становлять нанодисперсні метали та їх оксиди, що в першу чергу пов'язано з їх специфічними властивостями. У зв'язку з цим, підвищений науковий і практичний інтерес мають дослідження з пошуку раціональних методів синтезу наночастинок металів і оксидів та покращення їх суміщення з полімерною матрицею.

Найбільшою проблемою при створенні таких композиційних матеріалів є низька сумісність синтезованих частинок з полімерною матрицею, що призводить до погіршення очікуваних властивостей синтезованого композиту. Також негативним явищем є неоднорідність наночастинок наповнювача за розмірами, що може викликати, при наступному суміщенні їх з полімерною матрицею, певні локальні відхилення від заданих властивостей, а отже і характеристик всього композиту. Одним з напрямів вирішення цих проблем є використання полімерних стабілізаторів під час синтезу частинок неорганічної природи, що забезпечуватиме їх агрегативну стійкість та однорідність за розмірами, а також призводитиме до модифікування поверхні частинок, а отже і до підвищення їх технологічної сумісності з полімерною матрицею під час подальшого створення полімерних композиційних матеріалів.

У даній роботі як полімерні стабілізатори використовувалися водорозчинні полімери, зокрема полівінілпіролідон (ПВП) і полівініловий спирт (ПВС). Ці полімери завдяки високій поверхневій активності забезпечують стабілізацію частинок від агломерації і окиснення, а також модифікують поверхню частинок. Модифікування поверхні відбувається внаслідок того, що поверхнево-активний полімер взаємодіючи з частинкою адсорбується на її поверхні завдяки функційним групам, тому під час подальшого наповнення з утворенням композиту відбувається взаємодія полімер-полімер, а не тверде тіло-полімер.

Для синтезу металевих наночастинок зазвичай використовують реакції відновлення і термолізу металовмісних сполук. Проте, реакції відновлення потребують специфічних умов проведення процесу, що ускладнює його технологічне оформлення, а також утворені частинки забруднені продуктами реакції, що призводить до погіршення їх властивостей. Слід зазначити, що термічний розклад металовмісних сполук має ряд суттєвих переваг: утворення летких продуктів розкладу, які не забруднюють частинки металу, необхідна швидкість процесу, простота апаратурного оформлення, можливість регулювання розміру і дисперсності синтезованих частинок.

У даній роботі як металовмісна сполука був використаний купрум ацетат, який розкладається на повітрі з утворенням Cu, CuO, Cu_2O при 240-250 ^oC. Але така температура обмежує використання водорозчинних полімерів, тому для зменшення температури розкладу процес проводили в органічному середовищі комплексоутворювача – гліцерину. Встановлено, що комплекс купрум-гліцерин розкладається при 140-150 ^oC з утворенням металічної міді. При цьому зростає швидкість реакції, а утворені частинки захищені від дії кисню повітря. Водорозчинні полімери додавали в реакційне середовище після розчинення ацетату купруму в гліцерині, тобто після повного утворення комплексу купрум-гліцерин. Це пов'язано з тим, що молекули ПВП і ПВС здатні взаємодіяти з йонами купруму утворюючи складні коплексні сполуки, які не

розкладаються при температурі процесу, ускладнюють його перебіг і втрачають свої модифікуючі властивості. На підставі проведених фотоколориметричних досліджень систем купрум-гліцерин, купрум-ПВП-гліцерин та купрум-ПВС-гліцерин залежно від послідовності змішування компонентів з залежностей оптичної густини від співвідношення реагентів виявлені максимуми поглинання, які припадають на співвідношення гліцерин – купрум 2:1, що свідчить про стехіометричний склад комплексу MeR_2. У той же час, додавання ПВС або ПВП до гліцерину з наступним розчиненням в ньому солі металу, призводить до зникнення характерного піку, притаманного комплексу купрум-гліцерин, що підтверджує наявність взаємодії купрум-полімер. Відповідно, ці полімери слід вводити в реакційне середовище після повного розчинення купрум ацетату.

Виявлено, що додавання полімерів в кількості 1 % мас. є достатнім для стабілізації утворених частинок. При цьому розмір їх коливається залежно від початкової концентрації солі в гліцерині в межах 10-30 нм.

Також у даній роботі був проведений синтез нанорозмірного оксиду Fe_3O_4. Синтез проводили в присутності полімерного стабілізатора і без нього. Для синтезу використовували солі (II) і (III) валентного заліза, зокрема хлориди $FeCl_2$ і $FeCl_3$. Готували розчини ферум хлоридів у оптимальному співвідношенні 1:2, що забезпечує повноту проходження реакції. Після розчинення солей додавали водорозчинні поверхнево-активні полімери: полівініловий спирт і полівінілпіролідон. Після розчинення полімерів при постійному інтенсивному перемішуванні додавали 25% розчин NH_4OH. Перемішування проводили до випадання чорного осаду частинок оксиду. Використання амоній гідроксиду дозволяє створити м'які умови осадження оксидів, сприяє проходженню реакції з утворенням високодисперсного оксиду заліза $Fe_2O_3 \cdot FeO$, тоді як використання іншого осаджувача призводить до утворення $nFe_2O_3 \cdot mFeO$, де $n \neq m$.

Досліджено, що під час синтезу без полімерного стабілізатора утворювалися агрегати розміром 70-110 нм, що пов'язано з низькою агрегативною стійкістю утворених частинок. При додаванні полімерного стабілізатора частинки мали розмір 12-20 нм і значно меншу дисперсність.

Оскільки найбільший інтерес під час синтезу нанорозмірних частинок являє їх розмір і дисперсність, було встановлено вплив концентрації і молекулярної маси ПВП і ПВС на ці показники. Збільшення молекулярної маси полімеру призводить до зменшення середнього розміру частинок, що очевидно, пояснюється стеричними факторами і більшою стабілізаційною здатністю полімеру з більшою молекулярною масою. Концентрація полімерів має вплив тільки в певних межах, нижче деякого критичного значення стабілізація не відбувається, а вище певної межі вже істотно не впливає на процес отримання частинок. Виявлено, що оптимальне значення температури становить 20-30 ^{0}C. При вищій температурі відбувається дегідратація осаду, що призводить до істотного збільшення розміру частинок, а зниження температури нижче 20 ^{0}C уповільнює швидкість реакції і також призводить до укрупнення отриманих частинок.

Таким чином, проведені дослідження дали можливість встановити фізико-хімічні закономірності процесу синтезу нанодисперсних частинок металів і їх оксидів, які в подальшому будуть використовуватись як наповнювачі полімерної матриці при створенні нових композиційних матеріалів. Синтезовані частинки можуть бути використані для створення електропровідних та антистатичних лаків і грунтівок, а також для створення термопластичних композиційних матеріалів з підвищеними техніко-експлуатаційними властивостями.

Дослідження властивостей синтезованих частинок проведені в рамках програми FP7-PEOPLE/2007-2013, PIRSES-GA-2010-269177.

ВПЛИВ ХІМІЧНОЇ ПРИРОДИ МАТРИЧНОГО ПОЛІМЕРУ НА ЯВИЩЕ СПЕЦИФІЧНОГО ВОЛОКНОУТВОРЕННЯ

І.А. Мельник, Н.М. Резанова, Г.П. Данилова, М.В. Цебренко

Київський національний університет технологій та дизайну
вул. Немировича-Данченка, 2, 01011, м.Київ, Україна
mfibers@ukr.net

Досліджено вплив хімічної природи матричного полімеру на явище специфічного волокноутворення. Показано, що в сумішах поліпропілен/пластифікований полівініловий спирт процес волокноутворення чітко реалізується навіть для співвідношень, що відповідають області інверсії фаз. В'язкість розплавів різко падає в порівнянні з в'язкістю вихідних компонентів. Рівноважні величини розбухання екструдатів значно нижчі від аналогічних показників для сумішей, в яких має місце специфічне волокноутворення. Використання водорозчинної матриці є важливим з точки зору розробки екологічно чистих технологій.

Одним із перспективних напрямків модифікації тонковолокнистих полімерних матеріалів є зменшення діаметрів волокон до мікро- і нанорозмірів, оскільки це дозволяє докорінно змінювати їх властивості та зменшувати матеріалоємність виробництва. Формування мікроволокон одного полімеру в середовищі іншого (матричного) – це принципово новий процес, в якому діаметр і кількість філаментів не залежать від числа отворів у філь'єрі, а визначаються хімічною природою та реологічними властивостями компонентів суміші. Це явище було назване специфічним волокноутворенням [1]. Основні закономірності щодо реалізації цього процесу були встановлені на сумішах, в яких як матричний полімер використовувався спирторозчинний співполіамід.

Мета даної роботи – дослідження закономірності течії та процесів волокноутворення в сумішах з водорозчинною матрицею.

Об'єкти дослідження; поліпропілен (ПП) – волокноутворюючий полімер, полівініловий спирт (ПВС) зі ступенем гідролізу 88,7 % – матриця та їх суміші складу 20/80; 30/70; 40/60; 50/50 мас. %. Для переводу ПВС у в'язкотекучий стан його пластифікували гліцерином, який вводили в кількості 7,0 мас.%. Компоненти змішували в розплаві на черв'ячно-дисковому екструдері. Методом капілярної віскозиметрії досліджували ефективну в'язкість (η) і режим течії (n) розплаву. Еластичність розплавів визначали за величиною рівноважного розбухання екструдату (B), а здатність до поздовжньої деформації – за величиною максимальної фільєрної витяжки ($Ф_{max}$). Волокноутворення оцінювали за допомогою оптичного мікроскопу МБД-15. При цьому визначали всі типи структур в екструдаті (мікроволокна, плівки, частинки) та розраховували середній діаметр мікроволокон і частинок та масову частку кожного типу структури.

Для реалізації явища специфічного волокноутворення необхідно, з одного боку, щоб обидва компоненти були несумісні, проте не на стільки, щоб вони взаємно не змочувалися, і, з другого боку, щоб сумісність не призводила до взаємного розчинення з утворенням гомогенної системи. Неполярний поліпропілен несумісний з полівініловим спиртом, в макромолекулах якого є полярні функціональні групи. Хімічна будова ПВС безперечно впливатиме на волокноутворення поліпропілену.

Виконані мікроскопічні дослідження показали, що явище специфічного волокноутворення чітко реалізується для всіх вивчених співвідношень компонентів (табл. 1).

Вагомим результатом є те, що волокноутворення ПП в матриці ПВС відбувається при концентрації полімерів, що належить до області зміни фаз. Суміші термодинамічно несумісних полімерів – специфічні колоїдні системи. У будь-якій емульсії, в тому числі в сумішах полімерів, при зміні співвідношення компонентів відбувається інверсія фаз. Це одне із складних і найменш досліджених в теоретичному аспекті явищ колоїдної хімії. Суть його полягає в тому, що під впливом зовнішніх факторів дисперсна фаза і дисперсійне середовище міняються місцями. В низькомолекулярних системах інверсія фаз відбувається стрибкоподібно, при співвідношенні компонентів, близькому до одиниці.

Таблиця 1

Характеристика мікроструктури екструдатів сумішей ПП/ПВС

Склад суміші, мас. %	Безперервні мікроволокна		Короткі мікроволокна		Частинки		Плівки, мас. %
	d, мкм	мас. %	d, мкм	мас. %	d, мкм	мас. %	
20/80	3,0	72,4	2,1	17,1	3,5	3,2	7,3
30/70	3,5	66,0	2,3	20,5	3,6	3,8	9,7
40/70	4,0	66,7	2,2	17,3	2,5	3,7	12,3
50/50	3,5	72,9	2,1	12,0	2,4	4,0	13,1

Таблиця 2

Реологічні властивості розплавів ПП, ПВС та їх сумішей*

Склад суміші ПП/ПВС, мас. %	η, Па·с	n	B	$Ф_{мах}$, %
100/0	290	2,0	1,8	38800
0/100	350	1,4	1,6	23500
20/80	140	2,0	2,5	7100
30/70	130	2,1	2,3	7200
40/60	130	2,0	2,2	8000
50/50	130	2,1	3,1	8200

* при напрузі зсуву $5{,}69 \cdot 10^4$ Па

В сумішах полімерів ділянка зміни фаз охоплює широкий діапазон складів, коли обидві фази безперервні (матричні структури). Так, для сумішей поліпропілен/співполіамід (ПП/СПА) інверсія фаз припадає на діапазон співвідношень 40/60, 50/50, 60/40. При вказаних складах сумішей ПП/СПА морфологія шарова, мікроволокна ПП не утворюються. Одержаний результат щодо можливості реалізації явища волокноутворення в сумішах ПП/ПВС з високим вмістом компоненту дисперсної фази може бути пов'язаний з тим, що гліцерин виконує роль не тільки пластифікатора ПВС, а й компатибілізатора даної суміші. Завдяки цьому покращується спорідненість і адгезія на межі поділу фаз та полегшується деформація крапель і утворення мікроволокон. Встановлена можливість реалізації явища специфічного волокноутворення в області зміни фаз має не тільки наукове, а й практичне значення. Збільшення вмісту волокноутворюючого компоненту суміші до 50,0 мас. % забезпечує підвищення продуктивності виробництва та спрощення процесів екстракції і регенерації матричного полімеру.

Відомо, що вирішальне значення при переробці розплавів полімерів та їх сумішей мають дві основні реологічні характеристики – в'язкість та еластичність. Результати досліджень свідчать, що величини ефективної в'язкості розплавів сумішей ПП/ПВС значно нижчі за η вихідних компонентів (табл. 2).

При введенні в полівініловий спирт 20 мас. % ПП в'язкість розплаву суміші зменшується приблизно у 2 рази. Різке падіння η може бути пов'язане як з деформацією крапель полімеру дисперсної фази у рідкі струмені, так і з низькою в'язкістю у перехідному шарі на межі поділу фаз. Від'ємне відхилення залежності «в'язкість - склад» від адитивності для термодинамічно несумісних полімерів обумовлене тим, що величина міжфазної в'язкості у 100 разів менша за η розплаву суміші в цілому [2]. При цьому склад суміші ПП/ПВС практично не впливає на характер течії розплавів, про що свідчить незмінність показника «n», який характеризує ступінь відхилення від ньютонівського механізму течії.

Здатність розплаву до переробки залежить від еластичності, яка обумовлена накопиченням пружних деформацій. В раніше виконаних дослідженнях нами було показано, що рівноважні величини розбухання екструдатів сумішей полімерів, для яких реалізується явище специфічного волокноутворення, в декілька разів перевищують цей показник для індивідуальних полімерів. Було встановлено, що величини розбухання опосередковано характеризують процес волокноутворення: збільшення показника «В» свідчить про підвищення долі ПП, що утворює мікроволокна, та зменшення їх діаметра [3]. Із табл. 2 видно, що величини розбухання екструдатів сумішей ПП/ПВС значно нижчі порівняно з сумішами ПП/СПА і мало залежать від концентрації волокноутворюючого полімеру. Встановлена закономірність може бути результатом протікання інших процесів, що мають більший вплив на розбухання екструдатів ПП/ПВС.

Здатність розплавів досліджуваних сумішей до поздовжньої деформації, визначена за величиною максимальної фільєрної витяжки, значно нижча від $Ф_{мах}$ вихідних полімерів (табл.2). Погіршення прядомості є результатом різкого падіння в'язкості та структурної неоднорідності розплавів сумішей.

Таким чином, виконані дослідження показали, що хімічна природа матричного полімеру суттєво впливає на реалізацію явища специфічного волокноутворення. Пластифікований полівініловий спирт як матричний полімер забезпечує підвищення вмісту волокноутворюючого компоненту до 50 мас. %. Крім того, використання ПВС дозволяє проводити процес екстракції водою, що є важливим з точки зору розробки екологічно чистих технологій.

1. Цебренко М.В. Ультратонкие синтетические волокна. – М.: Химия, 1991. – 214 с.
2. Utracki L.A. A method for the measurement of the true die swell of polymer melts. /L.A. Utracki, Z. Bakerdjiane, M.R. Kamal // J. Appl. Polymer Sci. – 1975. – Vol. 19, № 2. – P.481-501.
3. Резанова В.Г., Цебренко М.В. Влияние бинарных добавок компатибилизаторов на микро- и макрореологические свойства расплавов смесей полипропилен-сополиамид // Инженерно-физический журнал. – Том 81, № 4. – 2008. – С.737-744.

THE DETERMINATION OF NONLINEAR OPTICAL PROPERTIES OF AZO-DYES DOPED EPOXY NETWORKS BY SOLVATOCHROMIC METHOD

D.O. Mishurov[1], A.D. Roshal[2], O.O. Brovko[3]

[1]National technical university «Kharkiv polytechnic institute»
Frunze str., 21, 61002, Kharkiv, Ukraine
mda1975@mail.ru
[2] Institute of Chemistry is at the Kharkiv National university by name of V.N. Karazin
sq. Freedom, 4, 61022, Kharkov, Ukraine
[3]Institute of Macromolecular Chemistry of the NAS of Ukraine
Kharkivske shose, 48, 02160, Kyiv, Ukraine

Досліджено нелінійно оптичні (НЛО) властивості неолімерних плівок на основі дигліцидилового етеру бісфенолу А, допованих п-нітроаніліном (п-НА) и часова стабільність дипольної орієнтації хромофора. Квадратична поляризація п-НА була визначена за допомогою сольватохромного методу. Для контролю полярної орієнтації та релаксації орієнтації гостьових молекул хромофора у поляризованих плівках, використано методику полінгу. Показано, що часова стабільність НЛО властивостей залежить від структурної релаксації полімерної матриці.

Thus far, the main materials widely used in nonlinear optical (NLO) applications, such as optical second harmonic generators (SHG) of incident radiation, were mainly inorganic crystals (KH_2PO_4, $LiNbO_3$, etc.) [1]. Such crystals have high optical characteristics, but the use is connected with problems in their growth as well as in the formation of samples of large sizes and irregular shapes. As of late, the great attention is given to the creation of organic macromolecular NLO materials, including polymeric composite materials (PCM) based on transparent cross-linked polymers (for example, epoxy networks), doped with organic chromophores (azo dyes) and formed on the principle of "guest–host" [2-4].

In such systems, polymer matrix (host) generates an amorphous network doped with organic chromophores (guest). Asymmetric molecules of chromophores are located in the bulk polymer network statistically or with the appropriate symmetry. The average orientation of the chromophore molecules, which have higher dipole moment than that of the polymer, leads to mutual compensation of dipole moments. In the result, the total nonlinear susceptibility of the material is close to zero. It is therefore necessary to provide a forced chromophore re-orientation of molecules in the polymer matrix.

The forced central symmetry breakdown (polarization) of polymer films is reached by widely used technology of the polarization in electric field of the corona discharge (poling). The corona discharge electric field of the applied to polymer films heated above the glass-transition temperature (T_g), leads to the rotation of located chromophore dipoles toward the electric field, i.e. give rise of the polarization. Further cooling the polymer below T_g fixes the polarized state, because molecules of chromophores can not change their orientation due to steric difficulties.

It is known that first of all, nonlinear optical properties of NLO materials on the basis of polymer networks doped by chromophores are determined the second-order polarizability (β_{CT}) of chromophore molecules, which can be estimated using the solvatochromic method. The last is based on two-level microscopic model, where the fundamental and second harmonic frequencies are far from resonance with the long-wavelength absorption band of the chromophore molecule. According to this model, the superposition of quantum perturbations can be reduced to the analysis of two states: the ground and excited ones [5].

Another important factor is the stability of chromophore dipole orientation that depends on relaxation processes occurring within in the polymer matrix.

In such a way, the purpose of this work was to investigate the nonlinear optical properties of epoxy networks doped by azo dyes and to study the temporary stability of the dipole orientation of the chromophore.

Polymers on the basis of diglycidyl ether of bisphenol A (DGEBA, Epoxy 520, Spolchemie, Czech, MW = 368) and of the azo dye – p-nitroaniline (p-NA, Aldrich) were used as the host polymer matrix and guest chromophore, respectively. The weight percentage of p-NA in DGEBA was about 1w.%. DGEBA and p-NA were dissolved in acetone at a concentration of about 0.1 g/mL. A curing agent for epoxy resin, diethylenetriamine (DETA) (Dow Chemical), was added in the ratio of 1:10 w/w by epoxy. Guest–host polymer films were prepared by the spin-coating of the solution on cover glass substrates of a 170 μm thickness. The thickness of obtained film was about 0.5-1.5 μm. Samples were dried in vacuum at 20°C for 24 h. The sample polarization was induced by the electric field poling at 120 - 130°C. DC voltage on the needle was 6 kV, poling time was 40 min.

Then, the polymer film was cooled to ambient temperature under the electric field.

The solvatochromic investigation of the nonlinear optical properties was made using p-NA solutions in acetone, toluene, ethyl acetate, isoamyl acetate. Concentration of the dye was between $5.8 - 7.9 \times 10^{-5}$mol/L. All the measurements of ground state dipole moments (μ_g) were performed in acetone solutions. All solvents were purified before use.

The UV–visible electronic spectra of both chromophore solutions and polymer films were recorded on a UV-VIS spectrophotometer Hitachi-U3210 in the range of 210-500 nm. Mathematical processing of the spectra was performed using the software package Spectra Data Lab [6]

The second-order polarizability of p-NA was determined according to the method described in [5] and was equal 109.7×10^{-40} m^4/V (at a wavelength of 1064 nm), which correlates well with the data obtained by quantum-chemical calculations in [7].

The estimation of the chromophore dipole orientation was performed by comparing the electronic absorption spectra before and after poling. Figure 1 shows the absorption spectra of the studied polymer films. Both before and after poling, absorption band maximum (λ_{max} = 378 nm) remains constant and corresponds to the absorption maximum of pure p-NA. However, after poling procedure, the absorption intensity decreases due to the alignment of the chromophore dipole moments.

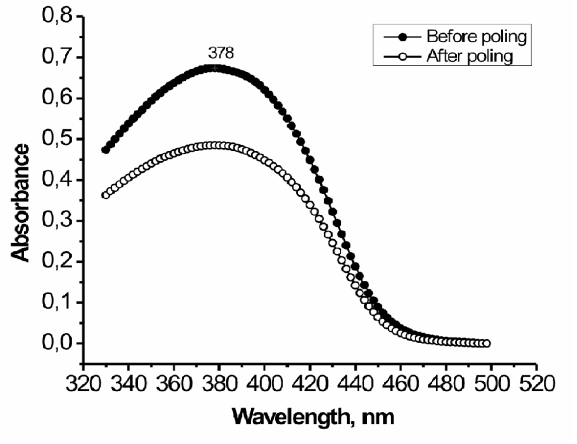


Figure 1. Absorption spectra of the film before and shortly after the poling.

Poling-induced dipole re-orientation of the chromophore is described by the order parameter Φ, which can be calculated from absorbance values according to the equation:

$$\Phi = 1 - \frac{A_1}{A_0}, \quad (1)$$

where A_1 і A_0 – are the absorbances of the polymer film after and before the corona poling, respectively.

As a result, the calculated value of order parameter was 0.31. Temporal stability of NLO properties of the films was determined by the ratio Φ_t/Φ_0 as a function of time at ambient temperature. Figure 2 shows a decrease in NLO properties by 40% during 14 days, and then, up to 42 days, Φ_t/Φ_0 value remains stable.

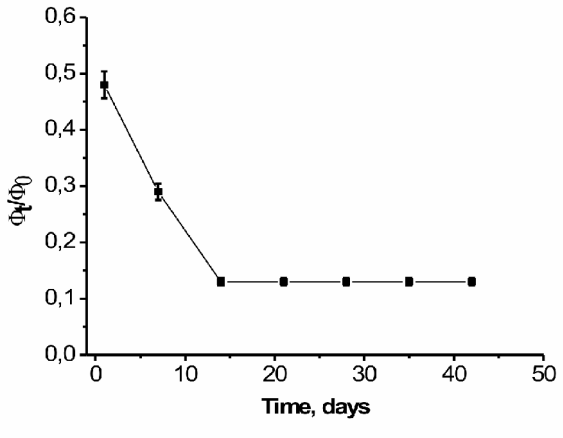


Figure 2. Time decay of the Φ_t/Φ_0 value for the poled polymer films at ambient temperature.

Thus, this work presents the solvatochromic determination of second-order polarizability p-NA, which is used as a dopant in the PCM based epoxides. It is shown that the samples under investigation can be used as PCM NLO materials due to high β_{CT} value of the chromophore. It was found that temporal stability of NLO properties of PCM directly depends on structural relaxation processes in the polymer matrix.

1. Dalton, L.R., Lao, D., Olbricht, B.C., Benight, S., Bale, D.H., Davies, J.A., Ewy, T., Hammond, S.R., Sullivan, P.A. //Opt. Mater –2010– 32, N6.– P.658–668.
2. Chan S.W.,Nunzi J.-M., Quatela A., Casalboni M. //Chem. Phys. Lett. – 2006– 428, N4-6.– P. 371 –375.
3. S.K. Yesodha, C.K.S. Pillai, N. Tsutsumi// Prog. Polym. Sci. – 2004. – 29, N1.– P 45–74.
4. Pereverzev Y.V., Prezhdo O.V., Dalton L.R.// Chem. Phys. Chem. – 2004 – 5, N12.– P.1821–1830.
5. Bosshard Ch., Knöpfle G., Prêtre P., Günter P. // J. Appl. Phys. – 1992. – 71, N4.– P.1594–1606.
6. Roshal A. D., Moroz V. I., Pivovarenko V. G., Wroblewska A., Błazejowski J.// J. Org. Chem. – 2003. – 68, N 15.– P. 5860-5869.
7. Makwani D., Vijaya R. // J Nonlinear Opt. Phys. Mater. – 2009. – 18, N1. – P.85–97.

ГЕЛІ НА ОСНОВІ ПОЛІУРЕТАНІВ ЯК ЗАГУСНИКИ ПІГМЕНТНИХ ДРУКОВИХ СКЛАДІВ

Г.В. Міщенко[1], В.В. Назарова[2], Д.С. Качук[1]

[1]Херсонський національний технічний університет
Бериславське шосе, 24, 73000, Херсон, Україна
viktrijakulishva@rambler.ru
[2]Херсонська державна морська академія
вул. Ушакова, 14/1, 73000, Херсон, Україна

В роботі представлено результати дослідження властивостей поліуретанового загусника та можливість його використання в пігментних друкарських складах. Встановлено, що при низьких швидкостях зсуву загустки на основі поліуретану не руйнуються, а, навпаки, спостерігається зниження в'язкості системи. Вказані властивості поліуретанового загусника забезпечують більш високу міцність та інтенсивність забарвлення, зберігають гриф надрукованої тканини. Досліджено можливість модифікації загусника з метою виключення ефекту загущення при низьких швидкостях зсуву.

Одним із найважливіших завдань вітчизняної легкої промисловості на сучасному етапі у зв'язку зі вступом України до Світової організації торгівлі є впровадження у виробництво ресурсозберігаючих та екологічно чистих технологій, що забезпечують випуск конкурентоспроможної текстильної продукції світової якості [1,2].

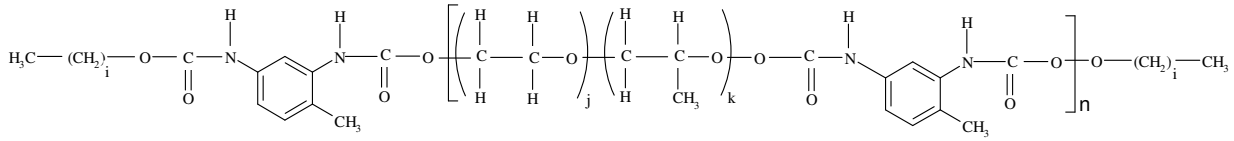
У галузі текстильної промисловості для вирішення цієї задачі виробникам необхідно здійснювати випуск не лише комфортної, екологічно безпечної продукції з довгим терміном експлуатації та спеціальними властивостями, але і з привабливим зовнішнім виглядом. Тому зараз важливе місце в оновленні асортименту займає художньо-колористичне оформлення виробів, зокрема методом друкування. Пріоритетним вважається друкування пігментами, що обумовлено низкою істотних переваг даного виду технології, унікальність якої заснована, передусім, на поєднанні універсальності, широкого спектру технологічних і колористичних можливостей, екологічної чистоти з економічністю. [3,4].

При друкуванні пігментами разом із загальноприйнятим для оцінювання якості друкування показником, таким як стійкість забарвлень до фізико-механічних дій, важливого значення набуває показник, який характеризує жорсткість тканини після друкування. Цей показник у цілому визначається властивостями полімеру зв'язуючого пігментів та загусника, за допомогою якого друкарській фарбі надають вимогову в'язкість. Від загусника також залежать й інші показники якості: рівність й інтенсивність забарвлення, чіткість контуру малюнка на тканині.

Серед зв'язуючих пігментних друкарських складів найбільш ефективними є водні дисперсії поліуретанів у формі іономерів, особливості будови і властивості яких дозволяють в повній мірі реалізувати художньо-колористичні можливості пігментного друку [5,6]. Для створення готових пігментних друкарських композицій на основі поліуретанових іономерів потрібно використовувати загусник також уретанового типу для забезпечення максимально можливої сумісності високомолекулярних компонентів в сформованій полімерній плівці, оскільки суміші мало сумісних з термодинамічної точки зору полімерів формують недостатньо прозорі і навіть мутні плівки, які впливають на колористичні показники тканини і можуть бути використані лише для отримання матових ефектів на тканинах [7]. Перевагою уретанових загусників є також висока здатність до загущення, що забезпечує низький вміст твердої речовини загусника в плівці зв'язуючого і не впливає на гриф текстильного матеріалу.

В зв'язку з вище сказаним, в роботі було досліджено властивості поліуретанового загусника та можливість його використання в пігментних друкарських складах.

Досліджуваний полімер представляє собою поліетоксилат, модифікований диізоціанатом та жирним спиртом або кислотою:



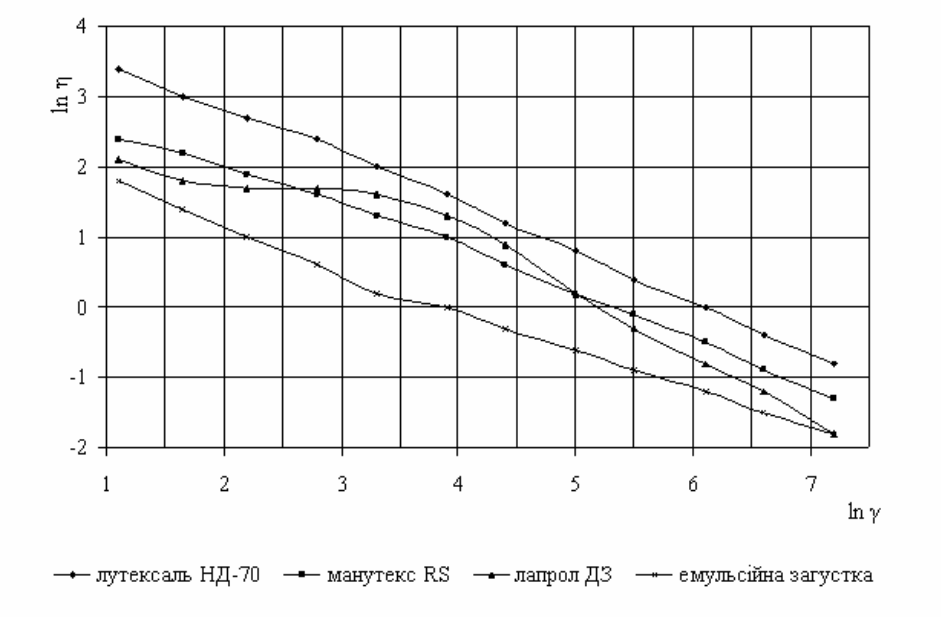


Рисунок. Зміна в'язкості загусток залежно від швидкості зсуву.

Товарна форма наведеного полімеру, відома під назвою Лапрол – ДЗ [8], є розчином полімеру в системі розчинників – пропіленгліколі, ізопропіловому спирті та воді. Кожен з компонентів розчиняє певні фрагменти макромолекули полімеру загусника.

Загустку з цього загусника отримували погіршенням якості розчинників, а саме шляхом додавання води до товарної форми загусника при перемішуванні. При цьому з розчину виділяються фрагменти полімерного ланцюга, які є нерозчинними у воді. Вони забезпечують структуризацію системи і утворення гелю.

Дослідження можливості використання поліуретанового загусника в якості компонента складу фарби для друкування з точки зору забезпечення стійкого пофарбування з високою інтенсивністю кольору, чіткістю рисунку та збереженням м'якого еластичного грифу здійснювалось на основі вивчення його реологічних характеристик.

В процесі дослідження реологічних властивостей загусника було встановлено, що характер течії загустки відрізняється від поведінки загусток з типових загусників, які використовуються в пігментних друкарських складах (див. рис.) [7].

Отримані дані свідчать, що при низьких швидкостях зсуву спостерігається невелике зниження в'язкості системи, а в деяких випадках її збільшення. В області ж високих швидкостей зсуву уретанова загустка поводить себе подібно типовим загусникам.

Виробничі випробування загусника показали, що в умовах низьких швидкостей друку, що має місце при ручних способах, можливі такі недоліки, як нерівність друку по ширині виробу та недостатнє продруковування тканини. В зв'язку з цим була досліджена можливість модифікації загусника з метою забезпечення псевдопластичного характеру течії при низьких швидкостях зсуву.

Дослідження показали, що істотний вплив на реологічні характеристики поліуретанового гелю створює природа органічних розчинників, в яких розчиняють полімер. Характер реологічної кривої можна також змінити модифікацією уретанової загустки невеликими добавками інших загусників, наприклад альгінатів (3 - 5 г на 1 кг загустки), солями металів, здатними утворювати комплексні сполуки, а також безпосередньо пігментами і металевими порошками, що використовуються як пігменти [9].

При додаванні до складу загусника солей металів поведінка уретанової загустки в області низьких швидкостей зсуву набуває псевдопластичного характеру течії. Такі ж зміни в системах мають місце при додаванні до них добавок високомолекулярних сполук в процесі приготування загусток.

Друкарські склади на основі модифікованої поліуретанової загустки дозволяють підвищити показники стійкості та інтенсивності забарвлення вище за ті значення, що забезпечуються емульсійною загусткою. Збільшується рівність і чіткість контурів, практично виключається перехід друкарської фарби на зворотну сторону текстильного матеріалу.

Модифіковані загустки були успішно впроваджені у виробництво не лише для загущення пігментних друкарських складів на основі поліуретанових зв'язуючих, але і при друці дисперсними барвниками, при якому органічні розчинники твердої основи загусника,

що використовуються для приготування його товарної форми, виконували також роль інтенсифікаторів друкування. [10].

1. Рукавцев Г.І., Савельєва О.М., Дмитренко Л.А. Деякі проблеми легкої промисловості у зв'язку із вступом України до Світової організації торгівлі // Легка промисловість. – 2002. – № 1. – С. 6-7.
2. Поліщук С.О., Поліщук С.С. Напрями досягнення конкурентоспроможності текстильної продукції в обробному виробництві // Легка промисловість. – 2004. – № 2. – С. 46.
3. Волхонская Н.С., Веденеева С.Н. Универсальность, экономичность, экологичность // В мире оборудования. – 2005. – № 2. – С. 53.
4. Міщенко Г.В., Сарібеков Г.С. Пігментна технологія колорирування текстильних матеріалів: переваги та перспективи використання в Україні // Легка промисловість. – 2001. – №1. – С. 56.
5. Міщенко Г.В. Особливості пігментних друкарських фарб на основі поліуретанових іономерів // Легка промисловість. – 1993. – № 4. – С. 51.
6. Сухорукова С.А., Аверченко Н.И., Греков А.П. Синтез и исследование анионактивных полиуретанов // ВМС. – Сер. А. – 1993. – Т. 26. – № 5. – С. 932 – 938.
7. Кулиш И.Н., Мищенко А.В. Расчет термодинамических параметров полимеров и оценка степени их совместимости в композиционных полимерных пленках, формирующих на текстильных материалах матовые эффекты // Вісник ТУП. – Хмельницький, 2000. – Ч. 2. – № 3. – С. 52 – 56.
8. Антоненко Т.А. Лапрол ДЗ – олигомерный загуститель для водных систем // Инф. листок № 1165-93. – Серия Р 61.05.09. – Владимир: ЦНТИ, 1953.
9. Костиря М.І., Міщенко Г.В. Модифікація поліуретанових загусток пігментних друкарських складів // Вісник Технологічного університету Поділля. – 2000. – № 3. – С. 49 – 51.
10. Мищенко А.В., Охрименко Е.В., Олейник Н.Н. К механизму интенсифицирующего влияния Лапрола – ДЗ на процесс печатания дисперсными красителями // Проблемы легкой и текстильной промышленности Украины. – 2003. – № 1 (7). – С. 122.

КООРДИНАЦИОННЫЕ МЕТАЛЛОПОЛИМЕРЫ 3d-МЕТАЛЛОВ (Sc, Mn, Co, Cu) С БИЦИКЛОБИСМОЧЕВИНОЙ–СПИРОКАРБОНОМ

Е.Е. Нетреба

Таврический национальный университет имени В.И. Вернадского
проспект академика Вернадского, 4, 95000, Симферополь, АР Крым, Украина
evgtnu@gmail.com

Впервые синтезированы координационные металлополимеры нитратов 3d-металлов (Sc, Mn, Co, Cu) с бициклической бисмочевиной спиробициклоундеканового класса – спирокарбоном или 4,4,10,10-тетраметил-1,3,7,9-тетраазоспиро[5.5]ундекан-2,8-дионом ($C_{11}H_{20}N_4O_2$): {[Co($C_{11}H_{20}N_4O_2$)$_2$(H_2O)$^{2+}$, Co($C_{11}H_{20}N_4O_2$)$_2$(H_2O)$_2^{2+}$]$^{4+}$·4(NO_3^-)}$_n$, {[Cu($C_{11}H_{20}N_4O_2$)$_2$(H_2O)]$^{2+}$·2(NO_3^-)}$_n$, {[Sc$_2$($C_{11}H_{20}N_4O_2$)$_3$(H_2O)$_6$]$^{6+}$·6(NO_3^-)}$_n$, {[Mn($C_{11}H_{20}N_4O_2$)$_2$(H_2O)$_2$]$^{2+}$·2(NO_3^-)}$_n$. Все синтезированные вещества были охарактеризованы с помощью элементного анализа, ИК-спектроскопии поглощения, дифференциально-термического и термогравиметрического анализов. Определены с помощью рентгеноструктурного анализа монокристалла структуры всех металлополимеров.

Координационные металлополимеры с мостиковыми лигандами класса бициклических бисмочевин практически не изучены. В последнее время бициклическая бисмочевина спирокарбон (Sk) вызывает интерес у исследователей различных сфер.

Спирокарбон или 4,4,10,10-тетраметил-1,3,7,9-тетраазоспиро[5.5]ундекан-2,8-дион имеет симметричное строение и в своей структуре содержит 6 гетероатомов (4 атома азота и 2 атома кислорода в симметричных мочевинных фрагментах), (рис.1), и обладает рядом ценных биологических свойств [1–6]: низкой токсичностью (LD_{50}=3000 мг/кг), мембранотропностью, аккумулятивностью в цитоплазме лейкозных клеток линий L1210 и CEM-T4 мыши и человека соответственно, также способностью повышать количество белка и снижать крахмалистость в зерне овса, стимулировать каллюсообразование и корнеобразование у растений. В работе [7] показана эффективность применения спирокарбона как стимулятора роста и развития в овцеводстве.

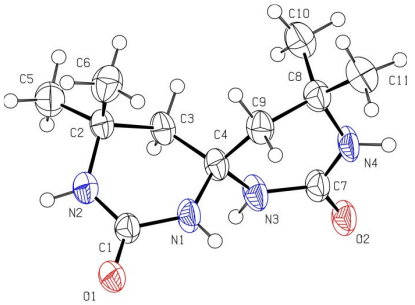


Рисунок 1. Строение спирокарбона ($C_{11}H_{20}N_4O_2$) по данным РСА.

Несмотря на то, что Sk всесторонне изучен с биохимической позиции, невыясненными остается механизм его взаимодействия с металлами, его координирующие способности, а также не охарактеризованы структурно его комплексы.

Впервые проведено систематическое и целенаправленное исследование молекулярных структур координационных металлополимеров спирокарбона с нитратами 3d-металлов – Sc, Mn, Co, Cu. Синтезы проведены в ацетоне (о.с.ч.), для этого к растворенным навескам соответствующего гидрата нитрата 3d-металла (х.ч.) прибавляли навеску моногидрата Sk, полученного по методике [8]. Растворы отфильтровывали, не плотно укупоривали и выдерживали несколько дней при комнатной температуре для испарения растворителя и формирования кристаллов. Выходы по лиганду от 73 до 94%.

Все полученные соединения были охарактеризованы с помощью: **1.** Элементного анализа на C,H,N-элементы (анализатор EA-3000 фирмы EuroVector, Италия). Полученное содержание элементов соответствовало расчетным значениям, с учетом допустимых погрешностей. **2.** Дифференциально-термического и термогравиметрического анализа на Q-дериватографе Паулик-Паулик-Эрдей Q-1500D, в статической воздушной атмосфере в интервале температур 20–1000°C, скорость нагрева 10°C в минуту. Сольватные составы соответствовали расчетным. **3.** Инфракрасной спектроскопии поглощения, спектры снимали на Фурье ИК-спектрофотометре SPECTRUM ONE (PerkinElmer), в областях 400–4000 см$^{-1}$. Препараты для съёмки были приготовлены в виде таблеток с KBr. При сравнении валентных колебаний ν(NHC=O, амид-I) Sk и полученных координационных металлополимеров наблюдалось смещение в дальнюю область из-за координирования молекулы Sk, а также смещение в ближнюю область ν_{s+as} (NH…H), что характерно для аминогрупп при координированном карбониле мочевинного фрагмента [9]. В спектрах наблюдались полосы поглощения соответствующие валентным

колебаниям координированной воды и линии некоординированных нитрат-анионов. Полученные данные хорошо согласуются с данными РСА. **4.** Рентгеноструктурный анализ, экспериментальные данные для монокристаллов получены на автоматическом четырехкружном дифрактометре «Xcalibur 3». Структуры расшифрована прямым методом по комплексу программ SHELX-97 [10]. Положения атомов водорода рассчитаны геометрически и уточнены по модели наездника. Структуры уточнены по F^2 полноматричным МНК в анизотропном приближении. Координаты атомов и другие параметры структур депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC 925791, 876570, 925792, 903386 deposit@ccdc.cam.ac.uk или http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

Кристаллы $\{[Sc_2(C_{11}H_{20}N_4O_2)_3(H_2O)_6]^{6+}\cdot 6(NO_3^-)\}_n$ тетрагональные, (рис. 2): пространственная группа $P\bar{4}2_1c$, a=21,9797(6), c=12,7499(6)Å, V=6159,6(4) Å^3, $d_{выч}$=1,392 г/см^3, Z=4. Ионы скандия координированы тремя атомами кислорода трех молекул Sk, которые связаны с опорными операциями симметрии [3/2-y,3/2-x,1/2+z] и [3/2-y,3/2-x,-1/2+z], а также тремя молекулами воды. Координационное число скандия равно 6, координационный полиэдр – немного искаженный октаэдр с углами O–Sc–O в диапазонах 84,70(15)–95,86(14)° и 172,77(16)–173,84(15)°. Нитрат-анионы не координированы.

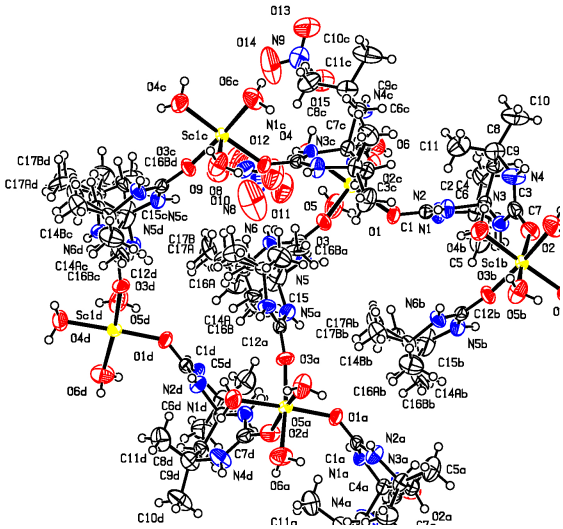


Рисунок 2. Молекулярное строение координационного металлополимера $\{[Sc_2(C_{11}H_{20}N_4O_2)_3(H_2O)_6]^{6+}\cdot 6(NO_3^-)\}_n$.

Кристаллы $\{[Mn(C_{11}H_{20}N_4O_2)_2(H_2O)_2]^{2+}\cdot 2(NO_3^-)\}_n$ моноклинные, (рис. 3): пространственная группа $P2_1/c$, a=12,3771(3), b=14,8775(3), c=18,1388(4)Å, β=106,611(2)°, V=3200,70(12) Å^3, $d_{выч}$=1,44 г/см^3, Z=4. Ионы марганца координированы 4 атомами кислорода 4 молекул Sk (две из которых являются симметрически независимыми), а также двумя молекулами воды. Координационное число марганца равно 6, координационный полиэдр–искаженный октаэдр, углы O–Mn–O между соседними атомами кислорода варьируются в диапазоне 83,96(5)–98,11(5)°. Нитрат-анионы не координированы. Расстояния Mn…Mn в полимере составляют 8,56 Å.

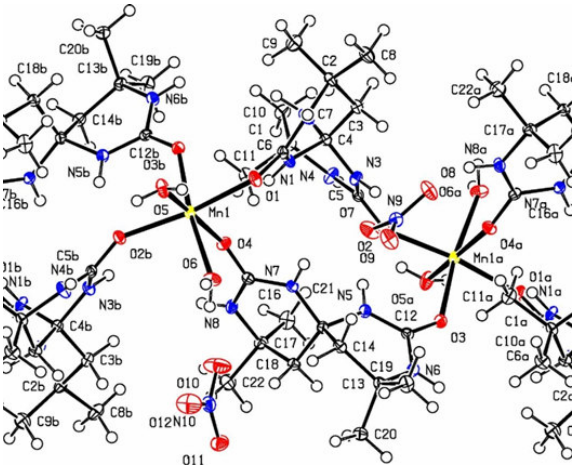


Рисунок 3. Молекулярное строение координационного металлополимера $\{[Mn(C_{11}H_{20}N_4O_2)_2(H_2O)_2]^{2+}\cdot 2(NO_3^-)\}_n$.

Кристаллы $\{[Co(C_{11}H_{20}N_4O_2)_2(H_2O)^{2+}, Co(C_{11}H_{20}N_4O_2)_2(H_2O)_2{}^{2+}]^{4+}\cdot 4(NO_3^-)\}_n$ триклинные, (рис. 4): пространственная группа P2/c, a=26,1284(6), b=7,1763(2), c=17,1825(5)Å, β=105,042(3)°, V=3111,43(15)Å^3, $d_{выч}$=1,474, Z=2.

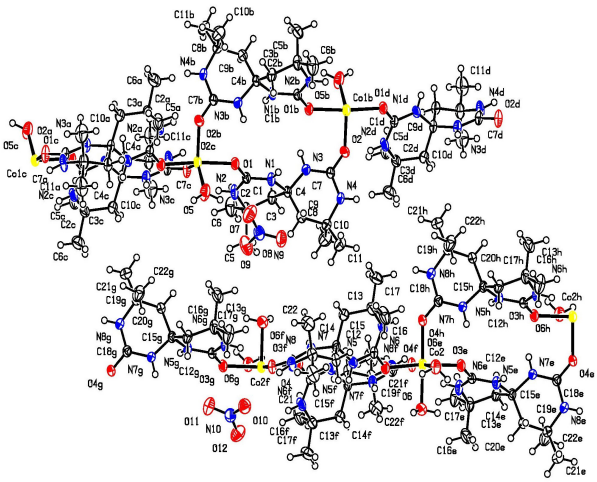


Рисунок 4. Молекулярное строение координационного металлополимера $\{[Co(C_{11}H_{20}N_4O_2)_2(H_2O)^{2+}, Co(C_{11}H_{20}N_4O_2)_2(H_2O)_2{}^{2+}]^{4+}\cdot 4(NO_3^-)\}_n$.

В кристаллах содержатся два типа металлополимерных цепочек, в которых ионы кобальта координированы атомами кислорода карбонильных групп Sk и молекулами воды. Обе цепочки ориентированы вдоль кристаллографического направления (0 0 1), имеют сходное строение, но отличаются

координационным числом атома металла. Координационное число Co(1) равно 5, координационный полиэдр представляет собой тригональную бипирамиду, атом Co(2) имеет координационное число равное 6, его полиэдр представляет собой октаэдр. Нитрат-анионы не координированы.

Кристаллы $\{[Cu(C_{11}H_{20}N_4O_2)_2(H_2O)]^{2+}\cdot 2(NO_3^-)\}_n$ моноклинные, (рис. 5): пространственная группа P2/c, a=12,5237(6), b=7,3310(3), c=16,8926(8)Å, β=92,569(4)°, V=1549,38(13)Å^3, $d_{выч}$=1,47 г/см^3, Z=2.

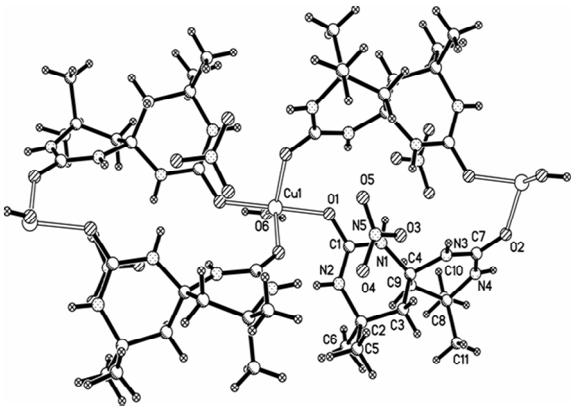


Рисунок 5. Молекулярное строение цепи координационного металлополимера $\{[Cu(C_{11}H_{20}N_4O_2)_2(H_2O)]^{2+}\cdot 2(NO_3^-)\}_n$.

Ион меди находится в частном положении на оси второго порядка. Координационный полиэдр–тригональная бипирамида. В аксиальном направлении ион меди координирован двумя атомами кислорода молекул Sk, связанных между собой операцией симметрии [-x,y,1/2-z], угол $O(1)Cu(1)O(1)^i$ составляет 175,16(15)°, в экваториальном направлении–атомами кислорода O(2) двух молекул Sk, которые связаны операциями симметрии [-x,y,0,5-z] и [x,1-x,-0,5+z] и молекулой воды O(6), которая находится в частном положении на оси второго порядка. Углы OCuO между экваториальными атомами кислорода составляют 96,80(16)°–131,60(8)°, между аксиальными и экваториальными– 87,58(8)°–91,60(10)°. Координационное число Cu равно 5. Интересно отметить, что длина связи Cu-O(1) 1,955(2)Å с аксиальным карбонильным атомом кислорода несколько короче связи 2,060(3)Å с экваториальным. Расстояние Cu…Cu в полимере составляют 8,33Å. Нитрат-анионы не координированы.

На основании проведенных исследований можно сформулировать следующие выводы:

1. Впервые синтезированы и структурно охарактеризованы координационные металлополимеры Sc, Mn, Co, Cu с бициклобисмочевиной спирокарбоном.
2. Выявлено, что за счет особенностей строения спирокарбон или 4,4,10,10-тетраметил-1,3,7,9-тетраазаспиро[5.5]ундекан-2,8-дион является бидентатно-мостиковым лигандом.
3. Спирокарбон формирует координационные металлополимеры через атомы кислорода карбонильных групп мочевинных фрагментов.

1. Mahbub A. Biopharmaceutical studies of spirobishexahydropyrimidine / A. Mahbub, H. Fazal, L. Khalid // Indian Journal of Experimental Biology. – 1992. – Vol. 30. – P. 1181–1183.
2. Старикович Л. С. Дослідження впливу спірокарбону на фізико-хімічні й біохімічні характеристики еритроцитів щурів у нормі та за алкогольної інтоксикації / Л. С. Старикович, К. П. Дудок, Н. О. Сибірна, О. Н. та ін. // Медична хімія. – 2009. – Т. 11, № 1. – С. 58–62.
3. Дудок К. П. Вплив спірокарбону та похідних піролопіримідиндіонів на фізико-хімічні характеристики лігандних форм гемоглобіну in vitro / К. П. Дудок, А. М. Федорович, Т. Г. Дудок та ін. // Біологічні студії / Studia Biologica. – 2009. – Т. 3, № 2. – С. 23–34.
4. Старикович Л. С. Дослідження впливу спірокарбону та похідних піролопіримідиндіонів на лейкозні клітини / Л. С. Старикович, М. О. Старикович, О. Н. Речицький та ін. // Біологічні Студії / Studia Biologica. – 2009. – Т. 3, № 2. – С. 93–98.
5. Мусатов А. Г. Факторы оптимизации формирования продуктивности растений и качества зерна ярового ячменя и овса / А. Г. Мусатов, А. А. Семяшкина, Р. Ф. Дашевский // Хранение и переработка зерна. – 2007. – № 7. – С. 38–41.
6. Злобин А. И. Морфофизиологические и биохимические изменения у растений ячменя при обработке регуляторами роста: автореф. дис. на получение науч. степени канд. биол. наук: спец. 03.00.23 „Биотехнология“ / А. И. Злобин. – Москва, 1994. – 18 с.
7. Козичар М. В. Приемы повышения шерстяной продуктивности овец асканийской тонкорунной породы: автореф. дис. на получение науч. степени канд. с.–х. наук: спец. 06.02.04 „Технологія виробництва продуктів тваринництва“ / М. В. Козичар. – Херсон, 1998. – 16 с.
8. Нетреба Е. Е. Синтез и исследование молекулярно–кристаллической структуры 4,4,10,10-тетраметил-1,3,7,9-тетраазоспиро[5.5]ундекан-2,8-диона (спирокарбона – Sk) / Е. Е. Нетреба, А. М. Федоренко, А. А. Павлов // Наук. вісник Ужгород. ун-ту (Сер. Хімія). – 2011. – № 1(25). – С. 107–115.
9. Григорьев А. И. Введение в колебательную спектроскопию неорганических соединений. – Л.: ЛГУ, 1977. – С. 84.
10. Sheldrick G. M. Foundations of Crystallography / G. M. Sheldrick // Acta Cryst. Sec. A. – 2008. – Vol. 64. – P. 112–122.

АКТИВАЦІЯ СІРЧАНОЇ ВУЛКАНІЗАЦІЇ ДІЄНОВИХ КАУЧУКІВ БЕНТОНІТОМ

В.І. Овчаров, Л.О. Соколова, О.В. Охтіна, О.В. Платохіна

ДВНЗ "Український державний хіміко-технологічний університет"
пр. Гагаріна, 8, 49005, Дніпропетровськ, Україна
sokolovalina@mail.ru

З метою зниження вмісту оксиду цинку здійснено оцінку впливу малих (до 5 мас.ч.) дозувань тонкодисперсного алюмосилікатного мінералу бентоніту як активатора сірчаної вулканізації еластомерних композицій на формування їх технологічних, вулканізаційних і фізико-механічних властивостей.

Заключною стадією переробки гумових сумішей в вироби є процес вулканізації. Активатори вулканізації є одними з найважливіших компонентів вулканізувальної системи, без яких, в більшості випадків, не можливо отримати технічно-цінні вулканізаційні структури [1, с. 18-31]. На сьогоднішній день оксид цинку найбільш вживаний активатор вулканізації сучасної гумової промисловості. В зв'язку з виснаженням цинкових родовищ різко постає питання про заміну оксиду цинку доступними добавками. Альтернативними замінникам оксиду цинку можуть стати шаруваті силікати, значна кількість родовищ яких знаходиться на території України. Найбільш цікавим представником шаруватих силікатів для використання в якості інгредієнту еластомерних композицій є бентоніт. Монтморилонітова фракція бентоніту в складі еластомерних композицій здатна до утворення еластомер-неорганічних нанокомпозитів [2-4] з покращеними комплексами властивостей.

При попередньому дослідженні шаруватих силікатів (бентоніту та сапоніту) як наповнювачів еластомерних композицій на основі дієнових каучуків [5, 6] було встановлено, що процес вулканізації композицій з бентонітом від інших мінеральних наповнювачів (каолін, крейда, цеоліт та малоактивний технічний вуглець П-803) відрізняється загальним зменшенням індукційного періоду вулканізації, підвищенням відносного ступеню зшивання та швидкості вулканізації, наближаючись до показників гумових сумішей з технічним вуглецем. В залежності від типу каучукової основи гумових сумішей вплив бентоніту на зміну параметрів вулканізації зменшується в ряді: СКМС-30 АРК > СКІ-3 > СКН-26 М.

Значна вулканізаційна активність бентоніту, встановлена в попередніх роботах, дала поштовх до вивчення його в якості активатору процесу сірчаної вулканізації дієнових каучуків. Метою даної роботи стала оцінка вплив додаткового введених 5 мас.ч. бентоніту на процес сірчаної вулканізації гумових сумішей, а також дослідити вплив співвідношення оксиду цинку та бентоніту в їх бінарній системі на формування технологічних, вулканізаційних та фізико-механічних властивостей еластомерних композицій з метою зниження вмісту традиційного активатора оксиду цинку.

В дослідженнях використано бентоніт вітчизняного родовища, який являв собою тонкодисперсний термостабільний алюмосилікат з вмістом SiO_2 58,0 %, Al_2O_3 12,4 %, Fe_2O_3 8%, MgO 5,2 % та іншими характеристиками, наведеними в роботі [5].

Вивчення впливу додатково введених 5,0 мас.ч. бентоніту на процес вулканізації здійснено в ненаповнених еластомерних композиціях на основі бутадієннітрильного каучуку марки СКН-26 та бутадієнметилстирольного каучуку марки СКМС-30 АРК. Дослідження бінарної системи активаторів виконано в складі еластомерних композицій на основі СКМС-30 АРК з введенням дослідних активаторів (мас.ч.) за схемою:

бентоніт	5,0	3,75	2,5	1,25	0
оксид цинку	0	1,25	2,5	3,75	5,0

Вулканізація зразків для фізико-механічних випробувань виконана за оптимальними режимами на гідравлічних пресах з електрообігрівом. Оцінку технологічних, вулканізаційних, фізико-механічних властивостей еластомерних композицій здійснено у відповідності до діючих стандартів та відомих методик [1, с.78–192].

Порівняльний аналіз кінетичних кривих вулканізації еластомерних композицій на основі СКН-26 та СКМС-30 АРК показав, що спостерігається певна різниця в дії бентоніту на процес сірчаної вулканізації в залежності від типу каучукової основи еластомерної композиції. Так, наприклад, додаткові 5,0 мас.ч. бентоніту в композиції із СКН-26, на відміну від композиції із СКМС-30 АРК, викликають не лише підвищення значення показника максимальний момент крутіння M_H, але й мінімального моменту M_L (в'язкості) гумових сумішей. Підвищення відносного ступеню зшивання ΔM композицій на основі СКН-26 з введенням бентоніту складає 1,8 рази, скорочення часу початку вулканізації t_S – 1,4

рази, підвищення швидкості вулканізації V_C – 1,6 рази.

За показниками віброреометрії при 155°С композицій із СКМС-30 АРК (рис. 1) бентоніт викликає позитивне зменшення значення показника мінімального моменту крутіння M_L (та підвищення їх пластичності), підвищення показника ΔМ лише в 1,3 рази, скорочення часу початку вулканізації t_S в 3 рази, але й підвищення швидкості вулканізації R_V в 4 рази. Тобто, додатково введені 5,0 мас.ч. бентоніту позитивно впливають на формування ряду технологічних властивостей гумових сумішей на основі бутадієнметилстирольного каучуку, більш суттєво активують процес та глибину їх сірчаної вулканізації, ніж в композиціях з бутадієннітрильного каучуку.

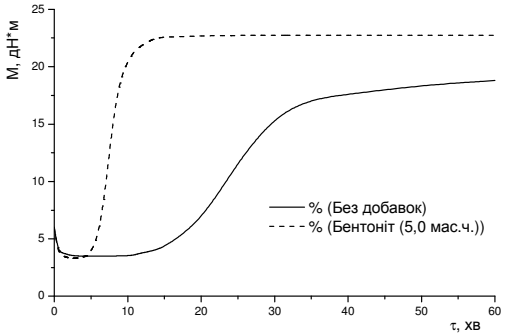


Рисунок 1. Кінетичні криві процесу сірчаної вулканізації при 155°С модельних еластомерних композицій на основі СКМС-30 АРК без добавок та з бентонітом.

Дослідження впливу співвідношення оксиду цинку та бентоніту в їх бінарній системі за раніше наведеною схемою на кінетику вулканізації СКМС-30 АРК здійснено при температурах 145°С, 155°С, 165°С.

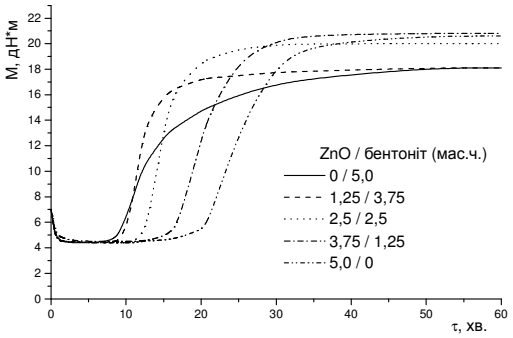


Рисунок 2. Кінетичні криві процесу сірчаної вулканізації при 155°С модельних еластомерних композицій на основі СКМС-30 АРК з різним вмістом бентоніту та оксиду цинку.

За реометричними кривими, наприклад, рис. 2 спостерігається значний вплив співвідношення (вмісту) неорганічних добавок на тривалість індукційного періоду вулканізації, швидкість та глибину вулканізації, які в цілому свідчать про дію бентоніту як індивідуального активатора та підвищення його ефективності впливу на сірчану вулканізацію дієнового каучуку в комбінації з оксидом цинку. Варто зазначити, що в вивченій концентраційній області, температурному та часовому діапазонах не спостерігається реверсія за моментом крутіння М на плато вулканізації СКМС-30 АРК за наявності бентоніту як активатора.

Процес сірчаної вулканізації бутадієн-метилстирольного каучуку, активований 5,0 мас.ч. бентоніту характеризується вдвічі меншою тривалістю індукційного періоду вулканізації за показником t_S, ніж з 5,0 мас.ч. традиційного оксиду цинку, і має тенденцію до зменшення абсолютної різниці з підвищенням температури. Залежність рівня показника t_S від вмісту бентоніту та оксиду цинку в бінарній системі близька до їх адитивної дії на дану стадію вулканізації.

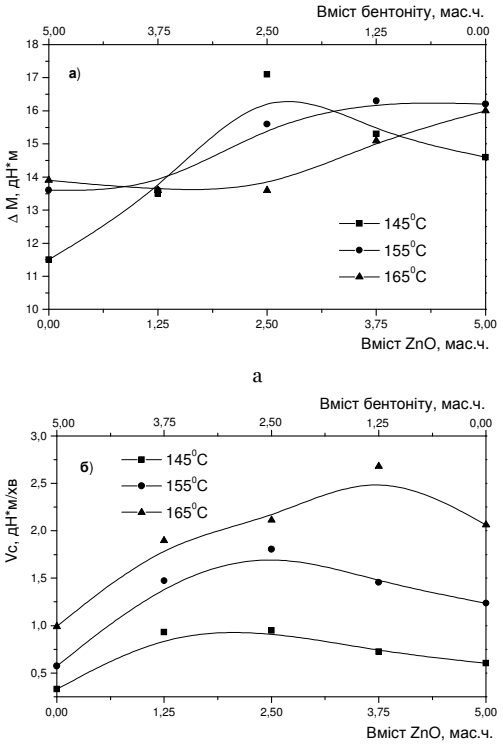
Еластомерні композиції з 5,0 мас.ч. бентоніту при 145°С мають лише на 17 % менший рівень показника оптимальний час вулканізації t_{C90}, ніж з рівномасовим вмістом оксиду цинку, а з підвищенням температури вулканізації ця різниця майже нівелюється. Характер залежностей t_{C90} від співвідношення бентоніту та оксиду цинку в системі близький до адитивного при 165°С і має екстремальний характер з мінімумом при 155°С та 145°С при їх концентрації 3,5 мас.ч. бентоніту + 1,25 мас.ч. оксиду цинку. Це свідчить про певний синергізм в системі активаторів за дією на стадії утворення вулканізаційних зв'язків.

Враховуючи фундаментальні погляди на явище синергізму в дії комбінації двох інгредієнтів гумових сумішей [7, с.58–67], систему активаторів «бентоніт + оксид цинку» за впливом на рівень показника відносний ступінь зшивання ΔМ СКМС-30 АРК слід характеризувати як синергічну при 145°С, семісинергічну – при 155°С, близьку до антагонізму – при 165°С (рис. 3а). Тобто, на характер дії даної системи активаторів, щільність та термостабільність вулканізаційних зшивок впливає вміст складових. Найбільший відносний ступінь зшивання за рахунок утворення термолабільних структур отримується в разі використання 2,5 мас.ч. бентоніту і 2,5 мас.ч. оксиду цинку.

За значенням показника швидкості вулканізації з врахуванням зміни рівня моменту крутіння на стадії активного утворення вулканізаційних зшивок V_C для дослідної системи активаторів спостерігається синергізм, але його концентраційний максимум змінюється в залежності від температури процесу (рис. 3б). Звідси слідує, що ефективність використання бентоніту як активатора спільно з оксидом цинку підвищується при більш низьких температурах вулканізації дієнового каучука.

Враховуючи відомий факт, що показники вільної сірки ($S_в$) в складі гум та умовне напруження при заданому подовженні (f_{300}) в

значній мірі корелюють зі щільністю вулканізаційних зшивок, встановлено екстремальні залежності рис. 4, які свідчать про синергізм дослідженої системи активаторів з максимумом при введені 1,25 мас.ч. бентоніту і 3,75 мас.ч. оксиду цинку та при рівномасовому вмісті бентоніту та оксиду цинку – 2,5 мас.ч. на 100,0 мас.ч. каучуку. Спостерігається також кореляція $S_в$ та f_{300} з раніше розглянутим реометричним показником ΔМ еластомерних композицій при 145°С (рис. 3, 4).



а

б

Рисунок 3. Вплив співвідношення бентоніту та оксиду цинку на відносний ступінь зшивання ΔМ (а) та швидкість вулканізації $V_С$ (б) СКМС-30 АРК при різних температурах.

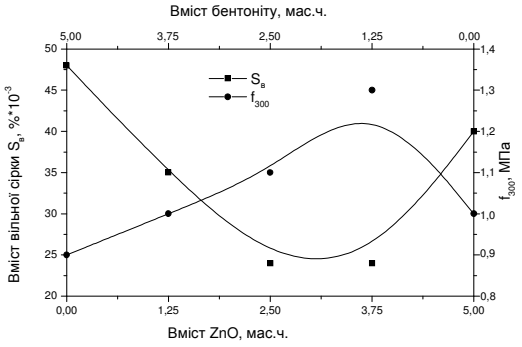


Рисунок 4. Вплив співвідношення бентоніту та оксиду цинку на вміст вільної сірки ($S_в$) та умовне напруження при 300% подовженні (f_{300}) гум з СКМС-30 АРК.

За фізико-механічними показниками гуми з дослідною системою активаторів за нормальних умов випробувань володіли близькими значеннями до рівня показників контрольної гуми з 5,0 мас.ч. оксиду цинку до концентрації бентоніту 2,5 мас.ч. Подальше підвищення вмісту бентоніту в системі активаторів приводить до зростання рівня показника відносного подовження при розриві, зменшення рівня твердості та еластичності гум. Бентоніт як індивідуальний активатор, так і спільно з оксидом цинку не погіршує температуростійкість вулканізатів на основі СКМС-30 АРК і позитивно впливає на їх стійкість до теплового старіння.

Таким чином, особливістю дії бентоніту в порівнянні з оксидом цинку є більш висока його активність на різних стадіях процесу вулканізації. З погляду сучасної хімічної теорії сірчаної вулканізації [8, с.177 – 192], вірогідно, це є по-перше, результатом активної хемосорбції на поверхні бентоніту прискорювача, стеаринової кислоти та сірки з утворенням термолабільного сульфуруючого комплексу і початкових полісульфідних зшивок, по-друге, повільної реакції дозрівання вулканізаційних зшивок з покращенням фізико-механічних показників гум в процесах поствулканізації або експлуатації. За результатами досліджень синергічної за дією бінарної системи активаторів «бентоніт – оксид цинку» показана можливість дворазового скорочення вмісту традиційного активатора.

1. Свойства резиновых смесей и резин: оценка, регулирование, стабилизация. Научное издание / В.И. Овчаров, М.В. Бурмистр, А.Г. Смирнов и др. – М.: Изд. дом «САНТ-ТМ», 2001. – 400 с.
2. Бурмістр М. В. Використання шаруватих силікатів та нанокомпозитів на їх основі в еластомерних композиціях брекерного типу / М. В. Бурмістр, В. І. Овчаров, К. М. Сухий, В. В. Шилов, Л. О. Соколова // Вопр. химии и хим. технологии. – 2005. – № 6. – С. 129-132.
3. Бурмистр М. В. Применение бентонита и нанокомпозитов на его основе в эластомерных композициях / М. В. Бурмистр, К. М. Сухой, В. И. Овчаров, Л. А. Соколова, И. В. Сухая // Тез. докладов XI Всерос. научно-практ. конф.– Москва, 2005. - С. 90-92.
4. Овчаров В. И. Изучение свойств органо-неорганических нанокомпозитов на основе модифицированного бентонита и диеновых каучуков / В. И. Овчаров, Л. А. Соколова, М. В. Бурмистр, К. М. Сухой, Ю. Ю. Петрик // Тез. докладов VI Укр. Междунар. научно-техн. конф.– Днепропетровск, 2006. – С. 69.
5. Овчаров В. І. Про можливість використання бентоніту як наповнювача еластомерних композицій / В. І. Овчаров, Л. О. Соколова, О. В. Охтіна, І. В. Суха // Вопр. химии и хим. технологии. – 2005. – № 2. – С. 135-138.
6. Соколова Л. О. Дослідження бентоніту як наповнювача гум / Л.О. Соколова, В. І. Овчаров, О. В. Охтіна, І. В. Суха // Тез. доповідей II Міжнар. науково-техн. конф. студентів, аспірантів та молодих вчених.– Дніпропетровськ, 2005. – С. 174.
7. Пиотровский К.Б., Тарасова З.Н. Старение и стабилизация синтетических каучуков и вулканизатов. – М.: Химия, 1980. – 264 с.
8. Кузьминский А.С., Кавун С.М., Кирпичёв В.П. Физико-химические основы получения, переработки и применения эластомеров. – М.: Химия, 1976. – 368 с.

СИНТЕЗ І ЗАСТОСУВАННЯ ПРОДУКТІВ S-АМІДОАЛКІЛУВАННЯ ТІОЛІВ В ЯКОСТІ ІНГРЕДІЄНТІВ ЕЛАСТОМЕРНИХ КОМПОЗИЦІЙ

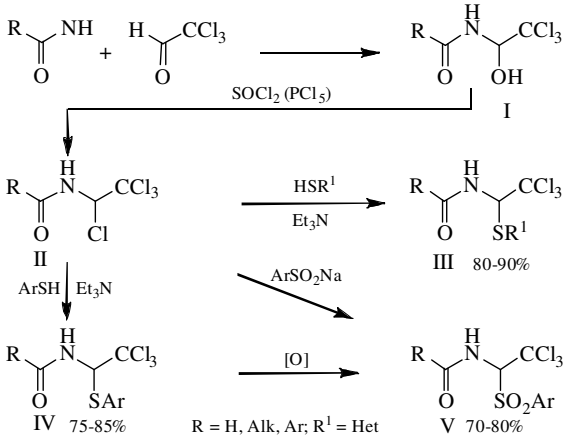
В.І. Овчаров, О.В. Охтіна, В.В. Кисельов, П.В. Задорожній

ДВНЗ "Український державний хіміко-технологічний університет"
пр. Гагаріна, 8, 49005, Дніпропетровськ, Україна
ohtina@list.ru

На основі легкодоступних продуктів S-амідоалкілування ароматичних та гетероциклічних тіолів N-(1,2,2,2-тетрахлоретил)амідами карбонових кислот одержані нові перспективні прискорювачі сірчаної вулканізації дієнових каучуків.

Для вдосконалення технологій гумового виробництва вельми важливою і актуальною задачею є цілеспрямований синтез сульфурвмісних органічних сполук, які мають певний заданий комплекс властивостей, для їх використання в якості інгредієнтів гумових сумішей.

Перспективним підходом для одержання нових прискорювачів вулканізації є використання реакцій S-α-амідоалкілювання сульфурвмісних сполук ациклічної і гетероциклічної природи з використанням в якості амідоалкілюючих реагентів легкодоступних N-(1,2,2,2-тетрахлоретил)амідів карбонових кислот (II) [1]:



Крім легкодоступності вихідних реагентів та використання типового обладнання для проведення хімічних перетворень, до переваг такого підходу слід віднести, як високі виходи кінцевих продуктів, так і можливість створення цілої низки реагентів з різною комбінацією певного амідного фрагменту та сульфурвмісного залишку, що дає змогу дослідити залежність "структура-активність" і спрогнозувати будову нових перспективних інгредієнтів гумових композицій.

Необхідні для подальших синтезів N-(1,2,2,2-тетрахлоретил)аміди карбонових кислот (II) отримували при дії пентахлориду фосфору або хлористого тіонілу на "хлоральацетаміди" (I) відомими способами, які узагальнені в монографії [1].

Перетворення (II)→(III) та (II)→(IV) проводили у звичайних умова, використовуючи у якості розчинника діоксан, бензол або тетрагідрофуран. Одержані сполуки (III) та (IV) цілком придатні для подальшого використання без додаткової очистки. Замість триетиламіну для цього перетворення можливе використання піридину. Для одержання сполук (V) можливе як пряме амідоалкілування (II)→(V) [2], так і окиснення сполук (IV).

Наприклад, серед досліджених сполук загальної формули (III) – 4-метил-N-(4-хлорфенілтіо)-2,2,2-трихлоретил}бензамід (сполука IVa), слід характеризувати як малоактивний прискорювач. В подальшому використання цієї сполуки можливе з деякими корегуваннями рецептур гумових сумішей, а саме, пропонується використовувати дослідний прискорювач у комбінації з більш активними, що буде мати позитивний вплив на швидкість вулканізації та фізико-механічні показники вулканізатів. Сполуку – [2,2,2-трихлор-1(дигідро-1,3-тіазол-2-ілтіо)етил]формамід (сполука IIIa) можливо віднести до прискорювачів середньої активності, що забезпечує процесу вулканізації значний індукційний період (більший ніж за наявності відомого прискорювача N,N'-дифенілгуанідину) [3]. Підвищення вдвічі концентрації сполуки (IIIa) супроводжується позитивними змінами кінетичних та фізико-механічних параметрів. Сполуку загальної формули V – 4-метил-N-{1-[(4-метилфеніл)сульфоніл]-2,2,2-трихлоретил}-бензамід слід віднести до ультраприскорювачів, що, вірогідно, дозволить вести також низькотемпературну сірчану вулканізацію полідієнів (див. рис.).

Таким чином, сполука IIIa може бути рекомендована для впровадження на підприємства з виробництва шин, а сполука V – на підприємства з виробництва гумово-технічних виробів. Ці дослідні прискорювачі пройшли позитивну апробацію у рецептурах промислового типу для протекторів шин. Важливо відзначити ще й стабілізаційний ефект на протекторні вулканізати від використання сполуки 4-метил-N-{1-[(4-метилфеніл)-сульфоніл]-2,2,2-трихлоретил}бензаміду, що потребує подальших досліджень цього ряду продуктів аналогічної будови на предмет підвищення опору гум тепловому старінню.

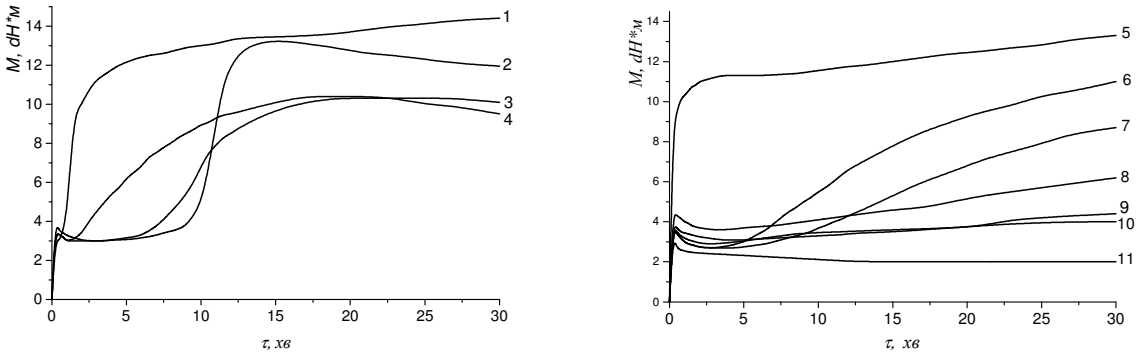


Рисунок. Кінетичні криві процесу сірчаної вулканізації модельних еластомерних композицій на основі ізопренового каучука марки СКІ-3 за температури 155°С з різними прискорювачами при їх еквімольному вмісті $2{,}5\cdot10^{-3}$ моль: 1 – ди-(2-бензтіазол)-дисульфід (марка Accelerator MBTS (альтакс)) + N, N'-дифенілгуанідин, 2 – N-циклогексіл-2-бензтіазолілсульфенамід (марка Сульфенамід Ц), 3 – ди-(2-бензтіазол)-дисульфід (марка Accelerator MBTS (альтакс)), 4 – дифенілгуанідин (марка ДФГ), 5 - продукт V, 6 – продукт IIIа (вміст $5{,}0\cdot10^{-3}$ моль), 7 – продукт IIIа, 8 – продукт IVа, 9 - продукт IIIв (містить бензоксазольний фрагмент), 10 – N-[1-гідрокси-2,2,2-трихлоретил]формамід, 11 – N-(1-метокси-2,2,2-трихлоретил)бензамід.

Цілком очевидно, що хімічна модифікація прискорювачів сірчаної вулканізації для досягнення їх внутрішньомолекулярного синергізму, як одного з напрямків науково-практичних досліджень, дозволяє розробити сполуки поліфункціональної дії в гумових сумішах та гумах, що будуть позбавлені недоліків їх традиційних аналогів для виробництва шин та гумово-технічних виробів.

1. Драч Б.С., Броварец В.С., Смолий О.Б. Синтезы азотсодержащих гетероциклических соединений на основе амидоалкилирующих агентов. – К.: Наук. думка, 1992. – 175 с.
2. Червоный В.А, Харченко А.В., Драч Б.С. Циклоконденсация N-(1-арилсульфонил-2,2-дихлорэтенил)амидов карбоновых кислот с аминами и гидросульфидом натрия // Укр. хим. журн. – 1991. – Т. 57, №4. – С.415-418.
3. Блох Г.А. Органические ускорители вулканизации и вулканизующие системы для эластомеров. – Л.: Химия, 1978. – 240с.

ВЛАСТИВОСТІ ЛЕНГМЮРІВСЬКИХ ПЛІВОК КОМПОЗИЦІЙ СТИРОМАЛЮ З ПОЛІАМІНОАРЕНАМИ НА МЕЖІ ВОДА - ПОВІТРЯ

І.Є. Опайнич, О.І. Аксіментьєва, Ю.Ю. Горбенко, У.І. Рій

Львівський національний університет імені Івана Франка
вул. Кирила і Мефодія, 6, м. Львів, 79005, Україна
opaypych@galca.ua

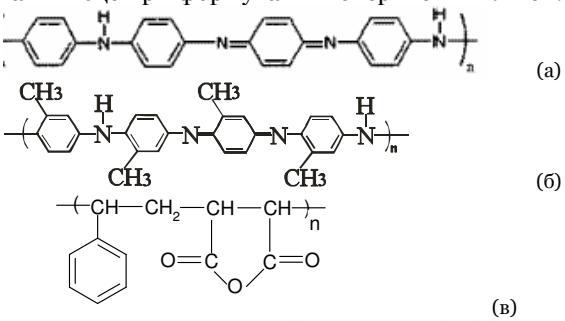
Досліджено поверхневий тиск ленгмюрівських плівок композицій бінарних систем поліанілін (ПАНі), та поліортотолуїдин (ПОТі) – кополімер стирену з малеїновим ангідридом (стиромаль). Мономолекулярні плівки Ленгмюра на водній поверхні отримано шляхом їх нанесення як із індивідуальних, так і змішаних розчинів полімерів у тетрагідрофурані. На основі ізотерм поверхневого тиску побудовано діаграми залежності площі мономерної ланки (S) від складу бінарної суміші при певних значеннях поверхневого тиску. Спостерігається як збільшення, так і зменшення S, порівняно із сумарними значеннями площ. А саме, за малого вмісту стиромалю у матриці ПАНі чи ПОТі відбувається зменшення S, тоді як при більших вмістах спостерігається збільшення S. Така поведінка моношарів може бути зумовлена конформаційними змінами, яких зазнають макромолекули у бінарних моношарах. Ймовірно, збільшення S пов'язане з несумісністю компонентів у системі, а його зменшення свідчить про їхню сумісність.

Розробка та удосконалення методів отримання наноматеріалів є ключовим завданням сьогодення. Формування плівок Ленгмюра можна віднести до нанотехнологій, оскільки цей метод відкриває можливість керування структурою матеріалів на рівні моношарів. Для цього важливим є вивчення міжмолекулярних взаємодій в умовах, коли віддаль між молекулами та їх взаємна орієнтація фіксовані. Саме такі умови досягаються у ленгмюрівських плівках, отриманих на поверхні води, які можуть бути моделями для вивчення фазових переходів у наносистемах.

Більшість досліджуваних полімерів складаються з молекул, що містять ланки, в яких чергуються полярні та неполярні групи. Такі дифільні сполуки є поверхнево-активними, а нанесення їх з розчинів на рідкі поверхні, зокрема, на водну поверхню, супроводжується розтіканням, в процесі якого розчинник випаровується та формується мономолекулярний шар. Для утворення моношару необхідно, щоб полярні групи, що містяться в макромолекулах, орієнтувалися в напрямі водного шару та фіксувалися в ньому. Розчинність таких молекул у водній фазі повинна бути незначною.

Вивчення мономолекулярних шарів полімерів на міжфазній поверхні дає змогу оцінити фазові переходи в полімерах, які можуть відбуватись при стисненні мономолекулярного шару. Одночасно з цим з'являється можливість визначити вплив будови мономерної ланки ланцюга, природи функціональних груп і гнучкості макромолекул на структуру мономолекулярного шару [1]. Ізотерми поверхневого тиску досить чутливі до змін хімічної структури і, таким чином, можуть бути застосовані для характеристики досліджуваних полімерів. Вивчення мономолекулярних плівок може бути використане для формування упорядкованих наноплівок полімерних сумішей чи композицій, зокрема, на основі бінарної системи електропровідного полімеру поліаніліну (ПАНі), або поліортотолуїдину (ПоТі) з непровідною полімерною матрицею кополімеру стирену з малеїновим ангідридом – стиромалю (Стм).

Електропровідні поліаміноарени, зокрема ПАНі і ПоТі, будова яких наведена на схемі 1, а, б, були отримані методом окисної полімеризації у вигляді емеральдинової основи [2]. Ці полімери чутливі до дії газів, pH середовища, що і використовується для конструювання оптичних вікон, клапанів, сенсорів [2, 3]. Дослідження мономолекулярних плівок сумішей електропровідних і діелектричних полімерів на межі фаз дає змогу оптимізувати умови отримання композиційних шарів на оптично – прозорих елементах електронних пристроїв, оцінити фазові переходи в полімерах, які можуть мати місце при формуванні поверхневих плівок.



(а)

(б)

(в)

Схема. Будова елементарної ланки поліаніліну (а), поліортотолуїдину (б) і стиромалю (в).

Стиромаль був синтезований традиційним методом радикальної кополімеризації еквімолярної суміші стирену і малеїнового ангідриду в розчині бензолу при нагріванні зі зворотнім холодильником. Як ініціатор був використаний пероксид бензоїлу. Вихід кополімеру становив 95%, молекулярна маса

60 тис. Будова елементарної ланки цього кополімеру наведена на схемі 1, в. Стиромаль характеризується регулярним чергуванням ланок стирену і малеїнового ангідриду, а також достатньо вузьким молекулярно-масовим розподілом внаслідок специфічного механізму кополімеризації, а саме - утворення комплексу з перенесенням заряду між стиреном і малеїновим ангідридом. Розчиняється в ацетоні, діоксані, тетрагідрофурані.

Для вимірювання поверхневого тиску мономолекулярних плівок використано вертикальну вагу, в основу роботи якої покладено принцип дії поверхневої ваги Ленгмюра [1]. Отримання мономолекулярних плівок на поверхні води проводили як із індивідуальних, так і змішаних розчинів полімерів у тетрагідрофурані. На рис. 1, 2 приведені ізотерми поверхневого тиску мономолекулярних плівок, отриманих з розчинів сумішей досліджуваних речовин різного співвідношення.

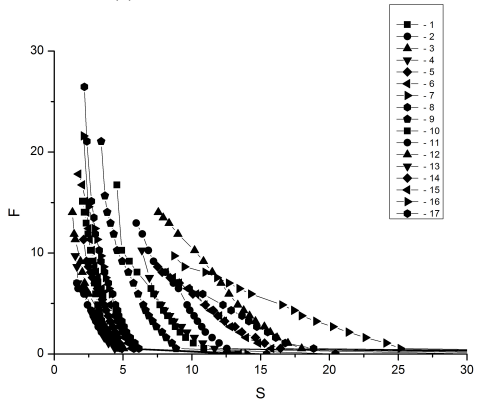


Рисунок 1. Ізотерми поверхневого тиску сумішей Стм - ПАНі різних співвідношень, нанесених з розчинів в тетрагідрофурані. Вміст стиромалю, %: 1–100, 2–99.9, 3–99.7, 4–99.5, 5–99.3, 6–98.9, 7–98.3, 8–96.9, 9–91.2, 10–77.5, 11–64.5, 12–53.5, 13–43.8, 14–35.3, 15–24.5, 16–9.5, 17–0 (100–ПАНі).

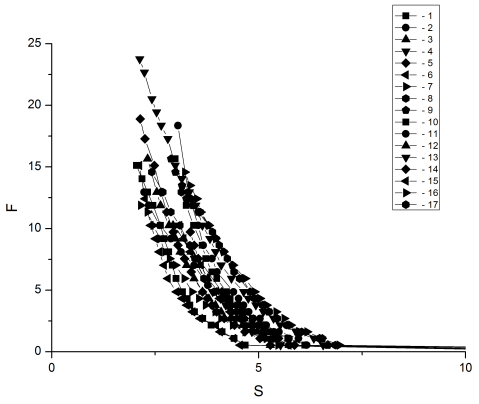


Рисунок 2. Ізотерми поверхневого тиску сумішей Стм - ПоТі різних співвідношень, нанесених з розчинів в тетрагідрофурані. Вміст стиромалю, %: 1–100, 2–99.6, 3–98.9, 4–98.1, 5–97.4, 6–96.1, 7–94.0, 8–89.2, 9–73.5, 10–47.8, 11–32.8, 12–23.5, 13–17.2, 14–12.7, 15–7.9, 16–2.7, 17–0 (100–ПоТі).

Як показано на рисунках, характер ізотерм поверхневого тиску в значній мірі залежить від співвідношення полімерів у розчині.

Дослідження поверхневих властивостей мономолекулярних шарів сумішей полімерів становить особливу цікавість. По-перше, в цьому випадку можливі зміни в структурі мономолекулярних шарів, обумовлені взаємним впливом компонентів на упаковку макромолекул. По-друге, в більшості випадків при змішуванні розчинів різних полімерів в однаковому розчиннику система з часом розшаровується. Це явище називають несумісністю. Несумісність, як і сумісність полімерів, як правило, впливає на структурно-механічні, електричні, оптичні властивості моношарових плівок.

На основі ізотерм поверхневого тиску побудовано діаграми залежності площі мономерної ланки (S) від складу бінарної суміші при певних значеннях поверхневого тиску (F), наведені на рис.3 і 4.

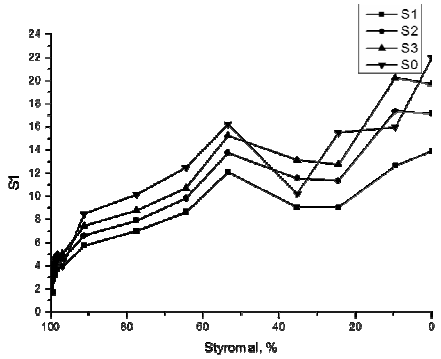


Рисунок 3. Діаграми узагальнених площ мономерної ланки при різному поверхневому тиску F від складу суміші полімерів для системи Стм–ПАНі. Розчинник - тетрагідрофуран; 1– F=7.02 мН/м, 2– F=4.32 мН/м, 3– F=2.7 мН/м, 4– F=0 мН/м.

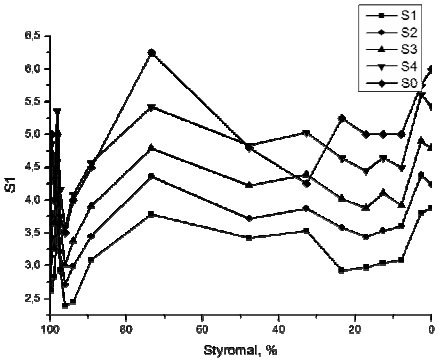


Рисунок 4. Діаграми узагальнених площ пономерної ланки при різному поверхневому тиску F від складу суміші полімерів для системи Стм –ПоТі. Розчинник тетрагідрофуран; 1– F= 10.26 мН/м, 2– F=7.02 мН/м, 3– F= 4.86 мН/м, 4– F=2.7 мН/м, 5– F=0 мН/м.

При цьому спостерігається як збільшення, так і зменшення S порівняно із сумарними значеннями площ. А саме, за малого вмісту Стм

в матриці ПАНі чи ПоТі відбувається зменшення S, тоді як при більших вмістах спостерігається збільшення S. Така поведінка моношарів може бути зумовлена конформаційними змінами, яких зазнають макромолекули у бінарних моношарах. Ймовірно, збільшення S пов'язане з несумісністю компонентів у системі, а його зменшення свідчить про їхню сумісність, як спостерігалось нами для матриць поліметилметакрилату [4].

Результати, отримані при дослідженні мономолекулярних плівок поліаміноаренів, можуть бути використані при формуванні упорядкованих полімерних плівок нанометрової товщини на поверхнях різної природи, зокрема, як на поверхні рідини, так і на поверхні твердих тіл за технологією Ленгмюра-Блоджетт.

Подяка. Автори висловлюють подяку доценту кафедри фізичної та колоїдної хімії ЛНУ ім. Івана Франка Дутці Володимиру Степановичу за зразки стиромалю і участь в обговоренні результатів.

1. Opaynych I., Ukrainets A., Aksimentyeva O. Langmuir Films of Poly (o-toluidine) at the Water-Air Interface // Adsorption Sci. and Tech. 2007. Vol. 25, №1. P. 15–21.
2. Konopelnik O.I., Aksimentyeva O.I., Tsizh B.R., Chokhan M.I. Physical and Technological Properties of the Sensor Materials Based on Conjugated Polyaminoarenes // Physics and Chemistry of the Solid State, 2007. Т. 8, № 4.- С. 786-790.
3. Аксіментьєва О.І., Конопельник О.І., Ціж Б.Р., Чохань М.І., Євчук О.М. Гнучкі елементи оптичних сенсорів на основі спряжених полімерних систем // Сенсорна електроніка та мікросистемні технології, 2011. Т.2(8). № 2. С. 34 – 39.
4. Опайнич І., Аксіментьєва О., Українець А., Кузьмич Т. Дослідження поверхневих плівок полімерних композицій на основі поліметилметакрилату та поліаніліну на межі вода-повітря // Вісник Львів.ун-ту, сер. хім. 2012 Вип.53. С. 321 – 325.

ВПЛИВ РІЗНИХ ФАКТОРІВ НА ПРОЦЕС ФОТОДЕСТРУКЦІЇ МЕТИЛОРАНЖУ В ПРИСУТНОСТІ TiO_2 ТА ПОХІДНИХ β-ЦИКЛОДЕКСТРИНУ

О.А. Опанасенко, С.В. Рябов, С.І. Сінельніков, Г.Є. Глієва

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
Харківське шосе, 48, 02160, Київ, Україна
lena_opanasenko@mail.ru

На сьогодні однією з актуальних проблем є погіршення екологічного стану навколишнього середовища, за рахунок постійного надходження великої кількості органічних забруднювачів у повітря та стічні води [1, 2]. Зараз відомо багато методів очищення води і повітря, але, нажаль, вони не забезпечують оптимальних параметрів видалення більшості сучасних органічних забруднювачів з довкілля.

Актуальною стає розробка нових екологічно безпечних методів знешкодження та утилізації синтетичних органічних речовин. Наразі очисні системи здебільшого використовують гетерогенні фотокаталізатори-напівпровідники, створені на основі діоксиду титану (TiO_2). Широке застосування даного фотокаталізатора пов'язано з його значною фотокаталітичною активністю, високою хімічною стабільністю, відсутністю токсичності та низькою вартістю. Однак фотокаталіз із використанням TiO_2 має низку суттєвих недоліків. Тому підвищення фотокаталітичної активності каталізаторів на основі діоксиду титану є важливим завданням сьогодення [3, 4].

Перспективним напрямом підвищення фотоактивності каталізатора є використання систем, що містять TiO_2 та циклодекстрини [5, 6], що дає змогу пришвидчити фотодеструкцію органічних сполук за рахунок збільшення їх адсорбції на поверхні TiO_2.

Нами була досліджена фотокаталітична деградація метилоранжу (МО) у присутності TiO_2 та β-циклодекстрину (β-ЦД) і його функціоналізованих похідних. Спочатку ми вивчали швидкість фотодеградації МО без додавання β-ЦД та його похідних, при цьому практично повне знебарвлення барвника відбувалося через 4 години.

Як похідні β-ЦД використовувались Метил-β-ЦД, β-ЦД-$(Ак)_7$, β-ЦД$(Ак)_8$, β-ЦД$(МА)_5$, β-ЦД$(МА)_8$ та ГП-β-ЦД, які містять різні функціональні групи.

Отримані результати досліджень свідчать про те, що фотодеградації МО сприяють такі похідні: β-ЦД-$(Ак)_7$, β-ЦД$(Ак)_8$, β-ЦД$(МА)_5$ та β-ЦД$(МА)_8$. Швидкість фотодеградації барвника в присутності цих добавок збільшується, порівняно з іншими в 1,5-2 рази (рис. 1).

Також досліджувався ряд факторів, що впливає на фотодеградацію МО, а саме значення pH середовища, концентрація та поверхнево-активні властивості похідних β-ЦД.

Значення pH середовища, де проходить процес фотодеградації барвника

Різні за хімічною природою кислоти, при однаковому значенні pH середовища по-різному впливають на перебіг процесу фотодеструкції МО. Як показано на рис. 2, найкраще сприяють даному процесу винна кислота, ПССК (полістиролсульфокислота) та HCl.

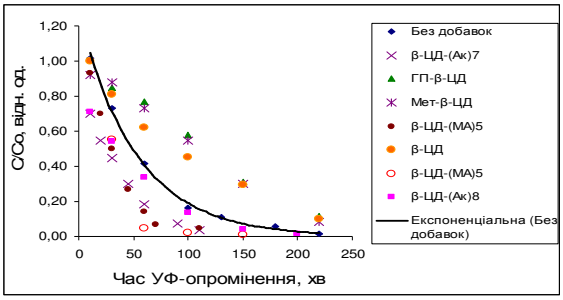


Рисунок 1. Вплив похідних β-ЦД на фотодеградацію МО.

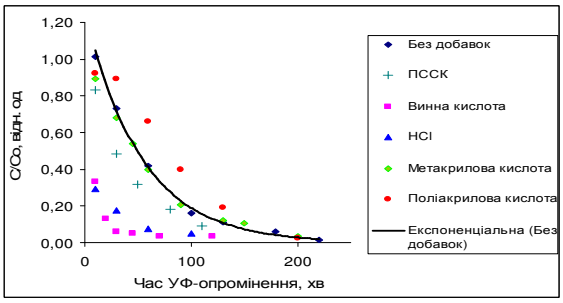


Рисунок 2. Фотодеградація МО в присутності TiO_2 та похідних β-ЦД в кислому середовищі (pH = 3 – 3,3).

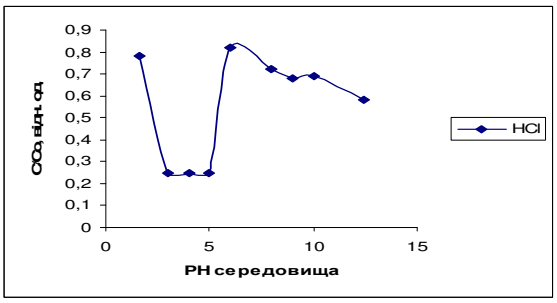


Рисунок 3. Вплив pH середовища на фотодеградацію МО.

Проведене дослідження по визначенню оптимального значення pH середовища, при якому швидкість фотодеградації була б

найбільшою, показало, що найкращий інтервал значень pH знаходиться у межах 3-5 (рис. 3).

Концентрація похідних β-ЦД

Дослідження впливу різних концентрацій β-ЦД та його похідних проводилось на вихідному β-ЦД, β-ЦД(Ак)$_7$, β-ЦД(МА)$_8$. Отримані результати свідчать про те, що прямої залежності між швидкістю фотодеградції МО та концетрацією добавок не має. Однак, слід зазначити, що починаючи зі значення концентрації 4*9,18*10^{-4} моль/л, для кожної з досліджуваних речовин, швидкість фотодеструкції барвника майже не змінюється (рис. 4).

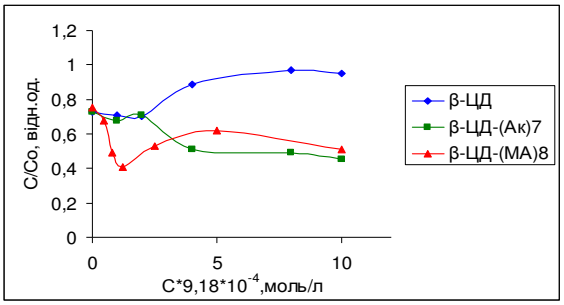


Рисунок 4. Вплив конценрацій похідних β-ЦД на фотодеградацію МО.

Поверхнево-активні властивості β-ЦД похідних

Поверхнево-активні властивості β-ЦД похідних визначали методом Вильгельмі. Спостерігалась кореляція між величинами поверхнової концентрації абсорбтива (Г) та швидкістю фотодеградації (С/Со), яка відображена графічно на рис. 5. Як видно з графіку, між даними параметрами існує прямопропорційна залежність - тобто зі збільшенням значення Г, зменшується концентрація МО, а отже збільшується швидкість його фотодеградації.

Розглянуті вище результати досліджень показали, що використання TiO_2 з одночасним введенням β-ЦД та його похідних в середовище, де проходить фотодеградація метилоранжу, значно підвищує інтенсивність його фотодеградації. Такі похідні як, β-ЦД-(Ак)$_7$, β-ЦД(Ак)$_8$, β-ЦД(МА)$_5$ та β-ЦД(МА)$_8$, підвищують швидкість фотодеструкції барвника в 1,5-2 рази.

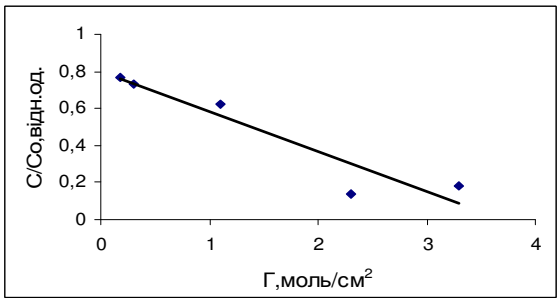


Рисунок 5. Графік залежності Г від С/Со.

Досліджені фактори, що впливають на перебіг процесу фотодеструкції МО: значення pH середовища, концентрація та поверхнево-активні характеристики похідних β-ЦД. Оптимальними значеннями pH середовища для ефективної фотодеструкції цього барвника є 3-5. Встановлена пряма залежність між величинами поверхневої концентрації адсорбтива та швидкості фотодеградації метилоранжу.

1. *Gogate P.R., Pandit A.B.* // J. Adv. Environ. Res. – 2004. – Vol. 8. – P. 501–551.
2. US EPA, National Emission Standards for Hazardous Air Pollutants, 40 CFR, part 63, 2006.
3. *Федотова М.П.* Высокодисперсные бикомпонентные фотокатализаторы на основе диоксида титана: автореф. дис. на соискание уч. степени канд. хим. наук : спец. 02.00.04 «Физическая химия» / М. П. Федотова. – Томск, 2009. – 22 с.
4. *Wang Guanghui, Purong Qi, Xiaofei Xue et al.* // J. Science Direct. – 2007.– Vol. 67.– P. 762 – 769.
5. *Guanghui Wang, Feng Wu, Xu Zhang et al.* // J. of Hazardous Materials. – 2006.– Vol. 133.– P. 85 – 91.
6. *Gaya U.I., Abdullah A.H.* // J. of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews. – 2008.– Vol. 9. – P. 1 – 12.

КОМПОЗИТИ ОКСИДІВ 3d ЕЛЕМЕНТІВ НА ОСНОВІ ЕЛЕКТРОПРОВІДНИХ ПОЛІМЕРІВ

Б.Б. Остапович, Я.С. Ковалишин

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

Досліджено вплив умов синтезу на будову і електрохімічні властивості металооксидних композитів MnO_2, TiO_2, V_2O_5 з поліпіролом (PPy) або з поліаніліном (PAn). Властивості одержаних композитів вивчали з допомогою ІЧ спектроскопії, циклічної вольтамперометрії, кондуктометрії, рентгенівської спектроскопії.

Одержання полімерних органічно-неорганічних нанокомпозитів пов'язано з проблемою рівномірного розподілу інградієнтів, що забезпечує однорідність властивостей синтезованого матеріалу. Дана робота присвячена вивченню впливу умов синтезу на будову і електрохімічні властивості металооксидних композитів MnO_2, TiO_2, V_2O_5 з поліпіролом (PPy) або поліаніліном (PAn) при застосуванні способів одержання, які передбачають гомогенне диспергування неорганічного компонента у полімерній матриці: золь-гель методу, інтеркаляції полімерів у шаруваті структури наповнювача, поєднання процесів полімеризації π-спряжених мономерів та одночасного формування нанорозмірних частинок твердої фази[1].

Нами досліджено нанокомпозит поліанілін-TiO_2,одержаний в дві стадії (золь-гель метод та електрохімічна полімеризація An в середовищі гелю). При гідролізі тетраоксибутилату титану одержали золь TiO_2, середній діаметр частинок якого виміряний методом світлорозсіювання з допомогою лабораторного фотометра ЛМФ-72 М складав 70 нм.

$$Ti(OC_4H_9)_4 + 2H_2O \rightarrow TiO_2 + 4C_4H_9OH$$

Золь переводили у гель методом вакуумної дистиляції, довівши вміст частинок оксиду титану в дисперсній системі до 66,7 г/л. Електрохімічний синтез композиту поліанілін-TiO_2 на платиновому електроді проводили в потенціодинамічному режимі з водного розчину 0,1 М An і 1 М камфорсульфонової кислоти (КСК) в присутності частинок TiO_2 (2,5 г/л, ультразвукове експонування) при перемішуванні в трьохелектродній комірці (Е =0 – 1,2 В, швидкість розгортки потенціалу 50 мВ/с). Наявність у реакційному середовищі високодисперсних частинок TiO_2 приводить до зсуву потенціалів окиснення-відновлення, які відбуваються при синтезі поліаніліну, спостерігається деяке збільшення струмів окиснення-відновлення в присутності TiO_2. Очевидно, це пов'язано з явищем сумісного осадження частинок TiO_2 і PAn на поверхні електроду, що призводить до утворення впорядкованої структури PAn та покращення процесів переносу електрона у композиті. Відмічено поліпшення адгезії композиту до поверхні електрода в порівнянні з PAn. Досліджено електроактивність одержаних PAn та композиту поліанілін-TiO_2 (рис. 1).

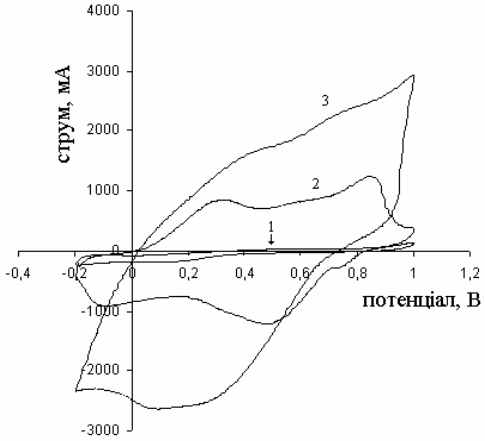


Рисунок 1. Циклічні вольтамперограми Pt електрода в 1 М камфорсульфоновій кислоті: *1* – суспензія TiO_2 (2,5 г/л); *2* – PAn; *3* – композит поліанілін-TiO_2. Швидкість розгортки потенціалу 50 мВ/с.

На рисунку простежуються дві основні редокс пари піків при 0,3 і 0,8 В для поліанілінової плівки і при 0,4 і 0,75 В – для композиту поліанілін-TiO_2. Перший пік на циклічній вольтамперограмі композитної плівки поліанілін-TiO_2 відноситься до поверхневого переносу електрона при 0,4 В, який має майже ідентичні до характеристики поліаніліну і є незначно зміщений в анодну область у порівнянні з піком вольтамперограми поліаніліну, що може свідчити про те, що інкорпорація оксиду титану у полімерну матрицю не зменшує провідність поліаніліну.

Композит поліанілін - TiO_2 синтезовано при окиснювальній поліконденсації аніліну під дією пероксидисульфату амонію в середовищі гелю, одержаного при гідролізі $Ti(OC_4H_9)_4$, напруга розімкнутого кола досліджуваних літієвих ХДС із композитним катодом 2,8 - 3,0 В, середня напруга розряду 0,65 - 1,27 В, спостерігається зростання енергії розряду та розрядної ємкості ХДС, швидкість розряду для композиту є меншою, ніж для катодного матеріалу, виготовленого із поліаніліну.

Нанокомпозит поліпірол-MnO_2 одержували при взаємодії піролу з розчином $KMnO_4$ в присутності КСК; процес окиснювальної поліконденсації піролу при цьому супроводжується одночасним формуванням нанорозмірних частинок осаду MnO_2. Композити MnO_2-PPy викликають увагу дослідників як перспективні матеріали для електродів суперконденсаторів, проявляючи значне покращення питомої ємності композиту порівняно з його складовими. Властивості такого композиту (σ = 0,16·10^{-6} См/см) порівнювали із поліпіролом, синтезованим без MnO_2 в присутності КСК (оксидант $FeCl_3$) (σ = 2,80·10^{-6} См/см).

Невисока електропровідність зразка MnO_2 –PPy /КСК/, очевидно, обумовлена невеликим ступенем легування PPy з допомогою КСК, оскільки наночастинки MnO_2, одержані в ході синтезу, можуть блокувати частину активних центрів в мономерних ланках полімеру, перешкоджаючи легуванню поліпіролу з допомогою сульфонової кислоти.

ІЧ–спектроскопічні дослідження композиту MnO_2–PPy поряд з смугами поглинання поліпіролу при 3460 см$^{-1}$, 1530 см$^{-1}$, 1540 см$^{-1}$, 1160 см$^{-1}$ (валентні коливання груп N-H, симетричні валентні коливання C–C у циклі піролу, валентні коливання груп C-N, та скелетні коливання C–C відповідно), виявляють широку смугу поглинання в області 500 – 800 см$^{-1}$, яку відносять до коливань Mn-O, що свідчить про втілення MnO_2 в полімерну матрицю поліпіролу.

Процеси інтеркаляції полімеру в шарувату структуру неорганічного наповнювача досліджували при синтезі композиту ксерогельV_2O_5 – поліанілін. Проведено синтез золю оксиду ванадію (V), зневодненням золю одержано гідрогель $V_2O_5{\cdot}nH_2O$, а гібридний V_2O_5-поліаніліновий композит (мольне вихідне співвідношення $V_2O_5{\bullet}nH_2O$/Ан змінювали в інтервалі від 10 до 1) одержується шляхом окиснення аніліну з допомогою V^{+5}, який входять до складу неорганічної просторової гратки ксерогелю. Золь-гелевий метод синтезу ксерогелю $V_2O_5 \times nH_2O$ ґрунтувався на взаємодії метаванадату амонію з хлоридною кислотою:

$$2NH_4VO_3 + 2HCl + = V_2O_5 \times H_2O + 2NH_4Cl$$

Числове значення ξ– потенціалу за результатами електрофорезу, при якому спостерігали переміщення забарвленої межі золю до позитивно зарядженого електрода, що свідчить про від'ємний заряд частинок, які входять до складу міцели, становить 90,3 мВ. Будову утворених міцел золю $V_2O_5 \times nH_2O$ можна описати таким чином:

$$\{m[V_2O_5]n\ VO^{3-}\ (n\text{-}x)H^+\}^{x-}\ xH^+ \text{ [2].}$$

При аналізі рентгенівських дифрактограм (рис.2) зразків композитів із різним співвідношенням ($V_2O_5{\bullet}nH_2O$/ An) спостерігається зсув положення малокутового рефлексу (001) в сторону менших значень 2Θ (град.), що свідчить про збільшення d_{001} із 11,57 Å в ксерогелі до 14,0 Å в композиті $[(PAn)_x{\times}(V_2O_5)_y{\times}nH_2O]$, яке, очевидно, є наслідком витіснення молекул води (2,8 Å) із міжшарового простору ксерогелю і втілення шару поліаніліну (≈5,3 Å) у шарувату структуру неорганічної матриці.

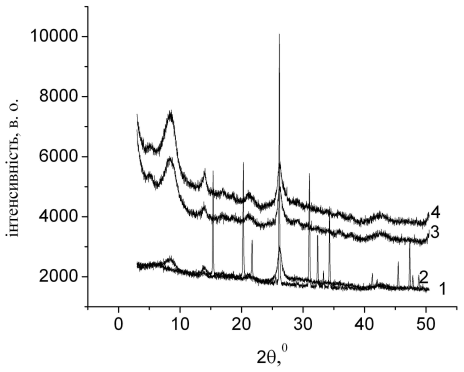


Рисунок 2. Рентгенограми композитів і компонентів: *1* - ванадій (V) оксид; *2* - ксерогель $V_2O_5{\bullet}nH_2O$; *3* - ($V_2O_5{\bullet}nH_2O$/ An) = 1:0,5; *4*- ($V_2O_5{\bullet}nH_2O$/ An) = 1 : 1.

Досліджено вплив складу одержаних композитів на їхні електрохімічні характеристики при використанні їх як катодних матеріалів у макетах літієвих ХДС, питома ємність і питома енергія ХДС знаходились в межах 418-242 А·год/кг та 550-339 Вт·год/кг, провідність одержаного композиту $(C_6H_4NH)_{0,70}{\cdot}V_2O_5{\cdot}{\times}1{,}1H_2O$ складала 2,42×10^{-3} См/см, що перевищує провідність вихідного ксерогелю (> 10^{-5} См/см) [3]. Зроблена спроба одностадійного синтезу композиту V_2O_5-PAn при взаємодії аніліну з продуктами реакції $NaVO_3$ і H_2O_2. Літієве ХДС з таким композитним катодним матеріалом характеризується напругою розімкнутого кола 2,93 В, питомою ємністю 85 А×год/кг, питома енергія складала 122 Вт×год/кг.

Методом ІЧ- спектроскопії в досліджуваних композитах показана наявність міжфазної взаємодії на межі полімерна матриця – оксид 3d-елемента, що проявляється у зміщенні смуг поглинання характеристичних частот коливань функціональних груп електропровідного полімеру та груп (Me -O) наповнювача у довгохвильову область спектра.

1. Помогайло А.Д. Гибридные полимер-неорганические композиты / А.Д. Помогайло // Успехи химии. – 2000. – Т. 69. № 1. – С. 61 - 89.
2. Kutsenko A. Physicochemical and nonlinear-optical properties of V2O5 quantum dots and quantum rods in PVA / A. Kutsenko, S. Maloletov, S. Kuchmii, V. Volkov // Ukr. J. Phys. – 2004. – Vol.49. – P.34-41.
3. Ковальчук Є.П. Хімічні джерела струму із гібридними катодами на основі поліанілінів і ксерогелю $V_2O_5{\cdot}nH_2O$ / Є.П.Ковальчук, Б.Б Остапович., М.В Селедець, З.Л.Турик // Укр. хім. журн. - 2005. - № 3. - С. 52 – 56.

ТЕРМОСТАБІЛЬНІСТЬ ЕПОКСИДНО-СИЛОКСАНОВИХ НАНОКОМПОЗИТІВ, ОТРИМАНИХ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ

П.М. Павлій, К.А. Волянюк, С.В. Жильцова, В.М. Михальчук

Донецький національний університет
вул. Університетська, 24, 83001, Донецьк, Україна
philpavlii@gmail.com

Одержано гомогенні нанокомпозити на основі триепоксиду 1,1-диметилол-3-циклогексену, отверднені ізо-метилтетрагідрофталевим ангідридом, з використанням золь-гель методу для синтезу полісилоксанових частинок. Термостабільність отриманих систем істотно залежить від вмісту наповнювача, умов гідролізу і часу визрівання золів. Встановлено, що композити з тридобовою витримкою золів і вмістом SiO_2 1,5 мас.% окиснюються повільніше порівняно з немодифікованим епоксидним полімером.

Для поліпшення механічних і термічних властивостей полімерних матеріалів до їхнього складу часто вводять неорганічні наповнювачі, зокрема, утворені *in situ*. В таких системах неорганічні частинки мають нанометрові розміри, що обумовлює оптичну прозорість композитів, а комбінування властивостей неорганічної й органічної фаз дозволяє одержати матеріали з високою термічною стабільністю, адгезійною міцністю, стійкістю до стирання й шкрябання, стійкістю до дії агресивних середовищ.

Одними з широко використовуваних органо-неорганічних композитних матеріалів є епоксидно-силоксанові системи. Зазвичай частинки кремнезему використовують для армування епоксидної матриці, з метою зменшення усадочної деформації при твердненні й коефіцієнту термічного розширення, поліпшення теплопровідності й механічних властивостей. В якості твердників органічної складової таких систем використовують третинні аміни, поліаміни, дикарбонові кислоти та їх ангідриди, трифторид бору тощо.

Оптимальним методом синтезу органо-неогранічних нанокомпозитів є класична золь-гель технологія, при якій відбувається одночасне формування неорганічної й органічної взаємопроникних сіток. Застосування золь-гель методу дозволяє в широких межах варіювати властивості отриманих композитів, оскільки зміна умов синтезу, зокрема, температури, розчинника, типу алкоксисиланових прекурсорів, порядку введення компонентів тощо, може приводити до суттєвої зміни структури. Метою даної роботи було одержання епоксидно-силоксанових композицій, що тверднуть під дією *ізо*-метилтетрагідрофталевого ангідриду (*ізо*-МТГФА), а також визначення впливу часу визрівання золів на властивості утворених композитів.

Основними компонентами для формування золів були тетраетоксисилан (ТЕОС) та 3-гліцидоксипропілтриетоксисилан (ЕС-1). За основу органічної матриці композитів обрано циклоаліфатичний триепоксид на основі 1,1-диметилол-3-циклогексену (марки УП-650Т). Для твердднення епоксидної складової використовували *ізо*-метилтетрагідрофталевий ангідрид (марки EPIKURE 3601, фірма HEXION). Прискорення процесу твердднення відбувалося в присутності третинного аміну 2,4,6-трис-(N,N-диметиламінометил)фенолу (марки УП 606/2, виробництва УкрДержНДІ Пластмас).

Немодифіковані полімерні зразки отримували змішуванням епоксидного олігомеру зі стехіометричною кількістю *ізо*-МТГФА та амінним прискорювачем. Кількість прискорювача становила 0,3 мас% відносно сумарної кількості епоксидної смоли та ангідриду. Твердднення проводили за наступним режимом: 120°С (1 год.) + 160°С (2 год.) + 180°С (2 год.).

Композити формували на основі золю полісилоксанових частинок (ПСЧ), епоксидної смоли, ангідридного твердника і каталізатора твердднення. ПСЧ одержували *in situ* золь-гель методом на основі ТЕОС. Для підвищення сумісності органічної й силоксанової складових компонентів системи до неї вводили компатибілізатор 3-гліцидоксипропіл-триетоксисилан – в його структурі присутні як епоксидна група, так і етоксисиланові. Молярне співвідношення ТЕОС:ЕС-1 становило 2:1. Як спільний розчинник для суміщення епоксидної матриці з компонентами золю обрано ацетон (об'ємне співвідношення розчинник :етоксисилани = 35:65), який сприяє швидкій гомогенізації золів зі смолою. Як каталізатор гідролізу використано 0,1 н. водний розчин HNO_3, який додавали в кількості, необхідній для забезпечення напівстехіметричного мольного співвідношення етоксисилани : вода. Вміст ПСЧ у композитах становив 1,5; 3 і 6 мас%. Кількість SiO_2 визначали розрахунковим методом, виходячи з кількості введених у систему етоксисиланів.

Перша стадія синтезу, яка включає гідроліз етоксисиланів і початок конденсаційних

процесів, тривала 1, 3 або 7 діб. Потім проводилося вакуумування протягом наступних 24 годин (вакуум 0,1 МПа) для видалення летких компонентів системи: етанолу як бічного продукту гідролізу етоксисиланів, а також розчинника й можливих залишків води. В цей час відбувалося подальше визрівання золів ПСЧ. Обидві стадії проводилися за температури 20±2°С.

Завершальна стадія синтезу епоксидно-силоксанових композитів полягала в остаточному формуванні силоксанової складової при проведенні ангідридного твердднення епоксидної матриці. Твердник і прискорювач вводилися в реакційну суміш послідовно при ретельному перемішуванні.

Зразки для проведення експериментальних випробувань готували у вигляді тонких плівок товщиною 0,20±0,01 мм та циліндричних блоків діаметром і висотою ~10 мм. Плівкові зразки готували, поміщуючи композиції між скляними пластинами з антиадгезійним покриттям. Регулювання товщини забезпечувала наявність між пластинами поліамідної волосіні діаметром 0,2 мм. Блокові зразки композитів одержували у сталевих формах, вкритих плівкою ізобутиленового каучуку.

Гідроліз етоксисиланових груп прекурсорів відбувався з використанням стехіометричної та напівстехіометричної кількості водного розчину азотної кислоти, що забезпечувало pH середовища відповідно 1 і 2. Встановлено, що зі зростанням часу визрівання золів від 1 до 7 діб при вмісті полісилоксанових частинок 1,5 мас% значення температури склування збільшуються (Таблиця).

Таблиця

Вплив умов формування золів на термомеханічні властивості епоксидно-силоксанових композитів при вмісті SiO_2 1,5 мас%

Співвідношення етоксисилани : вода	pH	T_c, °C		
		1 доба	3 доби	7 діб
1:2	2	181	176	186
1:4	1	182	184	185
T_c немодифікованого полімеру 191°C				

Аналіз одержаних результатів свідчить про те, що збільшення часу визрівання золів незалежно від співвідношення етоксисиланів і води, а також pH середовища за даних умов приводить до збільшення температури склування плівкових зразків композитів. Це може бути пов'язано з додатковим структуроутворенням за рахунок полісилоксанових частинок в середині органічної матриці і, як наслідок, зі збільшенням ефективної густини зшивання.

Для визначення впливу концентрації полісилоксанових частинок на термомеханічні властивості композитів були одержані зразки з тридобовою витримкою золів і різною кількістю гідролізної води. Значення pH в обох випадках становило 2. Аналіз термомеханічних кривих показав, що температура склування зменшується з підвищенням вмісту силоксанової складової у системі (Рис. 1).

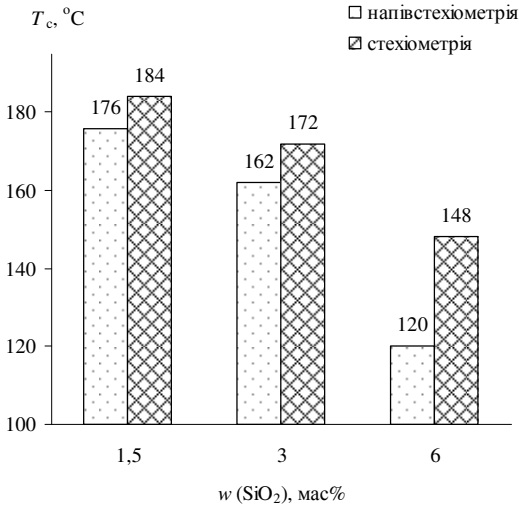


Рисунок 1. Вплив концентрації полісилоксанових частинок на температуру склування композитів при використанні напівстехіометричної і стехіометричної кількості води для гідролізу етоксисиланів (час визрівання золів 3 доби, T_c немодифікованого полімеру 191°C).

З метою визначення впливу часу визрівання золів на термостабільність утворюваних композиційних матеріалів проведено високотемпературне окиснення плівкових зразків молекулярним киснем. Встановлено, що композити з тридобовою витримкою золів і вмістом полісилоксанових частинок 1,5 мас% окиснюються повільніше порівняно з немодифікованим епоксидним полімером (Рис. 2).

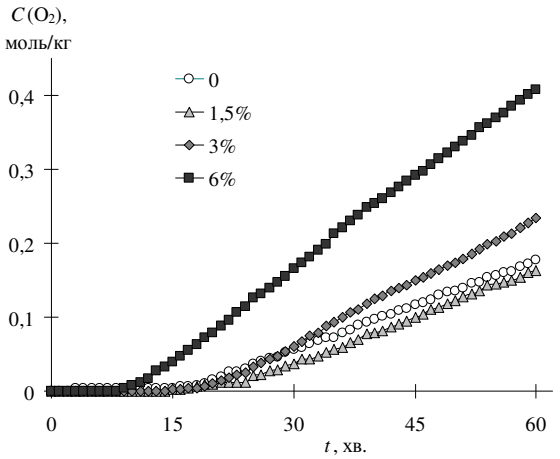


Рисунок 2. Кінетичні криві поглинання кисню плівковими зразками композитів з різним вмістом ПСЧ при визріванні золів протягом 3 діб в процесі високотемпературного окиснення (T = 200°C).

Зниження швидкості поглинання кисню композиту з вмістом ПСЧ 1,5 мас% порівняно з немодифікованим епоксидним полімером може бути пов'язано з формуванням безперервного кластеру з частинок нанонаповнювача у системі, збільшенням ефективної густини зшивання і, як наслідок, утрудненням дифузійних процесів у системі. Подальше підвищення вмісту ПСЧ приводить до формування більш дефектної епоксидно-ангідридної сітки і збільшення швидкості поглинання кисню. Аналогічні залежності спостерігаються для систем із витримкою золів протягом 1 і 7 діб. Зниження температури склування й ефективної густини зшивання, а також збільшення швидкості поглинання кисню композитами можуть бути пов'язані з порушенням співвідношення епоксидна смола : ангідрид внаслідок вибіркової адсорбції одного з цих компонентів на розвиненій поверхні високодисперсного наповнювача.

Крім термостабільності сформованих композитів в ізотермічних умовах проведено дериватографічні дослідження деструкції зразків в середовищі кисню повітря при швидкості нагрівання $10°C \cdot хв^{-1}$ в інтервалі температур 20–800°C. Встановлено, що термостабільність отриманих композитів істотно залежить від вмісту наповнювача, умов гідролізу і часу визрівання золів. Збільшення концентрації SiO_2 сприяє більш наявному розділенню стадій деструкції полімерної матриці. Якщо початкова стадія, пов'язана переважно з випаровуванням низькомолекулярних сполук, не підшитих до полімерної матриці композиту, лишається майже незмінною, то дві наступні стадії істотніше залежать від вмісту наповнювача – відбувається зсув відповідних максимумів ДТГ у бік вищих температур порівняно з немодифікованим полімером і композитом із вмістом SiO_2 1,5 мас%. При цьому для композитів із вмістом наповнювача 1,5 мас% показано, що використання стехіометричної кількості води для гідролізу уведених етоксисиланів викликає збільшення термостабільності зразків у порівнянні з отриманими при застосуванні напівстехіометричного співвідношення етоксисилани – вода: максимум ДТГ зразка, витриманого 1 добу, зсувається у бік більш високих температур, і термостабільність композиту стає на рівні системи з напівтехіометричною кількістю води при визріванні золю протягом 7 діб.

Таким чином, використання різної кількості води для гідролізу етоксисиланів, а також зміна часу визрівання золів SiO_2 дозволяють контролювати ступінь сформованості силоксанових структур, густину зшивання полімерної матриці композитів і, відповідно, термостабільність отриманих матеріалів.

ОРИЕНТАЦИОННЫЙ ПОРЯДОК МАКРОМОЛЕКУЛ ТРИФЕНИЛАМИН-СОДЕРЖАЩЕГО ПОЛИГЕТЕРОАРИЛЕНА В ПРИПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЯХ ПЛЕНОК И РАВНОВЕСНАЯ ЖЕСТКОСТЬ ЕГО ЦЕПЕЙ

Г.М. Павлов[1,2], Н.А. Михайлова[1], Н.А. Соловская[2], Г.И. Носова[2], А.В. Якиманский[2]

[1]Физический факультет Санкт-Петербургского государственного университета
198504, Санкт-Петербург, Петродворец, Ульяновская ул., 1
georges.pavlov@pobox.spbu.ru
[2]Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук
Большой пр., 31, 199004 Санкт-Петербург

Термостойкие трифениламинсодержащие полигетероарилены обладают высоким уровнем светочувствительности и, благодаря своим дырочно-проводящим свойствам, находят применение в качестве транспортных слоев в светодиодных устройствах [1, 2]. В отличие от наиболее широко применяемых проводящих полимеров – полифениленвиниленов и полифлуоренов, полигетероарилены проявляют высокую термоокислительную стабильность на воздухе и фотостабильность. Необходимым технологическим условием применения этих полимеров является их растворимость в низкокипящих растворителях (например, хлорированных углеводородах), что позволяет упростить технологический процесс за счет нанесения полимерных слоев с использованием методов центрифугирования, струйной печати и др. Этим качеством обладает поли-(4,4'-амино трифенилен гексафторизопропиледен дифталимид), электронотранспортные свойства которого были исследованы в работе [2]. Свойства пленочных материалов на основе полимеров, в том числе полигетероариленов, определяются характером организации макромолекулярных фрагментов в приповерхностных слоях, степенью их ориентационной упорядоченности. Одним из методов, позволяющих получать количественную информацию об ориентационном порядке в поверхностных слоях, является метод наклонного поляризованного луча, основанный на измерении двойного лучепреломления (ДЛП), возникающего при прохождении поляризованного света через пленку под различными углами i к поверхности [3, 4]. Метод основан на измерении разности фаз δ между лучами, поляризованными в двух взаимно перпендикулярных направлениях.

Поли-(4,4'-аминотрифениленгексафторизо-пропиледендифталимид) (6Ф-ТФА-ПИ), со структурной формулой повторяющегося звена представленной на схеме, был синтезирован на основе 4,4'-трифениламина и 4,4'-(гекафтор-изопропиледен)дифталевого ангидрида в N-метилпирролидоне по методу изложенному в работе [2]. Молекулярная масса полимера была определена по седиментационно-диффузионному анализу и оказалась равной M=75 000 г/моль, чему соответствует число повторяющихся звеньев в основной цепи P=110.

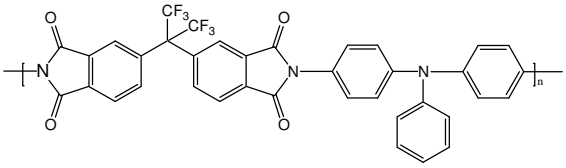


Схема. Структурная формула повторяющегося звена 6Ф-ТФА-ПИ.

Для получения пленок разной толщины концентрация растворов варьировали в пределах 6-15%вес. Полиимидные пленки получали из раствора 6Ф-ТФА-ПИ в 1,1,2,2-тетрахлорэтане (w=15-6 % вес.) методом полива на предметные стекла, а при меньших концентрациях (w<4% вес.) методом “spin-coating” со скоростью вращения <2000 об/мин. Пленки сушили при 40-60° С на воздухе, а затем в вакууме при 100 - 150° С. Толщину пленок измеряли вертикальным оптическим длинномером (ИЗВ-1), а также при помощи микрометра. Толщина пленок изменялась от 0.3 до 30 мкм.

Изучали двойное лучепреломление (ДЛП), возникающее при прохождении поляризованного света через пленку под различными углами i к поверхности. Количественной мерой поверхностного ДЛП является оптическая разность фаз δ, которая измерялась визуально с использованием компенсатора Брейса. При небольших значениях разности фаз δ_0, создаваемой слюдяной пластинкой компенсатора оптическая разность фаз создаваемая пленкой равна $\delta=\delta_0 \sin 2\Delta\varphi$ где $\Delta\varphi = \varphi - \varphi_0$ есть разность отсчетов компенсатора при расположении пленки под углом к оптической оси установки и при нормальном падении поляризованного луча на пленку, а δ_0=0.076. Величина δ зависит от угла падения луча i следующим образом: $\delta=B(1-\cos 2i)=2B\sin^2 i$. С увеличением угла падения i растет величина разности фаз δ.

Коэффициент поверхностного двойного лучепреломления B в соответствии с теориями [3-5] зависит от толщины пленок, химической структуры полимера и степенью ориентационной упорядоченности фрагментов цепи и определяется следующим образом:

$$B = -\frac{\pi N_A \rho(a_{\parallel} - a_{\perp})}{n^3 \lambda M_0}\left(\frac{n^2+2}{3}\right)^2 S_0 H_0 (1 - e^{-H/H_0}) = B_0(1 - e^{-H/H_0}) \qquad (1),$$

где ρ – плотность полимера, H – толщина пленки, n – показатель преломления полимера, N_A – число Авогадро, λ –длина волны света, $(a_{||}\text{-}a_{\perp})$ – разность главных оптических поляризуемостей мономерного звена, M_0 – его молекулярная масса, H_0 – толщина, характеризующая расстояние от поверхности пленки, на котором параметр ориентационного порядка уменьшается в e раз по сравнению с S_0.

Параметр ориентационного порядка фрагментов молекулярных цепей вблизи поверхности пленки определяется как

$$S_o=(3<\cos^2\theta>-1)/2$$

где θ – угол между направлением оси мономерного звена и нормалью к поверхности пленки.

Величина S_0 изменяется в пределах $-0{,}5 \le S_0 \le +1$. Значению $S_0 = -0.5$ соответствует идеальная планарная упаковка, а $S_0 = +1.0$ характеризует идеальную ортогональную к поверхности упаковку фрагментов макромолекул при формировании пленки.

Наклон зависимости δ от (1-cos2i) суть величина коэффициента поверхностного двойного лучепреломления B (уравнение 1). Второй (после угла падения света) величиной изменяемой в эксперименте является толщина пленок H. Зависимость величины B от H для пленок 6Ф-ТФА-ПИ представлена на рис.1. Эта зависимость обнаруживает тенденцию к насыщению величины параметра B с увеличением толщины пленки, предсказываемое теоретическим соотношением (1).

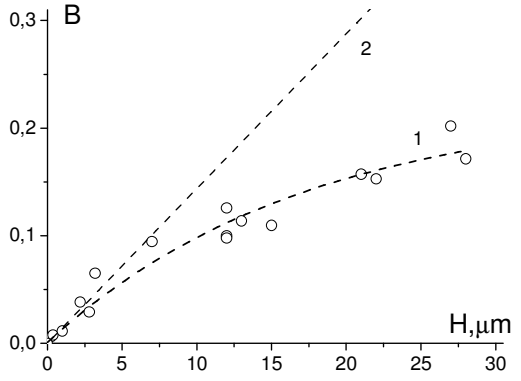


Рисунок 1. Зависимость коэффициента поверхностного двойного лучепреломления B от толщины пленок H полигетероарилена. 1 - экспериментальная зависимость. 2 - прямая, проведенная по начальным точкам зависимости.

Совокупность данных рис. 1 удовлетворительно описывается уравнением $B=0.22(1\text{-}exp\text{-}(H/17))$, соответствующим теоретическому соотношению (1) (коэффициент корреляции зависимости r=0.990). Таким образом, для пленок полигетероарилена 6Ф-ТФА-ПИ на стеклянных подложках получены следующие оценки: B_o=+(0.22±0.02) и H_o=(17±3) μм.

Дальнейшая интерпретация связана с разделением структурного ($\beta_s = (a_{\parallel}\text{-}a_{\perp})/M_0$) и ориентационного ($S_0$) вкладов в величину коэффициента поверхностного ДЛП:

$$B_0 = -\frac{\pi N_A \rho}{n^3 \lambda}\left(\frac{n^2+2}{3}\right)^2 \beta_s S_0 H_0 \qquad (2)$$

Разность главных оптических поляризуемостей мономерного звена может быть оценена в использованием валентно-оптической схемы. Этот подход с успехом применяли при исследовании ДЛП полигетероариленов, ароматических полиамидов и полифенилхиноксалинов, структур содержащих оптически анизотропные фенильные и сопряженные циклы [6]. Величина анизотропии $(a_{\parallel}\text{-}a_{\perp})$ оптической поляризуемости повторяющегося звена поли-(4,4'-амино трифенилен гексафтор изопропиледен дифталимид)а, рассчитанная по валентно-оптической схеме, оказалась равной $(a_{\parallel}\text{-}a_{\perp})= +200\times10^{-25}$ см^3. Масса повторяющегося звена полимера равна M_0=683 г/моль, что приводит к следующей оценке структурного параметра $\beta_s=29\times10^{-27}$ см^3×моль/г. Используя величины ρ=1.47 г/см^3, n=1.7, λ=550 нм, получаем величину параметра ориентационного порядка S_0= –0.16. Отрицательный знак параметра S_0 свидетельствует о том, что ориентация фрагментов макромолекул 6Ф-ТФА-ПИ вблизи межфазной границы является преимущественно параллельной поверхности пленок. Абсолютная величина параметра S_0 свидетельствует, что цепи изученного полигетероарилена могут быть отнесены к классу полужестких макромолекул.

В работах [7, 8] было установлено, что параметр ориентационного порядка S_0 однозначно зависит от длины статистического сегмента, характеризующего равновесную жесткость макромолекулярных цепей, образующих полимерную пленку.

На рисунке 2 в двойном логарифмическом масштабе представлена зависимость модуля параметра S_0 для различных полимеров в зависимости от длины статистического сегмента A. Величина A изменяется при этом в пределах: 1.3<A, нм<240, а параметр S_0 изменяется в пределах:-0.007>S_0>-0.5.

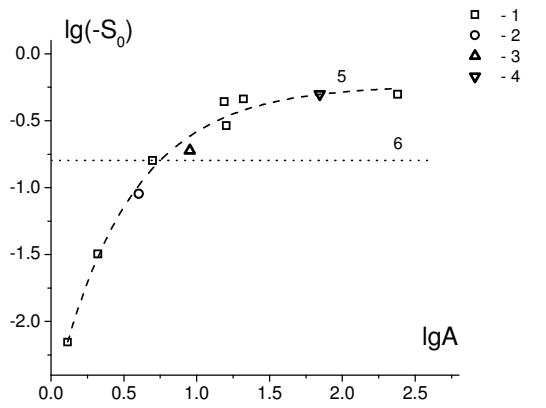


Рисунок 2. Зависимость в двойном логарифмическом масштабе модуля параметра ориентационного порядка S_0 от длины статистического сегмента полимерных цепей, ДЛП пленок которых было изучено ранее [5, 7, 8]. 1- полисахаридные цепи, 2- полистиролсульфонат натрия, 3- ароматический сульфатированный полиамид с мета-включенным фенильным кольцом, 4- ароматический сульфатированный полиамид с пара-включенным фенильным кольцом, 5- кривая, проведенная по точкам (1-4), 6- линия, соответствующая величине $|S_0|$ = 0.16, полученной для изученного полигетероарилена.

Отметим, что изученные интервалы практически покрывают возможные пределы обсуждаемых величин A и S_0. Совокупность этих данных хорошо аппроксимируется следующей эмпирической зависимостью:

$$\lg(-S_0)=-0.23-2.4\exp(-\lg A/0.52),$$

которой соответствует кривая 5 на рис. 2 (коэффициент корреляции r=0.9930).

Используя эту зависимость и полученное значение параметра S_0, можно оценить величину длины статистического сегмента молекул поли-(4,4'-амино трифенилен гексафтор изопропиледен дифталимид)а. Такая оценка приводит к величине A≈5 нм, что находится в удовлетворительном соответствии с известными в литературе значениями длин статистического сегмента полигетероариленов близкого химического строения и определенными из исследований их разбавленных растворов [6].

1. Jiang J., Jiang Ch., Yang W., et al. // Macromolecules. 2005, 38, 4072 – 4080.
2. Носова Г.И., Якиманский А.В., Соловская Н.А.,и др. // Высокомолек. соед. 2011,53 Б,111-120.
3. Черкасов А.Н., Витовская М.Г., Бушин С.В. // Высокомолек. соед. 1976, 18 А, 1628-1634.
4. Грищенко А. Е., Павлов Г. М., Вихорева Г. А. // Высокомолек. соед. 1999, 41 Б, 1347-1350.
5. Pavlov G. M., Grishchenko A. E. // Biotechnology Genetic Eng Rev. 1999,16, 347-359.
6. Бессонов М.И., Котон М.М., Кудрявцев В.В., Лайус Л.А. Полиимиды – класс термостойких полимеров. Л. Наука, 1983, 328 с.
7. Павлов Г. М., Грищенко А. Е. // Высокомолек. соед. 2005, 47Б, 1882-1886.
8. Павлов Г.М., Губарев А.С., Зайцева И.И., Федотов Ю.А. // Высокомолек. соед. 2007, 49 Б, 1571-1576.

РАЗМЕРЫ СИЛЬНЫХ ЛИНЕЙНЫХ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ РАЗНОЙ СТЕПЕНИ ГИДРОФИЛЬНОСТИ В РАСТВОРАХ ЭКСТРЕМАЛЬНЫХ ИОННЫХ СИЛ

Г.М. Павлов[1,2], О.В. Окатова[1], А.С. Губарев[2], Н.Н. Ульянова[1], И.И. Гаврилова[1], Е.Ф. Панарин[1]

[1]Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук
Большой пр., 31, 199004 Санкт-Петербург
georges.pavlov@pobox.spbu.ru
[2]Физический факультет Санкт-Петербургского государственного университета
198504, Санкт-Петербург, Петродворец, Ульяновская ул., 1

Конформация и размеры линейных заряженных макромолекул в водных растворах, наряду с контурной длиной, определяются линейной плотностью электрического заряда в полимерной цепи и ионной силой раствора. Кроме того, специфика химического строения макромолекулы, в частности, ее гидрофобная либо гидрофильная природа, может играть определенную роль при формировании той или иной конформации линейной полиэлектролитной цепи. Для выяснения этих вопросов были осуществлены синтезы полистирол-4-сульфоната натрия (ПССNa) и статистического сополимера N-метил-N-винилацетамида и N-метил-N-виниламина гидрохлорида (МВАА-ГМВА), проведены исследования их фракций и сопоставлены их гидродинамические характеристики. Незаряженным аналогом сополимера МВАА-ГМВА является водорастворимый поли-N-метил-N-винилацетамид (ПМВАА), а незаряженный аналог ПССNa – гидрофобный полистирол (ПС). Синтез и исследования ПССNa были описаны в работах [1, 2]. Статистический сополимер МВАА-ГМВА был получен частичным кислотным гидролизом гомополимера МВАА. Подробности синтеза и исследования молекулярных характеристик фракций сополимера МВАА-ГМВА даны в работе [3]. Степень гидролиза (состав сополимера) определяли аргентометрическим титрованием. Состав сополимера незначительно различается для разных фракций, среднее содержание ГМВА составляет (43.6±0.6) %. Молекулярные массы образцов и фракций ПССNa и сополимера МВАА-ГМВА полученны на основе седиментационно-диффузионного анализа в 0.2М растворе NaCl. Молекулярные массы образцов и фракций ПССNa изменялись в пределах 50 000 < M, г/моль < 850 000, а сополимера МВАА-ГМВА - в пределах 30 000<M, г/моль<360 000. Было исследовано вязкое течение разбовленных растворов полимеров в H_2O, в 0.2 М, в 4.17 М и в 5.0 М растворах NaCl, по результатам которых были определены значения характеристических вязкостей [η].

Нами был предложен метод определения величины характеристической вязкости [η] в бессолевых растворах полиэлектролитов [4]. В растворах в H_2O величины характеристических вязкостей рассчитывали как начальный наклон зависимостей $\ln\eta_r=f(c)$ при $c\to0$: $[\eta]^*=d\ln\eta_r/dc$, где η_r – относительная вязкость раствора при концентрации c. Было показано, что величина $[\eta]^*$, определенная таким способом, практически совпадает со значениями характеристических вязкостей, определенными классическим методом изоионного разбавления [4]. При ионных силах 0.2М и больших величины [η] определяли из стандартных построений Хаггинса и Крэмера. Отметим, что предложенный для бессолевых растворов метод применим также для растворов нейтральных полимеров и при больших ионных силах. Получаемая в этом случае величина по определению соответствует, получаемой из построения Крэмера.

При переходе от растворов с предельно малой ионной силой к растворам с предельно большой ионной силой величины характеристической вязкости как макромолекул ПССNa, так и макромолекул сополимера МВАА-ГМВА изменяются более чем на порядок во всем интервале молекулярных масс. Величины характеристических вязкостей, полученные для макромолекул ПССNa и сополимера МВАА-ГМВА, сопоставлены при разных ионных силах в координатах $[\eta]M_L$ от M/M_L [5, 6]. Из соотношения Флори $[\eta]=\Phi\langle h^2\rangle^{3/2}/M$ следует, что $[\eta]M_L\sim\langle h^2\rangle^{3/2}/L\sim V/L$, где L – контурная длина макромолекулы, V – объем, занимаемый ею в растворе. Следовательно, величина $[\eta]M_L$ характеризует объем, занимаемый участком цепи, соответствующим единице контурной длины макромолекулы. Эта величина тем больше, чем больше равновесная жесткость макромолекулы и чем лучше термодинамическое качество растворителя.

Макромолекулы ПССNa занимают в бессолевом растворе несколько больший объем по сравнению с молекулами сополимера МВАА-ГМВА. Это связано прежде всего с большей линейной плотностью электрического заряда в цепях ПССNa, где заряд несет каждое мономерное звено и линейная плотность заряда

в цепях ПССNa равна 3.96 нм$^{-1}$, тогда как в цепях сополимера в среднем только 44 % повторяющихся звеньев заряжены и линейная плотность задяда цепей МВАА-ГМВА равна 1.75 нм$^{-1}$. Это приводит к тому, что цепи сополимера МВАА-ГМВА, хотя и проявляют свойства жесткоцепных полимеров в бессолевых растворах - скейлинговый индекс b_η=1.1 ([η]=$K_\eta M^{b\eta}$) - однако, они будут при той же степени полимеризации более свернутыми по сравнению с цепями ПССNa, для которого вязкостный скейлинговый индекс оказался равным b_η=1.6. Это означает также, что длина статистического сегмента при минимальной ионной силе раствора будет больше для цепей ПССNa. Оценки длин статистического сегмента (A) и гидродинамического диаметра (d) цепей сополимера МВАА-ГМВА проводили, как и в работе [2], на основе теории Грея-Блюмфилда-Хирста, учитывающей эффекты внутримолекулярного протекания и внутриклубковые эффекты исключенного объема. Отметим, что в воде практически всегда присутствуют следы угольной кислоты, концентрация которой по некоторым оценкам соответствует ионной силе в ≈4.0×10^{-6} М [7].

При добавлении NaCl до концентрации 0.2М заряды на цепи экранируются противоионами низкомолекулярной соли и цепи переходят в клубковую конформацию. При этом различия между макромолекулами сополимера МВАА-ГМВА и ПССNa нивелируются. Как величины $b_{\eta,}$ так и длины статистического сегмента для сравниваемых полимеров при 0.2 М NaCl практически одинаковы (A ≈ 2.2 нм). При переходе к предельно большим ионным силам >4 М NaCl вновь обнаруживается различие в величинах скейлинговых индексов b_η. Как было показано в работах [8, 9], для цепей ПССNa в 4.17 М NaCl индекс b_η близок к значению, характерному для гауссовых клубков. Дальнейшее увеличение концентрации NaCl в растворах ПССNa приводит к их нестабильности и выпадению полимера в осадок. Вместе с тем, макромолекулы сополимера МВАА-ГМВА остаются в растворе вплоть до практически предельной концентрации NaCl в 5.0 М, при этом b_η=0.66, что характерно для цепей гибкоцепных полимеров в термодинамически хороших растворителях, т.е. при наличии внутриклубковых объемных эффектов. Увеличение концентрации NaCl от 0.2 до 4.17 М приводит к уменьшению размеров макромолекул ПССNa в 5 - 10 раз в зависимости от молекулярной массы. Макромолекулы ПССNa при этом переходят из области гибкоцепных полимеров в область, близкую к глобулярной конформации. Размеры макромолекул сополимера МВАА-ГМВА при увеличении концентрации NaCl до 5.0 М уменьшаются только в 1.5 - 2 раза и цепи остаются в области клубковых конформаций. Различие в гидродинамическом поведении сополимера МВАА-ГМВА и ПССNa, проявляющееся при предельно больших ионных силах, является отражением различной химической природы их цепей. Для сополимера МВАА-ГМВА незаряженный аналог (ПМВАА) является гидрофильным полимером, а для ПССNa незаряженный аналог (ПС) – гидрофобным полимером. Большая компактизация макромолекул ПССNa по сравнению с макромолекулами сополимера МВАА-ГМВА обусловлена гидрофобной природой фенильных циклов, содержащихся в цепях ПССNa. Внутрицепные гидрофобные взаимодействия приводят к дополнительной компактизации макромолекул ПССNa, которые по своим размерам приближаются к глобулярным белкам. Однако, при этом сохраняют скейлинг, характерный для линейных макромолекул в θ-условиях.

Макромолекулы полиэлектролитов, цепи которых имеют гидрофильный характер, не могут быть компактизированы до пред-глобулярного состояния. При изменении ионной силы раствора от предельно малой до предельно большой такие макромолекулы изменяют свою конформацию от жесткого стержня только до конформации набухшего клубка. Таким образом, уровень компактизации макромолекул сильных полиэлектролитов определяется степенью гидрофобности их полимерных цепей. Иными словами, степень компактизации цепей сильных полиэлектролитов в области предельно больших ионных сил может служить мерой гидрофобности полимерных цепей, образующих полиэлектролит.

1. Павлов Г.М., Зайцева И.И., Губарев А.С., Корнеева Е.В., Гаврилова И. И., Панарин Е.Ф. // Докл. РАН. 2008. Т. 419. № 6. С. 770-771.
2. Павлов Г.М., Губарев А.С., Гаврилова И. И., Панарин Е.Ф. // Высокомол.соед. 2011. Т. 53А. № 11. С. 1859-1868.
3. Павлов Г.М., Окатова О.В., Михайлова А.В., Ульянова Н.Н., Гаврилова И.И., Панарин Е.Ф.// Высокомол.соед. 2010. Т. 52С. № 7. С. 1296-1303.
4. Павлов Г.М., Губарев А.С., Зайцева И.И., Сибилева М.А. // ЖПХ 2006. Т. 79. № 9 С. 1423-1428.
5. Pavlov G. M. // Eur. Phys. J. E 2007. V.22. P.171-180.
6. Pavlov G. M. Hydrodynamic of Macromolecules: Conformation Zoning of General Macromolecules. In Encyclopedia of Biophysics. Ed. by G.C.K. Roberts 2013, Springer Berlin Heidelberg. P. 1014-1024.
7. Cohen J., Priel Z., Rabin Y. // J. Chem. Phys. 1988, V. 88, 7111-7116.
8. Takahashi A., Kato T., Nagasawa M. // J. Phys. Chem. 1967. V. 71. P. 2001-2010.
9. Hirose E., Iwamoto Y., Norisuye T.// Macromolecules 1999. VV.32.N25.P. 8629.

МІКРОІНКАПСУЛЯЦІЯ В БІОПОЛІМЕРНІ МІКРОКАПСУЛИ ЯК АЛЬТЕРНАТИВА ІМУНОСУПРЕСИВНІЙ ТЕРАПІЇ ПРИ АЛЛО- І КСЕНОТРАНСПЛАНТАЦІЇ ТКАНИН ЕНДОКРИННИХ ЗАЛОЗ

І.П. Пастер, І.А. Балла, Я.Г. Бальон, С.В. Гулеватий, Г.А. Зубкова, А.Є. Коваленко, Л.А. Кузьминська, Н.І. Левчук, Н.В. Сологуб, О.А. Стаценко, Р.І. Тищенко, М.Д. Тронько

Державна установа "Інститут ендокринології та обміну речовин імені В.П. Комісаренка НАМН України"
вулиця Вишгородська, 69, 04114, Київ, Україна
pasteur@bigmir.net

Мікроінкапсульовані тканини прищитоподібної, щитоподібної та кори надниркової залоз людини зберігають основні морфофункціональні властивості, що свідчить про перспективність їх застосування для компенсації гіпофункціонального стану відповідної системи.

Одним з альтернативних методів терапії стійких гіпофункціональних станів ендокринних залоз є алло- і ксенотрансплантація відповідних тканин або клітин. Виключити необхідність застосування імуносупресивної терапії можна за допомогою методу мікроінкапсуляції тканини або клітин в капсули з напівпроникними мембранами, які створюють імунологічний бар'єр між трансплантатом та організмом реципієнта при можливості необмеженої дифузії гормонів, поживних речовин, кисню, месенжерів і метаболітів [1]. Експериментальні дослідження і клінічні випробування показали, що мікрокапсули з гідрогелю і, особливо, альгінату найбільш оптимально забезпечують необхідну тривалу імуноізоляцію та одночасне збереження функції трансплантату [2].

Мета роботи – дослідити основні характеристики мікроінкапсульованих тканин прищитоподібної, щитоподібної та кори надниркової залоз людини в умовах *in vitro* та *in vivo*.

Для проведення експериментальних досліджень тканини ендокринних залоз людини отримували в хірургічному відділі клініки ДУ "Інститут ендокринології та обміну речовин імені В.П. Комісаренка НАМН України". Кожну тканину промивали декілька разів стерильним 0,9 % розчином хлориду натрію з антибіотиками (з розрахунку 100 Од бензилпеніциліну натрієвої солі та 100 мкг стрептоміцину сульфату на 1 мл розчину), очищали від жирової та сполучної тканин, після чого сікли на шматочки розміром до 1 мм^3 та знову промивали декілька разів стерильним 0,9 % розчином хлориду натрію з антибіотиками.

Шматочки ендокринних тканин переносили в 1,0-1,5 % розчин альгінату ("Fluka", Норвегія), після чого здійснювали мікроінкапсуляцію тканини за стандартним методом [3]. Для цього через перший канал генератора мікрокапсул пропускали розчин альгінату з рівномірно розподіленими шматочками тканини; через другий канал – повітря зі швидкістю 6-10 л/хв. З вихідного отвору генератора мікрокапсули з тканиною потрапляли в гелеутворюючий розчин хлориду кальцію ("Sigma", США) з концентрацією 100 ммоль/л для перехресного зв'язування карбоксильних груп мануронової та гулуронової кислот альгінату, в якому їх інкубували протягом 15-30 хв і промивали кілька разів 0,9 % розчином хлориду натрію.

Мікроінкапсульовані ендокринні тканини культивували по 3-5 мікрокапсул у флакончиках з 1 мл середовища RPMI-1640 ("Sigma", США), яке містило 10 % сироватки новонародженого теляти ("Sigma", США) і антибіотики, при температурі 37 ^{o}C. Частина проб з тиреоїдною та адренокортикальною тканинами містила також відповідно тироген (тиротропін альфа для ін'єкцій, "Genzyme", США) в кінцевій концентрації 5 мкг/мл і синактен-депо ("Novartis", Німеччина) в кінцевій концентрації 0,1 Од/мл. Середовище культивування змінювали через день.

На різних етапах досліджень відбирали альгінатні мікрокапсули (АМ) з ендокринною тканиною, які фіксували в рідині Буена протягом 18 годин, двічі відмивали у 40^o етиловому спирті, зневоднювали у спиртах зростаючої концентрації (40^o, 50^o, 60^o, 70^o, 80^o, 90^o, 96^o), двічі просвітлювали у ксилолі по 5 хвилин та заливали у Paraplast X-tra ("Sigma", USA) при температурі 55 ^{o}C. Мікротомні зрізи завтовшки 5 мкм забарвлювали гематоксиліном-еозином, після чого проводили стандартні гістологічні дослідження за допомогою мікроскопу "Біолам" ("ЛОМО", Росія).

Аліквоти середовища і сироватки крові заморожували при температурі -20 ^{o}C для наступного кількісного визначення рівнів паратгормону, тироксину і кортизолу з використанням наборів реактивів "hPTH-120 min IRMA" ("BioSource Europe S.A.", Бельгія), "TT4 RIA kit" ("Immunotech", Чехія) і "Cortisol RIA kit" ("Immunotech", Чехія) та вимірюванням поглинання на лічильнику "Beckmann 5500B" ("Beckmann", США), а також рівня 11-гідроксикортикостероїдів (11-ГОКС) флюориметричним методом на спектрофлюориметрі "Hitachi MPF-4" ("Hitachi", Японія) [4].

До початку дослідження було отримано позитивне рішення Комісії з етики ДУ "Інститут ендокринології та обміну речовин імені В.П. Комісаренка НАМН України", а також інформована згода від кожного пацієнта.

Обробка отриманих даних здійснена стандартними методами варіаційної статистики.

При макроскопічному дослідженні АМ з шматочками ендокринних тканин мали розміри приблизно 1-2 мм у діаметрі, однорідну структуру переважно правильної округлої або іноді дещо продовгуватої форми, як правило гладку поверхню, рівномірну товщину стінки з усіх сторін від ендокринної тканини і щільно прилягали до неї. Шматочки ендокринних тканин розміщувалися в капсулах як по центру, так і дещо ексцентрично.

При гістологічному дослідженні фрагменти мікроінкапсульованої тканини прищитоподібної залози людини (МІТПЩЗЛ) мали у своєму складі залозисті клітини, а також сполучну тканину. Паратиреоцити (ПТЦ) були округлої, інколи полігональної, форми із світлою цитоплазмою, нормо- та гіперхромними кулястими ядрами та утворювали різні за розміром групи клітин.

На 7 добу культивування МІТПЩЗЛ була цілком життєздатною, проте в деяких секреторних клітинах цитоплазма ставала вакуолізованою і з'являлися поодинокі клітини з пікнотичними ядрами. На 15 добу спостерігалося зростання кількості ПТЦ з вакуолізованою цитоплазмою, гіперхромними та ексцентрично розташованими ядрами, а також почали з'являтися безядерні клітини. На 18 добу дещо зменшувалася кількість секреторних клітин за рахунок пікнотизації ядер ПТЦ та їх десквамації.

Рівень паратгормона в культуральному середовищі МІТПЩЗЛ становив:

на 4 добу – (30,11±3,81) пг/мл (n=3),
на 7 добу – (25,34±13,66) пг/мл (n=3),
на 11 добу – (31,94±24,65) пг/мл (n=3),
на 13 добу – (20,93±11,09) пг/мл (n=3),
на 15 добу – (16,34±7,25) пг/мл (n=3),
на 18 добу – (27,25±21,76) пг/мл (n=2).

АМ залишалися цілими після ксенотрансплантації щурам з експериментальним гіпопаратиреозом як в підшкірну жирову основу черевної стінки, так і внутрішньочеревно. Більшість фрагментів МІТПЩЗЛ мали у своєму складі залозисті клітини, а також сполучну тканину. ПТЦ були округлої, інколи полігональної, форми із світлою цитоплазмою, нормо- і гіперхромними кулястими ядрами та утворювали різні за розміром групи клітин. АМ щільно прилягали до ендокринної тканини, мали хвилясту поверхню і досить пористу неоднорідну будову.

На 7 добу після ксенотрансплантації МІТПЩЗЛ була представлена досить неоднорідною, однак життєздатною та функціонально активною секреторною паренхімою. ПТЦ полігональної та округлої форми із світлою цитоплазмою та з чіткими клітинними межами тісно прилягали один до одного. Округлі ядра були нормохромними або дещо гіперхромними. АМ мали чисту поверхню і складалися з досить "пухкого" полімерного шару, однак фрагменти тканини не сполучалися з навколишнім середовищем.

На 14 добу після ксенотрансплантації МІТПЩЗЛ складалася з життєздатних функціонально активних ПТЦ з великою світлою цитоплазмою і округлими ядрами. АМ мали вільну від сполучної тканини поверхню, тісно прилягали до фрагментів тканини, однак будова їх стінки була неоднорідною, "пухкою" і мала досить великі пори.

На 26 добу після ксенотрансплантації МІТПЩЗЛ містила досить велику кількість функціонально активних ПТЦ, межі між якими ставали більш чіткими та хвилястими. Подекуди починали зустрічатись явища каріолізису та, як наслідок, безядерні секреторні клітини. АМ мали нерівну поверхню з розташованими в ній великими порами.

На 43 добу після ксенотрансплантації в МІТПЩЗЛ зменшувалася загальна кількість життєздатних ПТЦ, які були представлені як невеликими групами, так і окремими клітинами. Ядра більшості ПТЦ були гіперхромними, однак зростала кількість безядерних секреторних клітин. АМ мали нерівну розгалужену поверхню і розшаровану структуру.

На 69 добу після ксенотрансплантації в МІТПЩЗЛ переважна частина ПТЦ зберігала життєздатність і розташовувалася здебільшого невеликими групами. Інша частина секреторних клітин містила вакуолізовану цитоплазму з асиметрично розташованими ядрами. Спостерігалося подальше зростання каріопікнозу. АМ залишалися без видимих змін.

Рівень паратгормону в крові щурів з гіпопаратиреозом після ксенотрансплантації МІТПЩЗЛ становив:

на 7 добу – (49,08±8,38) пг/мл (n=3),
на 14 добу – (29,40±8,08) пг/мл (n=2),
на 26 добу – (20,49±3,61) пг/мл (n=3),
на 36 добу – (24,23±8,68) пг/мл (n=3),
на 43 добу – (32,93±10,15) пг/мл (n=3),
на 69 добу – (32,01±4,98) пг/мл (n=5).

При гістологічному дослідженні мікроінкапсульована тканина щитоподібної залози людини (МІТЩЗЛ) мала нормофолікулярну будову з однорядним епітелієм і щільним колоїдом. Тиреоцити (ТЦ) кубічної, іноді сплощеної, форми з світлою цитоплазмою і округлими мономорфними ядрами. Міжклітинні контакти не порушені, а клітинний детрит відсутній.

На 2 добу культивування АМ були однорідної структури, дещо неправильної форми, нерівномірної товщини, з пологими інвагінаціями і не досить щільно прилягали до МІТЩЗЛ. Тиреоїдна тканина переважно нормофолікулярної будови з однорядним епітелієм, однак з'являлися участки з мікрофолікулярною будовою. ТЦ кубічної форми з світлою цитоплазмою і округлими світлими ядрами. Міжклітинні контакти не порушені, однак спостерігалася незначна кількість клітинного детриту.

На 5 добу культивування АМ не зазнавали подальших суттєвих змін, однак спостерігалося незначне відшарування біополімера від тканини. МІТЩЗЛ була переважно нормофолікулярної будови з однорядним епітелієм і ознаками кістозної трансформації. ТЦ кубічної форми з світлою цитоплазмою і мілкими, щільними ядрами. Спостерігалося часткове порушення міжклітинних контактів.

На 8 добу культивування переважна більшість АМ була однорідної структури, дещо неправильної форми і з нерівною поверхнею. МІТЩЗЛ переважно нормофолікулярної будови з деякими ознаками кістозної трансформації та частковим порушенням міжклітинних контактів. Зростала кількість клітинного детриту.

На 11 добу культивування АМ не зазнавали подальших видимих змін. МІТЩЗЛ набувала ознак часточкової будови за рахунок проростання в біополімерну капсулу і появи сполучної тканини в периферичній зоні. Тиреоїдна тканина нормо- або мікрофолікулярної будови з поодинокими ділянками фіброзу і деструкції. ТЦ переважно кубічної форми з світлою цитоплазмою і мілкими, щільними ядрами.

Рівень загального тироксину в культуральному середовищі МІТЩЗЛ становив:

на 2 добу – (16,89±2,18) нмоль/л (n=3),
на 5 добу – (17,24±0,77) нмоль/л (n=3),
на 8 добу – (18,78±1,07) нмоль/л (n=3),
на 11 добу – (17,27±0,59) нмоль/л (n=3).

Культивування МІТЩЗЛ з тирогеном (5 мкг/мл, "Genzyme", США) призводило до вірогідного зростання рівня загального тироксину в середовищі на 5, 8 і 11 добу відповідно на 49,2%, 73,9% ($p < 0,05$) і 34,2% ($p < 0,05$).

При гістологічному дослідженні мікроінкапсульована тканина кори надниркової залози людини (МІТКННЗЛ) складалася з клубочкової, пучкової та сітчастої зон, в яких життєздатні клітини були звичайної форми зі світлою цитоплазмою і округлими мономорфними ядрами. Міжклітинні контакти не були порушені, а клітинний детрит був відсутній.

Рівень 11-ГОКС в культуральному середовищі МІТКННЗЛ становив:

на 2 добу – (66,0±15,0) мкг/мл (n=2),
на 4 добу – (91,0±5,0) мкг/мл (n=2),
на 8 добу – (58,0±15,0) мкг/мл (n=2),
на 12 добу – (58,5±14,5) мкг/мл (n=2),
на 16 добу – (32,0±2,0) мкг/мл (n=2),
на 20 добу – (32,5±6,5) мкг/мл (n=2),
на 24 добу – (31,5±4,5) мкг/мл (n=2),
на 28 добу – (48,2±2,2) мкг/мл (n=2),
на 32 добу – (47,3±8,8) мкг/мл (n=2),
на 36 добу – (41,9±7,3) мкг/мл (n=2),
на 40 добу – (43,8±4,8) мкг/мл (n=2),
на 44 добу – (41,1±8,0) мкг/мл (n=2),
на 47 добу – (37,2±3,0) мкг/мл (n=3),
на 51 добу – (34,8±5,3) мкг/мл (n=2).

Рівень кортизолу в культуральному середовищі МІТКННЗЛ становив:

на 4 добу – (543,1±27,2) нмоль/л (n=3),
на 8 добу – (506,3±40,9) нмоль/л (n=3),
на 12 добу – (276,7±42,6) нмоль/л (n=3),
на 16 добу – (199,4±91,5) нмоль/л (n=3),
на 20 добу – (92,4±30,7) нмоль/л (n=3),
на 24 добу – (86,0±29,8) нмоль/л (n=3),
на 28 добу – (81,2±28,6) нмоль/л (n=3),
на 32 добу – (60,0±25,0) нмоль/л (n=3),
на 36 добу – (67,4±25,6) нмоль/л (n=3),
на 40 добу – (61,8±21,9) нмоль/л (n=3),
на 44 добу – (110,6±36,6) нмоль/л (n=3),
на 47 добу – (186,8±82,0) нмоль/л (n=3),
на 51 добу – (131,2±58,3) нмоль/л (n=3).

Культивування МІТКННЗЛ з синактен-депо (0,1 Од/мл, "Novartis", Німеччина) призводило на 3 добу до зростання рівнів 11-ГОКС і кортизолу в середовищі відповідно на 81,3 % і 71,2 %. Культивування МІТКННЗЛ з хлодитаном (синтез здійснено в лабораторії оргсинтезу та хімреактивів ДУ "Інститут ендокринології та обміну речовин імені В.П. Комісаренка НАМН України") в концентрації 0,5 % призводило до зниження рівня 11-ГОКС в культуральному середовищі на 76,4 %.

Таким чином, мікроінкапсульовані тканини прищитоподібної, щитоподібної та кори надниркової залоз людини зберігають основні морфофункціональні властивості, що свідчить про перспективність їх застосування для компенсації гіпофункціонального стану відповідної системи.

1. Uludag H. Technology of mammalian cell encapsulation / H. Uludag, P. De Vos, P.A. Tresco // Adv. Drug. Deliv. Rev. – 2000. – Vol. 42, N 1-2. – P. 29-64.
2. Hydrogel-based non-autologous cell and tissue therapy / U. Zimmermann, S. Mimietz, H. Zimmermann [et al.] // BioTechniques. – 2000. – Vol. 29, N 3. – P. 564-581.
3. Microencapsulated pancreatic islet allografts into nonimmunosuppressed patients with type I diabetes / R. Calafiore, G. Basta, G. Luca [et al.] // Diabetes Care. – 2006. – Vol. 29, N 1. – P. 137-138.
4. Балашов Ю.Г. Флюориметрический микрометод определения кортикостероидов: сравнение с другими методами / Ю.Г. Балашов // Физиол. журн. СССР. – 1990. – Т. 76, № 2. – С. 280-283.

РОЗРОБКА ТЕХНОЛОГІЇ ОДЕРЖАННЯ НАПОВНЕНИХ ПКМ НА ОСНОВІ ПРОДУКТІВ ДЕПОЛІМЕРИЗАЦІЇ ВТОРИННОГО ПЕТФ

І.Л. Погребняк, Б.М. Савченко, Н.В. Сова, В.О. Пахаренко

Київський національний університет технологій та дизайну
01011 Київ, вул. Немировича-Данченка, 2

Основою забруднення навколишнього середовища стало накопичення відходів виробництва і споживання. Одним з напрямків утилізації такого сміття є хімічне перетворення полімерів з доведенням їх властивостей до початкових і переробки у нові вироби, таким методом є деполімеризація. Попередні дослідження показали, що сучасний хімічний спосіб переробки відходів ПЕТФ є ефективним способом утилізації відходів та створення нових полімерних матеріалів, які можна використовувати для отримання ПКМ.

Утилізація полімерів є складовою частиною глобального процесу переробки відходів. Доцільність рециклінгу різних речовин обумовлена, насамперед, економічною вигодою, пов'язаної з переробкою вторинної сировини що звільняє виробничий цикл від найбільш витратного етапу - придбання або ж отримання первинної сировини. Крім того, утилізація і подальше перевиробництво дозволяють не накопичувати в природі не розкладаючі матеріали, що вважаються одними з головних забруднювачів навколишнього середовища[1]. Хімічні способи переробки пластикових відходів в основному направлені на використання ПЕТФ - відходів споживання, що втратили первинні властивості і важких для переробки матеріальними способами. Напрямок, що охоплює найбільш поширений, економічний, безперервний і безпечний для навколишнього середовища спосіб переробки відходів ПЕТФ – деполімеризація. Хімічна переробка ПЕТФ передбачає часткову або повну деполімеризації[2]. Синтез ПЕТФ є оборотнім поліконденсації. Таким чином, додавання продукту конденсації в полімер штовхає реакцію у зворотному напрямку, сприяючи утворенню мономерів і низькомолекулярних олігомерів. Для хімічної переробки ПЕТФ, деполімеризації, використовуються такі методи як гідроліз, метаноліз та гліколіз, де використовують воду,метанол і етиленгліколь, відповідно, продукти конденсації і роблять ефект деполімеризації [3].

ПЕТФ пластівці піддавалися гліколізу одним гліколем (ПГ) у присутності каталізатора переетерифікації ацетат цинку. Для дослідження було прийнято взяти різне мольне співвідношення ПЕТФ : ПГ (2:1; 1:1; 1:2; 1:3; 1:4) та дослідити відмінності продуктів гліколізу. Процес гліколізу проводився у хімічному реакторі з якірною мішалкою без присутності азоту, реакція проходила при температурі 180-220^{0}С на протязі 5 годин, у всіх варіантах[4]. Відмінності отриманих продуктів гліколізу ПЕТФ наведені в табл.1.

Отримання композицій основана на затверджуванні поліефірної смоли з конкретним наповнювачем. Основною складовою такої композиції є ненасичений поліефір до 70%, що отриманий з продукту гліколізу ПЕТФ.

Для того, щоб змішати ненасичений поліефір з наповнювачем необхідно зменшити його в'язкість, розбавивши невеликою кількості стиролу (до 50% від маси ненасиченого поліефіру), яка необхідна для затвердження. У нашому випадку ініціатор, перекис бензоїлу, знаходився у вигляді порошку, тому для того, щоб він повністю прореагував, його необхідно також розбавити стиролом, який залишився і додати до ненасиченого поліефіру з наповнювачем. Каталізатор для прискорення реакції додався тільки тоді, коли не видно чистого перекис бензоїлу, адже взаємодія цих двох компонентів є вибухонебезпечною [5]. Для підвищення еластичності було використано дибутилфталат (ДБФ) у кількості до 12% від маси композиції [6].

Перед змішуванням деревинне борошно піддавалося процесу сушіння на протязі 3 годин при 100^{o}С, адже волога, може бути причиною втрати фізико-механічних властивостей композиції.

Наповнення композиції необробленим деревинним борошном допустиме тільки до 30%, тому що при подальшому збільшенні кількості борошна, воно погано поєднується з ненасиченим поліефіром та спостерігається погіршення фізико-механічних властивостей [7].

Таблиця 1

Властивості продуктів деполімеризації

ПЕТФ: ПГ (мольне співвідношення)		Кислотний індекс / Гідроксильне число	Т розм'якшення,°С	Молекулярна маса
2	1	12-14/16,22	170-185	3873,66
1	1	7,6-8/29,58	65-75	3038,72
1	2	5,04/18,79	-	4715,12
1	3	4,41/77,56	-	1369,03
1	4	2,7/50,941	-	2092,10

Іншим наповнювачем був річний пісок дисперсність 500 мм. Він не піддавався сушінню, але добре поєднується з ненасиченим поліефіром. Метою було максимального наповнити композицію піском та створити матеріал схожий на штучний камінь. Наповнення піском проводилося від 66%-90 та було проведено порівняння фізико-механічних властивостей з композицією штучного каменю (табл.2).

Таблиця 2

Фізико-механічні показники штучного каменю і отриманого ПКМ [8]

Матеріал	Ударна в'язкість, кгс/см²	Твердість по Роквелу,од.
Штучний камінь	нема пошкоджень	90
Отриманий ПКМ	9,3	73

Ізоціанатні групи вкрай реакційноздатні та швидко взаємодіють з багатьма речовинами особливо з тими, які містять гідроксильні та аміногрупи (включаючи воду). Тому для проведення досліджень було обрано продукт гліколізу ПЕТФ з найбільшим гідроксильним числом 77,56 мгNaOH/г [9].

Співвідношення ПІЦ до Поліол 3 складає 1:1, так як при меншому вмісті ПІЦ не відбувається затвердіння піни, а при подальшому збільшенні вмісту непрореагований ізоціанат залишається на поверхні ППУ.

Оскільки, отриманий ППУволодів крихкістю було прийнято рішення збільшити його еластичність, застосувавши ДБФс у кількості 10%, як пластифікатор, а також використати ПАР ОП 4 (5%), оскільки він відповідає за розподіл комірок в ППУ]. В літературних даних умовна щільність ППУ складає від 20-300 кг/м³ [10]. Отримані зразки володіють умовною щільність, яка наведена в табл.3.

Таблиця 3

Умовна щільність отриманих зразків ППУ

Матеріал	Умовна щільність, кг/см³
ППУ без добавок	264
ППУ + 10% ДБФ	211
ППУ + 5% ОП 4	18
ППУ + 5% ОП 4 + 10%ДБФ	201

Технологічний процес одержання ПКМ (див. рис.) складається з наступних стадій: підготовка відходів ПЕТФ до переробки; завантаження вихідних компонентів; процес деполімеризації; проведення процесу отримання ненасиченого поліефіру; суміщення ненасиченого поліефіру з наповнювачем; отримання ПКМ, отримання ППУ.

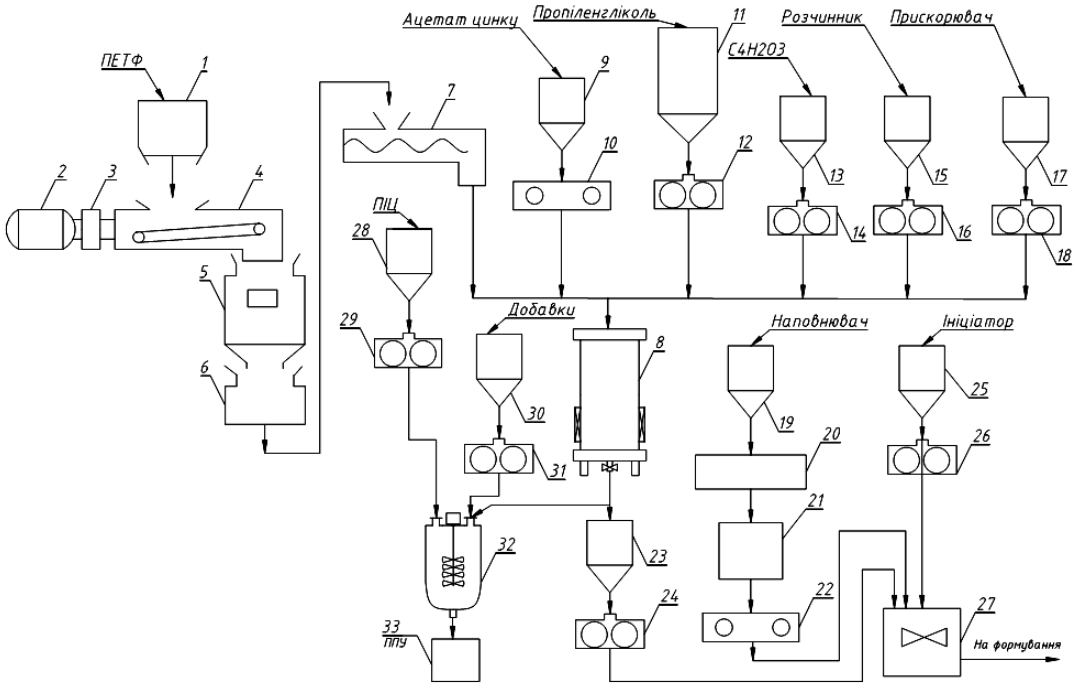


Рисунок. Технологічна схема отримання деревинно-наповненої композиції 1, 9, 11,13, 15, 17, 19, 23, 25, 28, 30- бункер; 2, 3, 4- стрічковий транспортер; 5-дробарка; 6-збірник; 7-червячний транспортер; 8-реактор для депо лімеризації; 10, 22-ваговий дозатор; 12, 14, 16, 18, 24, 26, 29, 31 - об'ємний дозатор; 20-сушарка; 21- вібро-сита; 27- двохроторний змішувач, 32-механічний змішувач, 33 – форма для заливки ППУ.

Чисті відходи вторинного ПЕТФ у вигляді пластівців завантажуються у бункер 1, звідки по стрічковому транспортеру 2 вони подаються у роторну дробарку 3. Обираємо стрічковий транспортер, оскільки він простий в обслуговуванні, має великий діапазон продуктивності і мінімальні енергозатрати. У роторній дробарці 5 пластівці подрібнюються і збираються у збірнику 6, попередньо проходячи фракційну сітку отримується матеріал розміром 0,25 мм. При подрібненні одержується матеріал з однаковим розміром частинок, що забезпечує ефективне проходження хімічних реакцій деполімеризації. Потім черв'ячним транспортером 7, оскільки він призначений для транспортування дрібно сипучих матеріалів, порошкоподібний матеріал подається в реактор для деполімеризації 8. З бункера 10 через ваговий дозатор 9 подається каталізатор - ацетат цинку у реактор 8, а з бункер 11 через об'ємний дозатор 12 подається двоатомний спирт – пропіленгліколь.

Деполімеризація вторинного ПЕТФ методом часткового гліколізу. Розщеплення молекул ПЕТФ в присутності гліколів, яке відбувається з руйнування естерного зв'язку та поступовим заміщення ОН-груп, у присутності каталізатору. Для якісного розчинення каталізатора бажано його розчинити в пропіленгліколі, після чого добавляли в реактор для реакції з ПЕТФ. Реакцію деполімеризації проведено при температурі 180220°С на протязі 5 годин. Завершеність процесу визначається кислотним індексом (не більше 25). В отриманий поліол добавляється з бункера 13 через ваговий дозатор 14 малеїновий ангідрид в масовому співвідношенні до полілу 1:3. Реакція поліестерефікації проводилась в реакторі періодичної дії з мішалкою. Реагенти нагрівають протягом 6 годин від 150°С до 200°С. Після чого поліефірна смола розбавляється стиролі у співвідношенні до 50 %. Стирол додається з бункера 15 через об'ємний дозатор 16 до поліефірної смоли для того, щоб розбавити суміш для ефективного контролю в'язкості і як зшиваючий агент, що сприяє легкості зшивки смоли.

Стирол є частиною отвердженного полімеру, як правило, за нижчою ціною, ніж основа система смоли. Коли стирол зшитий, то він надає жорсткість системі (а також деяку крихкість), але в цілому поліпшує фізичні властивості готової продукції. Після розбавлення в реактор 6 подається прискорювач з бункера 17 через ваговий дозатор 18, затвердіння поліефірної смоли відбувається в присутності октоату кобальту в кількості 0,1 %.

Потім суміш з реактора 6 подається в двороторний лопастний змішувач 26, куди добавляється наповнювач з бункера 19, перекис бензоїлу з бункера 24 через ваговий дозатор 25 і поліефірна смола з бункера 22 через об'ємний дозатор 23. Наповнювач проходить стадію сушіння в сушарці 20, після чого подається на флотацію 20, і в бункері 21 осідає. Змішування проводиться протягом 6-8 хвилин, поки смола знаходиться в стані желатинізації, і смола змішана з наповнювачем поступає на формування. Час затвердіння композиції триває 1добу при кімнатній температурі і потім 3 години при температурі 100 °С.

Для отримання ППУ подається поліол з реактора 8 і ПІЦ з бункера 28 через об'ємний дозатор 29, для змішування використовується механічний змішувач 32, після чого спінений матеріал у форму заливки 33. В тому випадку, коли подаються добавки, їх подають з бункера 30 через об'ємний дозатор 31, перед додаванням ПІЦ.

1. Компанія «Мир Пластика»/Корисна інформація/ Переробка пластика [Електронний ресурс]. Режим доступу: http://www.mir-plastika.com.ua/usefulinfo/2/ pererabotka_plastika.html. (дата звернення 25.02.13).- назва з екрана.
2. Коростелев В.И., Левин В.С. Производство и переработка пластмасс и синтетических смол. - М.: НИИТЭХИМ, 1979. - С.36-39
3. K. Tahvildarietal., J. Appl. Chem. Res., Chemical Recycling of Poly Ethylene Terphthalat to Obtain Unsaturated Polyester Resins 12, 59-68 (2010)
4. Бенинг Г.В. Ненасыщенные полиэфиры. Строение и свойства/ пер. с англ. Под ред. Л.Н. Седова. – М.: Химия, 1968. – 256 с
5. Седов Л.Н., Михайлова З.В. Ненасыщенные полиэфиры. – М.: Химия, 1977. – 231 с
6. Дума В.Н. Модифицирование ненасыщенных полиэфиров олигомерными соединениями// Пласт. массы. – 1990. – №9. – С. 56-58.
7. Физические свойства и характеристики искусственного камня HI-MACS [Електронний ресурс]. URL: http://www.zenonline.ru/support/tech_lit/himacs.htm (Дата звернення 1.05.13).
8. Саундерс Дж. Х., Фриш К. К. Химия полиуретанов. -М.: Химия, 1968.-470с.
9. Райт П., Камминг А. Полиуретановые эластомеры (пер. с англ), Л.:Химия, 1973.-304 с
10. Липатов Ю.С., Керча Ю.Ю., Сергеев Л.М. Структура и свойства полиуретанов.: Киев, 1970.

МОРФОЛОГИЯ И РЕЛАКСАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИСТИРОЛ/ПОЛИЦИНУРАТНЫХ POLYHIPES СО СТРУКТУРОЙ ВПС

О.Г. Пурикова, О.П. Григорьева, А.М. Файнлейб

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины
Харьковское шоссе, 48, 02160, Киев, Украина
purikova@list.ru

Методом эмульсионного темплатного синтеза синтезированы образцы полимерных пен типа polyHIPEs, полимерный каркас которых сформирован на основе поли(стирол-со-диметакрилат триэтиленгликоля) / полициануратных ВПС, полученных in situ последовательным и последовательным способами. Изучены особенности морфологии и вязкоупругие свойства синтезированных образцов polyHIPEs. Показано влияние условий формирования и состава ВПС на структурные показатели (диаметр пор и пор сообщенности) и вязкоупругие характеристики (микрофазовая структура, температура стеклования, интервал стеклования).

PolyHIPEs (polymerized High Internal Phase Emulsions, т.е. полимеризованные высококонцентрированные эмульсии) – это новый перспективный класс полимерных пен с упорядоченной пористой структурой [1–3]. Пены этого класса характеризуются высокой степенью взаимосвязанности пор (средний диаметр пор 5 – 100 мкм), сообщающихся между собой большим количеством более мелких отверстий (поры сообщенности, средний диаметр 0,5 – 10 мкм), пористость polyHIPEs может достигать 99 %, а плотность (ρ) находится в пределах ρ ~ 0,1 – 0,3 г/см^3. Данный класс полимерных пен является эффективным для использования, как в твердофазном органическом синтезе, так и в качестве ионно-обменных смол, носителей катализаторов и др., благодаря своей уникальной структуре, отличной от пен, полученных традиционными способами. Уникальность свойств материалов polyHIPEs обусловлена методом их синтеза. PolyHIPEs получают по технологии эмульсионного темплатинга (emulsion templating). Данная технология заключается в образовании стабильной эмульсии, внешняя фаза которой представляет собой смесь мономеров, а внутренняя – жидкий темплат (~74 % об.), распределенный в виде капель, на поверхности которых формируются тонкие мономерные пленки. В процессе синтеза капли внутренней фазы выполняют роль шаблона, поскольку полимеризация происходит на их внешней поверхности, под воздействием капиллярных сил, действующих в системе тонких мономерных пленок, капли дискретной фазы деформируются и на их поверхности образуются многочисленные отверстия (поры сообщенности). После завершения синтеза и удаления внутренней фазы получается полимерный высокопористый каркас, в котором поры сообщаются друг с другом большим количеством более мелких пор сообщенности.

К сожалению пены типа polyHIPEs имеют невысокую механическую прочность, поэтому актуальной задачей химии высокомолекулярных соединений является разработка новых подходов по улучшению комплекса их физико-механических свойств. Получение polyHIPEs, полимерный каркас которых формируется по принципу взаимопроникающих полимерных сеток (ВПС) – один из перспективных методов по улучшению физико-механических характеристик таких систем.

Целью данной работы было синтезировать серию образцов полимерных пен типа polyHIPEs, используя принцип формирования *in situ* последовательных или последовательных ВПС, и установить для полученных образцов взаимосвязь «синтез–структура–свойства».

В качестве исходных мономеров для синтеза polyHIPEs со структурой ВПС использовали стирол (Ст, Aldrich) и дициановый эфир бисфенола Е (ДЦБЕ, Lonza, Швейцария). Как сомономер для трехмерной сополимеризации стирола использовалали диметакрилат триэтиленгликоля (ДМАТЭГ, Aldrich), соотношение мономеров Ст/ДМАТЭГ сохраняли для всех образцов 42/58 % мас. Как инициатор для полимеризации Ст/ДМАТЭГ применяли α,α'-азоизобутиронитрил (АИБН, Merck). Для стабилизации получаемых эмульсий HIPEs использовали электролит, кристаллогидрат хлорида кальция ($CaCl_2 \cdot 2H_2O$, Merck), и неионные полимерные ПАВ Hypermer 2296 и Hypermer B246sf (Croda, Wirral, Великобритания). Для проведения процесса полициклотримеризации ДЦБЕ использовали каталитическую смесь: ацетилацетонат кобальта (II) ($Co(acac)_2$) и нонилфенол (NPh) (Merck).

Морфология образцов была изучена методом СЭМ, используя электронный микроскоп Jeol JSM 5610 LV, Jeol Ltd., Великобритания. Плотность полимерной матрицы образцов определили, используя Helium Pycnometer (AccuPyc 1330, Micrometrics Ltd., Великобритания). Плотность образцов полимерных пен и их пористость определили, используя специальный анализатор плотности

(GeoPyc 1360, Micrometrics Ltd., Великобритания). Вязкоупругие свойства определялись на динамическом механическом анализаторе ДМА Q800. Прибор использовался в режиме вынужденных синусоидальных колебаний с частотой 10 Гц и амплитуде 50 мкм, нагрузка – 0,1 Н. Измерение вязкоупругих характеристик проводили на образцах в форме шайб с размерами h = 5 мм, d = 12 мм в температурном диапазоне 20 – 260° С со скоростью нагрева 4 С·мин$^{-1}$.

Образцы polyHIPEs были получены методом эмульсионного темплатинга из высококонцентрированных обратных эмульсий, используя принцип формирования *in situ* последовательных и последовательных ВПС. Для получения *in situ* последовательных ВПС соотношение фаз во всех исходных HIPEs сохраняли постоянным: водная фаза составляла 75,7 % мас., масло фаза, смесь мономеров Ст+ДМАТЭГ+ДЦБЕ, 18,9 % мас., содержание эмульгатора также сохраняли постоянным – 5,4 мас.% по отношению к масло фазе. Масло фаза всех HIPEs содержала АИБН (0,36 % мас. по отношению к Ст/ДМАТЭГ и $Co(acac)_2$/NPh (0,48 % мас. по отношению к доле ДЦБЕ). Водная фаза представляла собой 0,53 %-ый раствор электролита $CaCl_2{\cdot}2H_2O$ в деионизированной воде. Содержание ДЦБЕ в эмульсии варьировали от 0 до 16 % мас. по отношению к смеси Ст/ДМАТЭГ. Содержание ПАВ было следующее: 25 % мас. Hypermer 2296 по отношению к смеси Ст/ДМАТЭГ, и 50 % мас. Hypermer B246sf по отношению к ДЦБЕ. Смесь мономеров, а именно Ст, ДМАТЭГ и ДЦБЕ, а также смесь двух ПАВ перемешивали в реакторе при помощи механической мешалки (при скорости перемешивания ~1300 об./мин) в течение 7 мин до достижения однородной смеси. Затем, не останавливая перемешивания, по каплям вводили водный раствор электролита $CaCl_2{\cdot}2H_2O$. Полученные HIPEs заливали в полипропиленовые формы, плотно закрывали и помещали в термошкаф при 75° С на 24 ч для проведения сополимеризации Ст/ДМАТЭГ по свободно-радикальному механизму, получая, таким образом, поли(Ст/ДМАТЭГ) polyHIPEs, содержащие мономер ДЦБЕ. Для удаления воды из образцов их сушили при 100° С до постоянного веса. Для полициклотримеризации ДЦБЕ внутри каркаса поли(Ст/ДМАТЭГ) polyHIPEs, использовали ступенчатый подъем температуры в интервале $T \approx 150 - 250$° С в течение ~ 10 ч. Для получения последовательных ВПС вначале формировали polyHIPE состава поли(Ст/ДМАТЭГ), затем проводили набухание полученной пены в смеси жидкого мономера ДЦБЕ с катализаторами. После этого проводили высокотемпературный синтез ПЦ-сетки в полимерном каркасе образцов polyHIPEs. Были получены образцы polyHIPEs со структурой ВПС, содержание ПЦ-компонента варьировалось от 6 до 78 % мас.

Методом СЭМ было установлено, что в образце polyHIPE состава поли(Ст/ДМАТЭГ) поры имеют относительно узкое распределение по размерам (1,4 – 16,0 мкм), а поры сообщенности в стенках пор имеют диаметр (1,4 – 6,3) мкм, что и обуславливает взаимосвязанность пористой структуры пен. Также были обнаружены единичные поры большего диаметра (22,0 – 35,0 мкм) (Рис.1). Такая открыто-пористая структура пен является типичной для polyHIPEs материалов.

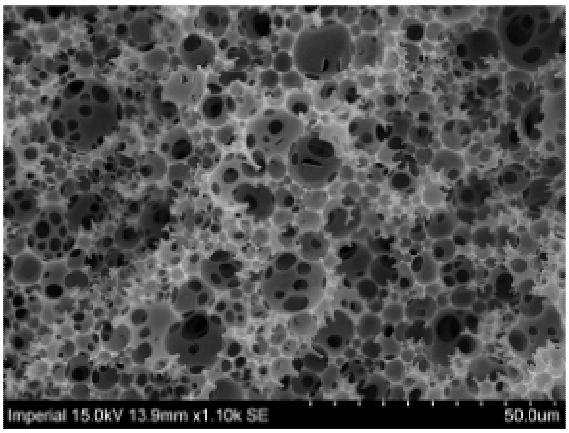


Рисунок 1. СЕМ микрофотография образца polyHIPEs состава поли(Ст/ДМАТЭГ) (45/55 % мас.).

Все исследованные образцы поли(Ст/ДМАТЭГ)/ПЦ polyHIPEs со структурой *in situ* последовательных ВПС имеют аналогичную комплексную морфологию и сообщающуюся пористую структуру (микрофотографии не приводятся), характерную для этого типа полимерных пен, однако несколько отличающуюся от морфологии пены поли(Ст/ДМАТЭГ): $d_{пор}$ ~ 5,8 – 38,1 мкм и $d_{пор\text{-}сообщ}$ ~ 2,4 – 6,0 мкм. Для этих образцов зафиксировано также появление единичных, так называемых, каверн с диаметром d ~ 127 – 462 мкм. Для образца, содержащего 16 % мас. ПЦ, наблюдался рост количества крупных каверн с d ~ 167 – 410 мкм, связанных между собой порами сообщенности с диаметром $d_{пор\text{-}сообщ}$ ~ 5,9 – 7,2 мкм, в пространстве между стенок каверн было обнаружено скопление пор со средними размерами $d_{пор}$ ~ 45,2 – 98,5 мкм. Число крупных пор в polyHIPEs увеличивается с ростом концентрации ДЦБЕ в исходной эмульсии, очевидно, за счет дестабилизации эмульсии и возникновения так называемого явления Оствальдовского созревания. Ребра пор пен со структурой ВПС заметно уплотняются, по сравнению с образцом поли(Ст/ДМАТЭГ), а стенки имеют заметную шероховатость.

Образцы polyHIPEs, полученные с применением принципа последовательных ВПС,

содержащие до ~ 40 % мас. ПЦ, имели комплексную морфологию и сообщающуюся пористую структуру, характерную для полимерных пен типа polyHIPEs. Однако дальнейшее повышение доли ПЦ до 78 % мас., приводило к значительному снижению количества пор и пор сообщенности за счет заполнения порового пространства ПЦ-компонентом в polyHIPEs.

Методом ДМТА изучено влияние концентрации ПЦ на вязкоупругие свойства синтезированных образцов обоих серий поли(Ст/ДМАТЭГ)/ПЦ polyHIPEs (Рис. 2). Установлено, что температура стеклования $T_{ст}$ у образцов, содержащих 3 – 5 % мас. ПЦ, полученных с применением принципа *in situ* последовательных ВПС (Рис. 2а), на 2 – 7° С выше в сравнении с образцом поли(Ст/ДМАТЭГ) polyHIPEs, что свидетельствует об уменьшении подвижности кинетических сегментов макромолекул поли(Ст/ДМАТЭГ), очевидно, за счет их взаимопроникновения с сегментами ПЦ-компонента.

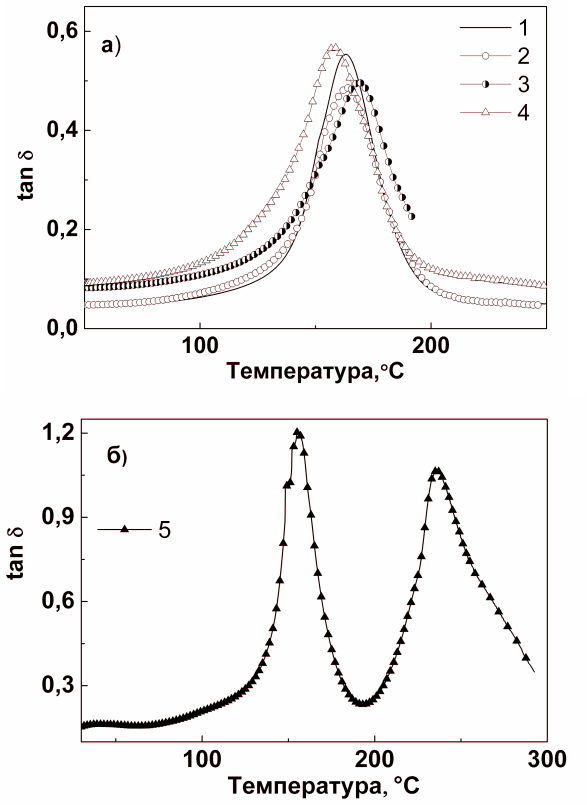


Рисунок 2. Температурные зависимости tan δ для образцов поли(Ст/ДМАТЭГ)/ПЦ polyHIPEs, полученных используя принцип формирования (а) *in situ* последовательных и (б) последовательных ВПС при содержании ПЦ-компонента, % мас.: 1 – 0; 2 – 3; 3 – 5; 4 –16; 5 – 39.

Дальнейшее повышение доли ПЦ до 16 мас.% приводит к снижению величины $T_{ст}$ на 4°С в сравнении с образцом состава поли(Ст/ДМАТЭГ). Можно заключить, что присутствие значительного количества ДЦБЕ (16 % мас.) при формировании поли(Ст/ДМАТЭГ) каркаса, приводит к некоторому повышению дефектности его порового пространства (за счет отмеченного выше явления Оствальдовского созревания), что способствует увеличению подвижности кинетических сегментов макромолекул поли(Ст/ДМАТЭГ). Отметим, что в данных образцах не была зафиксирована $T_{ст}$ ПЦ-компонента (для индивидуального ПЦ $T_{ст}$ ~ 225° С, данные ДСК), что можно объяснить как отсутствием микрофаз, обогащенных ПЦ-компонентом, так и формированием указанных микрофаз малых размеров. Возможно также образование гибридных поли(Ст/ДМАТЭГ)/ПЦ сеток.

В серии образцов поли(Ст/ДМАТЭГ)/ПЦ polyHIPEs, полученных используя принцип формирования последовательных ВПС, удалось получить образцы с содержанием ПЦ-компонента 6 – 78 % мас. Установлено, что при содержании ПЦ-компонента 39 % мас. (Рис. 2б) на температурной зависимости tan δ четко фиксируется два релаксационных перехода, которые соответствуют стеклованию поли(Ст/ДМАТЭГ) и ПЦ-компонентов, однако $T_{ст}$ полистирольного компонента на ~ 6° С меньше в сравнении с индивидуальным поли(Ст/ДМАТЭГ), что объясняется увеличением количества пор большого размера в данном образце (по данным СЭМ).

Таким образом, синтезированы и исследованы новые полимерных пены типа polyHIPEs, полученные с использованием принципа формирования *in situ* последовательных или последовательных ВПС, изучены особенности их морфологии и влияние состава на вязкоупругие свойства образцов поли(Ст/ДМАТЭГ)/ПЦ polyHIPEs.

Авторы выражают благодарность сотрудникам Центра коллективного пользования научными приборами НАН Украины «Теплофизические исследования и анализ» в ИХВС НАНУ Хейлику Ю.П. и Бровко А.А. за проведение исследований вязкоупругих характеристик методом ДМТА.

1. Cameron N. R., Sherrington D. C. // *Adv. Polym. Sci.* – 1996. – 126. – P. 163 – 214.
2. Файнлейб А., Пурикова О., Григорьева О., Бардаш Л., Bismarck A. // Полимерный журнал. –2012. –Том 34, N 4. – С. 315 – 328.
3. Григорьева О., Пурикова О., Бардаш Л., Файнлейб А., Bismarck A. // Полимерный журнал. –2013. –Том 35, N 4. – С. 4 – 21.

МЕТОД ОЦЕНКИ ФАЗОВОЙ НЕОДНОРОДНОСТИ СОВМЕСТНООТВЕРЖДЁННЫХ СИСТЕМ С ОГРАНИЧЕННОЙ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ СОВМЕСТИМОСТЬЮ

С.Н. Савин[1], А.Ю. Попов[1], А.В. Тюрин[1], В.Я. Гоцульский[1], Т.В. Ложичевская[2]

[1]Одесский национальный университет
ул. Дворянская 2, Одесса, 65082, Украина
wrgf31@mail.ru
[2]Одесский национальный медицинский университет
Валиховский пер. 2, Одесса, 65082, Украина

При совместном отверждении термореактивных полимерных систем с образованием трёхмерных пространственных сеток крайне затруднительным является определение соотношения гомополимеров и взаимопроникающих полимерных сеток (ВПС) в полученном материале. Достаточно надёжным способом определения количества фаз в полимерных смесях является метод измерения тангенса механических или диэлектрических потерь при последовательном повышении температуры образца [1]. Но такой способ требует сложной аппаратуры и не даёт возможности оценки геометрических размеров доменов отдельных фаз.

Более удобными для таких исследований могут оказаться оптические методы. В данной работе на примере системы, полученной при сополимеризации полигликольмалеинатфталата (ПГМФ) с триэтиленгликольдиметакрилатом (ТГМ-3) с эпоксидиановой смолой ЭД-20, отверждаемой полиэтиленполиамином (ПЭПА) в различных соотношениях компонентов, показана возможность оценки степени микрофазового разделения по величине светорассеяния и методом микроскопической фазомодуляционной спекл-интерферометрии (ESPI). Мутность образцов определяли с помощью нефелометра (полифотометра) Labor 5311, а ESPI исследования проводили на оригинальной экспериментальной установке [2].

Показано, что с увеличением содержания одного из компонента вследствие снижения растворимости олигомерных систем в процессе формирования полимерных сеток наблюдается образование доменов, соответствующих микрофазам индивидуальных полимеров, диаметром до 1-2 мкм, что, вследствие разницы в показателях преломления фаз, приводит к повышению светорассеивания (Рис.). Для соотношения компонентов до 30% микрофазовое разделение не наблюдается (по крайней мере для доменов диаметром более 0,5 мкм) что также соответствует перегибам на кривой мутности (Рис.). Композиты, полученные при содержании компонентов, отвечающих началу микрофазового разделения отличаются повышенными физико-механическими характеристиками, наименьшая прочность наблюдается у композитов состава 1:1, соответствующему наименьшей термодинамической совместимости полимерных сеток.

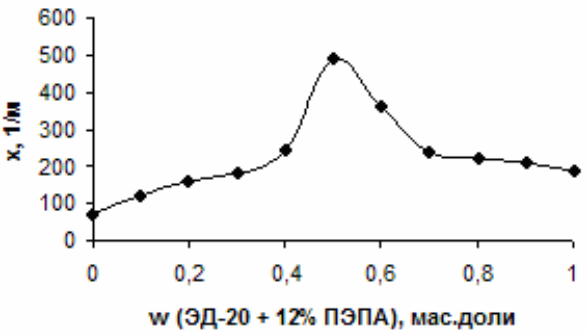


Рисунок. Зависимость мутности композитов от массовой доли компонентов (ЭД-20+12% ПЭПА) + (ПГМФ + 30% ТГМ-3) режим отверждения 20°С 24 ч, 80°С 5 ч, 120°С 5 ч); толщина образцов 2 мм.

Данный метод может быть использован для определения как количества микрофаз в полимерной смеси, так и для оценки размера доменов и степени неоднородности композита. Картину микроскопического распределения фаз можно получить при помощи ESPI микроскопа.

1. Липатов Ю. С., Сергеева Л.М. Взаимопроникающие полимерные сетки. // К.: Наукова думка, 1979.-160 с.
2. А.Ю. Попов, А.В. Тюрин, А.С. Санталов, Л.А. Квітка. Перспективы спекл-интерферометрии для криминалистических исследований. // "Сучасна спеціальна техніка" № 3 (22), 2010, с. 99-109.

СРІБЛОВМІСНІ ПОРИСТІ КОМПОЗИТИ НА ОСНОВІ КОПОЛІМЕРІВ ПОЛІВІНІЛПІРОЛІДОНУ

В.Й. Скорохода, Н.Б. Семенюк, У.В. Костів, Г.Д. Дудок

Національний університет "Львівська політехніка"
вул. С. Бандери, 12, 79013, Львів, Україна
vskorohoda@yahoo.com

Досліджено закономірності формування пористих композиційних гідрогелевих матеріалів на основі кополімерів метакрилових естерів з полівінілпіролідоном з мінеральним наповнювачем. Показано можливість одержання в структурі композиту наночастинок срібла відновленням солей аргентуму третинним нітрогеном полівінілпіролідону. Встановлено вплив природи та кількості мінерального наповнювача, солей аргентуму, складу полімер-мономерної композиції, пороутворювача та стабілізатора піни на швидкість полімеризації та властивості композиційних матеріалів.

Необхідність створення біологічно активних імплантатів для пластики кісткової тканини зумовлена значним розповсюдженням дегенеративно-дистрофічних захворювань хребта та великих суглобів, які потребують хірургічного лікування, а також збільшенням кількості хворих з кістковими дефектами після травм, пухлин та інших захворювань опорно-рухового апарату. Цілеспрямований пошук принципово нових імплантатів для ендопротезування, здатних інтенсивно стимулювати регенерацію кісткової тканини з одночасною пролонгованою фармакологічною дією в місці застосування є важливим питанням як в теоретичному, так і в практичному аспектах. Можливим способом усунення недоліків кальцій-фосфатних матеріалів, які часто застосовуються для таких цілей і мають недостатні міцнісні характеристики, є поєднання їх із полімерною матрицею, яка характеризується заданою пористістю, відіграє роль зв'язного і сприяє ефективному вростанню кісткової тканини. Для одержання таких матриць перспективними є кополімери 2-гідроксіетилметакрилату (ГЕМА) та гліцидилметакрилату (ГМА) з полівінілпіролідоном (ПВП), котрі у складі композицій окрім функції зв'язного забезпечують ефективні транспортні характеристики для ліків.

Однак довготривале, а часом і пожиттєве перебування композиційних матеріалів в організмі людини чи тварини дуже часто супроводжується запальними і відторгувальними процесами, що вимагає постійного введення в організм лікарських препаратів, у т.ч. антибіотиків. Вирішення цієї проблеми частково може бути пов'язане із можливістю використання композитів, які містять частинки мікро-, нано- чи колоїдного срібла як матеріалів з антибактеріальними, антисептичними властивостями. У цьому зв'язку обґрунтовано потребу введення до складу вихідних композицій солей аргентуму, які під час взаємодії з полімерною матрицею ПВП, яка містить третинний нітроген, дали б змогу отримати наночастинки срібла безпосередньо під час формування композиту без використання додаткових токсичних аміновмісних відновлювачів.

Метою даної роботи було розробити нові пористі композиційні матеріали на основі (ко)полімерів (мет)акрилових естерів з ПВП, наповнені мінеральним наповнювачем та частинками срібла, які були б придатними для застосування у медицині у процесах остеогенезу, дослідити вплив композиційного складу на закономірності формування та властивості композиційних матеріалів.

Наночастинки срібла отримували реакцією відновлення солей арґентуму, зокрема арґентуму нітрату та ацетату, третинним нітрогеном ПВП у темряві під час формування композиту. Ступінь завершеності реакції відновлення оцінювали хімічним аналізом вмісту йонів арґентуму. Трансмісійною електронною мікроскопією підтверджено утворення срібла під час взаємодії солей арґентуму з третинним нітрогеном ПВП у вигляді наночастинок як сферичної так і багатогранної форми розміром 20-60 нм. Результати УФ спектроскопічних досліджень підтверджують наявність характерних для срібла смуг поглинання в області 430 нм. Із підвищенням температури середній діаметр наночастинок срібла зростає, а із збільшенням вмісту ПВП – зменшується, що свідчить про те, що ПВП, окрім як активний реагент-відновник є ще й стабілізатором наночастинок, що утворюються.

Однією з основних вимог до біопластичних матеріалів є наявність наскрізної пористої структури із регульованими розмірами мікро- та макропор, яка необхідна для проростання імплантаційного композиту кістковою тканиною. У зв'язку з цим в роботі досліджували вплив режимів полімеризації, складу полімер-мономерної композиції, природи та кількості солей арґентуму, пороутворювача,

модифікуючого агента на формування пористої структури та властивості композитів.

Як пороутворювачі були використані хлороформ, метилен хлористий, циклопентан, гексан, амонію карбонат та кальцію хлорид. У випадку неорганічних пороутворювачів кальцію хлориду та амонію карбонату отримані композиційні матеріали високопористі з дрібними порами, розмір яких не перевищує 0,4 мм. Якісне спінювання композиційного матеріалу спостерігали за вмісту циклопентану у композиції 5…10 мас.%.

Дослідження впливу полімер-мономерного співвідношення на пористість композитів показали пропорційну залежність пористості матеріалу від вмісту ПВП у композиції – вона зростає з 37 % для поліГЕМА до 70% для кополімеру ГЕМА-ПВП із вмістом ПВП у вихідній полімер-мономерній композиції 30 мас.%. Додавання арґентуму нітрату практично не впливає на загальну пористість матеріалу, хоча показник полідисперсності пор зростає.

На формування композиту та його властивості впливає також кількість і природа мінерального наповнювача, а саме гідроксіапатиту (ГА) та трикальцій фосфату. Під час затвердження композицій без ГА отримати пористий матеріал не вдалося навіть за оптимальної кількості пороутворювача. Найоднорідніший за пористістю матеріал із найменшою умовною густиною і найкращими механічними властивостями сформували за вмісту ГА у композиції 70 мас.%. Заміна частини ГА на трикальцій фосфат загалом зменшує пористість і сприяє формуванню матеріалу з ширшим розподіленням пор за розмірами. Окрім кількості ГА, досліджено вплив розмірів частинок ГА на властивості композитів. Із збільшенням розміру частинок ГА понад 0,1 мм загальна пористість композиційних матеріалів зменшується, а умовна густина зростає.

Для модифікації властивостей і одержання матеріалу з ширшими межами експлуатаційних властивостей до композиції додатково вводили поліетиленгліколь (ПЕГ) різної молекулярної маси. Із збільшенням вмісту ПЕГ в композиції загальна пористість композитів зменшується, а середній діаметр пор змінюється за екстремальною залежністю з максимальним значенням для вмісту ПЕГ 35 мас.%. Найбільша пористість характерна для матеріалу з ММ ПЕГ 4000, а найкращі механічні властивості (за міцністю при стисканні) – для ММ ПЕГ 8000.

Оскільки при отвердженні композиції без або з малою кількістю ГА отримати спінений матеріал не вдалося, незважаючи на наявність оптимальної кількості спінюючого агента, а також з метою стабілізації піни після спінення композиції, досліджували вплив природи і кількості стабілізатора піни на властивості композитів. Як стабілізатори піни були використані желатин, ПВС та гліцерин. За вмісту стабілізатора піни 20 мас. % найбільша пористість спостерігається у випадку желатину, найменша – ПВС. Із збільшенням вмісту ПВС та гліцерину загальна пористість композитів дещо зростає.

Із метою встановлення технологічних режимів синтезу пористих кополімерів (мет)акрилових естерів з ПВП, вивчення впливу наповнювача та солей аргентуму на ці параметри здійснювали дослідження кінетики полімеризації композицій. Для порівняння реакційної здатності метакрилових естерів різної природи досліджували кінетику полімеризації композицій ПВП з ГЕМА та ГМА у присутності ГА з розміром частинок 0,1…0,2 мм. Виявлено, що швидкість полімеризації композицій гідрофобного ГМА на початкових стадіях суттєво вища, ніж у разі ГЕМА, що добре корелює з кінетичними дослідженнями дисперсійної полімеризації цих же мономер-полімерних композицій без наповнювача. На перебіг полімеризації впливає і ГА. Композиції, які містять ГА у кількості понад 70мас.%, відзначаються меншою реакційною здатністю порівняно з композиціями без наповнювача. Після додавання до композиції арґентуму нітрату швидкість полімеризації зменшується.

Отримані фотографії наповнених композитів підтверджують наявність у них розвинутої мікро- та макропористої структури, що передбачає ефективне проростання композиту кістковою тканиною.

Таким чином, виконані дослідження дали змогу розробити нові срібловмісні пористі композити і встановити вплив природи та співвідношення вихідних компонентів на властивості наповнених пористих срібловмісних композитів, що буде використано для оптимізації композиційного складу матеріалу для остеогенезу та його подальших досліджень, у т.ч. медико-біологічних.

РЕОЛОГІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ СУМІШЕЙ ПОЛІЕТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТУ ТА ПОЛІКАРБОНАТУ

О.О. Слєпцов, Б.М. Савченко, Н.В. Сова, О.В. Пахаренко

Київський національний університет технологій та дизайну
Немировича-Данченко, 2, 01011, Київ, Україна
zikmne@yandex.ua

Суміші полікарбонату (ПК) з поліетилентерефталатом (ПЕТФ) володіють цінним комплексом механічних властивостей. Введення 5 – 15% ПК в ПЕТФ дозволяє покращити механічні властивості до рівня вищого за первинний ПЕТФ, та збільшити в'язкість розплаву. Особливо цінним це є для вторинної переробки, де створення таких сумішей дозволяє в широких діапазонах регулювати властивості полімерних сумішей. Досліджені суміші ПЕТФ/ПК з різним співвідношенням компонентів. Визначені реологічні характеристики отриманих сумішей. Проаналізовано основні залежності кривих плину від складу сумішей ПЕТФ/ПК.

Вторинна переробка пластмас важлива проблема для полімерної промисловості. Хоча вміст полімерних виробів у відходах відносно невеликий (близько 7-8% за вагою), низька питома вага робить ці відходи добре помітними (близько 18-20% за об'ємом) у навколишньому середовищі. Завдяки високій стійкості до впливу навколишнього середовища дані матеріали зберігаються в природних умовах протягом тривалого часу. Однак, з точки зору впливу на навколишнє середовище утилізація полімерних відходів може розглядатися, як важливий економічний чинник, оскільки енергія і матеріали надходять в повторне використання. Це дозволяє скоротити використання природних ресурсів, знизити негативний вплив на навколишнє середовище, зменшити споживання енергії і, крім того, дає економічну вигоду, при цьому необхідно, щоб техніка вторинної переробки дозволяла отримувати чистий і дешевий продукт (енергію або матеріали). [1]

Суміші полікарбонату (ПК) з поліетилентерефталатом (ПЕТФ) володіють цінним комплексом механічних властивостей. Введення 5 – 15% ПК в ПЕТФ дозволяє покращити механічні властивості до рівня вищого за первинний ПЕТФ, та збільшити в'язкість розплаву. Особливо цінним це є для вторинної переробки, де створення таких сумішей дозволяє в широких діапазонах регулювати властивості полімерних сумішей.

Введення 5% ПЕТФ в ПК підвищує плинність матеріалу в 2,5 разу, а введення 25% в 10 разів. Завдяки зниженої температури і в'язкості досягається значний підвищення продуктивності процесу екструзії розплавів на основі ПК [2].

В якості об'єктів дослідження застосовувались первинні матеріали: ПК марки TRIREX 3027U і ПЕТФ 8200, а також вторинні: ПК отриманий при подрібненні оптичних носіїв інформації (CD / DVD дисків) і ПЕТФ - при подрібненні ємностей для води та суміші різного складу (ПЕТФ/ПК - 95/5, 80/20, 50/50) на їх основі.

Для отримання сумішей ПЕТФ/ПК полімери спочатку піддаються подрібненню до дисперсності 1-3 мм. Після подрібнення матеріал надходить в накопичувальний бункер, де відділяється пилова фракція.

Так як поліефіри дуже чутливі до вмісту вологи, їх висушують у вакуумі або інертному середовищі (ПЕТФ на протязі 5 год при температурі 130-140 °С, ПК - 7год при 115-123°С) до вмісту вологи не більше 0,05%. Степінь висушеності полімерів опосередковано оцінюють за значенням показника текучості розплаву (ПТР). Наявність надлишкової вологи в полімері зумовлює процес гідролітичної деструкції, яка призводить до зменшення молекулярної маси, а отже і до збільшення текучості матеріалу. Значення ПТР для первинного та вторинного ПЕТФ і ПК у висушеному стані повинні складати відповідно: первинний ПЕТФ – 14-12 г/10 хв; вторинний ПЕТФ – 22-18 г/10 хв; первинний ПК – 2-3 г/10 хв; вторинний ПК – 6-4 г/10 хв.

Для переробки суміші використовувався лабораторний екструдер типу ЧП 25х16 з трьома зонами обігріву. Особливістю даного екструдеру є те, що циліндр оснащений зоною дегазації яка дозволяє видаляти низькомолекулярні газоподібні речовини в процесі переробки ПК і ПЕТФ, і сприяє отриманню стренги без пор і газових включень. Температура в зонах екструдеру складає 220°С; 280°С; 280°С. Перед фільєрою розташована розподільна решітка та фільтр, який фільтрує розплав від небажаних включень, а також створює протиток завдяки якому покращується якість змішування розплаву. Крім того на кінці шнеку вмонтовано статичний змішувальний елемент для кращої гомогенізації розплаву полімерів та збільшення часу його перебування в реакційному середовищі машини.

Стренги, що виходять з голівки екструдера надходять в охолоджуючу ванну, в якій циркулює вода з температурою 60-70°С. Після ванни охолодження стренга надходять на гранулятор (пристрій холодної різки), який складається з валків в ріжучого пристрою –

фрези і дозволяє отримувати гранули розміром 3- 5 мм [3].

Визначення реологічних характеристик вихідних полімерів та їх сумішей проводили згідно вимог ISO–1134 та ASTM-2834 на капілярному віскозиметрі ИИРТ-М, модифікованому датчиком переміщення та пристроєм реєстрації даних.

З метою отримання стабільних за якісними показниками виробів та стабілізації їх розмірів у часі, переробку та формування полімерів потрібно здійснювати в області в'язкотекучої деформації. Однак треба пам'ятати, що переробка полімерів в реальних умовах завжди супроводжується і наявністю високоеластичної складової загальної деформації, яка в подальшому проявляється у вигляді релаксаційних явищ. Чіткої межі між текучим і високоеластичним станами встановити не можливо, але фактори, що впливають на зниження частки високоеластичної деформації, відомі. Підвищення температури і зниження молекулярної маси полімерів призводить до зниження високоеластичної деформації і досягнення текучого стану [4].

Однією з найважливіших характеристик процесу течії полімерів є їх в'язкість, яка в основному залежить від температури, напруження зсуву і молекулярної маси полімеру. В результаті проведення досліджень були отримані залежності в'язкості та напруження зсуву від градієнту швидкості для ПЕТФ і ПК (рис. 1-2) та їхніх сумішей при різних температурах та співвідношеннях (рис.3-6).

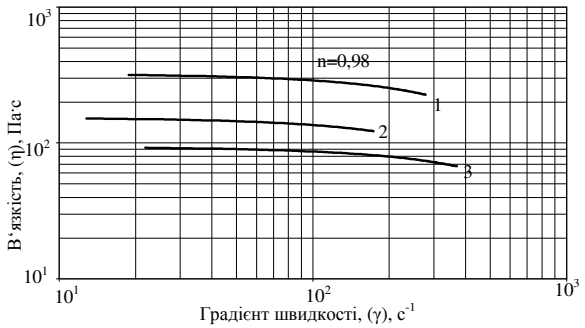


Рисунок 1. Залежність в'язкості від градієнту швидкості для ПЕТФ первинного при різних температурах: 1- 260°С; 2 - 270°С; 3 – 280°С.

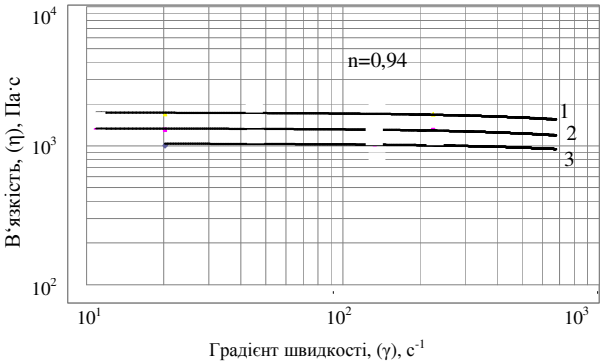


Рисунок 2. Залежність в'язкості від градієнту швидкості для ПК первинного при різних температурах: 1- 260°С; 2 - 270°С; 3 – 280°С.

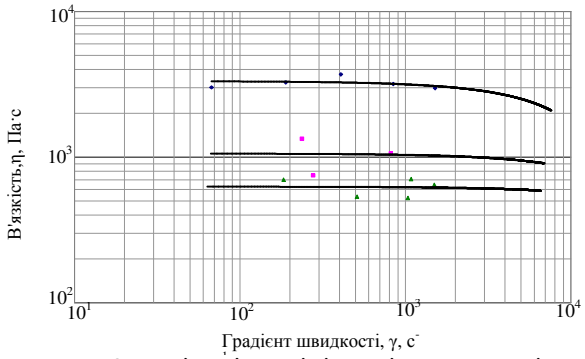


Рисунок 3. Залежність в'язкості від градієнта швидкості для сумішей ПЕТФ/ПК вторинний : 1- 50/50; 2 – 80/20; 3 – 95/5.

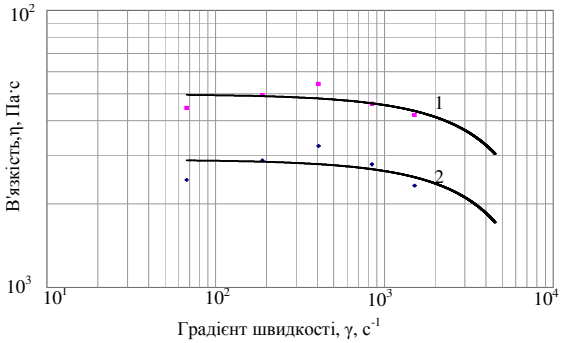


Рисунок 4. Залежність в'язкості від градієнта швидкості для сумішей ПЕТФ/ПК пляшковий 50/50: 1- первинний; 2 – вторинний.

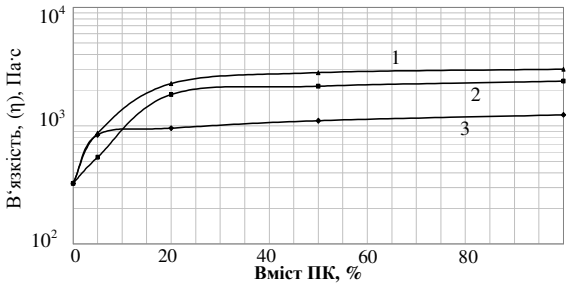


Рисунок 5. Залежність в'язкості суміші від вмісту ПК (Т=280°С): 1- ПК первинний пляшковий; 2 – ПК вторинний пляшковий; 3 – ПК первинний дисковий.

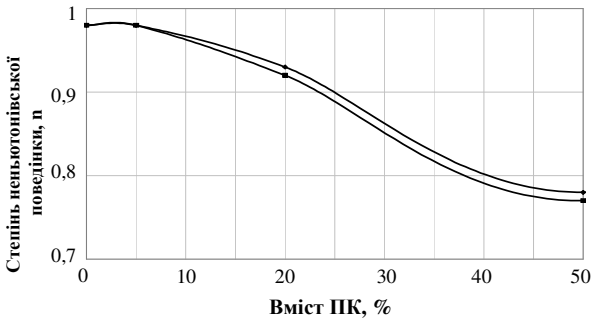


Рисунок 6. Залежність степені неньютонівської поведінки розплаву суміші від вмісту ПК: 1-ПК первинний; 2 –ПК вторинний.

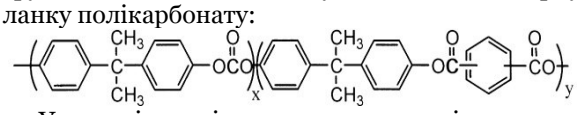
Таблиця

Властивості сумішей ПЕТФ/ПК

Склад композиції		Властивості			
		Розчинність*, %	ПТР**, г/10хв		
			T=260°C	T=270°C	T=280°C
ПЕТФ/ПК первинний пляшковий	95/5	-	2,2	3,2	3,99
	80/20	7,2	1,9	2,17	4,57
	50/50	44,0	1,1	1,75	3,57
ПЕТФ/ПК вторинний пляшковий	95/5	0,8	5,35	7,48	8,33
	80/20	12,0	2,98	3,56	6,56
	50/50	50,0	2,12	4,14	5,17
ПЕТФ/ПК первинний дисковий	95/5	0	4,35	6,7	7,05
	80/20	16,0	3,75	4,68	5,89
	50/50	44,8	2,92	3,55	4,20

Характер отриманих кривих плину для сумішей різного складу підтверджує припущення, що збільшення вмісту ПК в суміші зумовлює зростання аномальності в'язкості розплаву при градієнтах швидкості $\gamma > 103 c^{-1}$. Дане явище пов'язане з різко вираженим неньютонівським характером плину розплаву самого ПК при даних умовах T=260-280. Такі особливості отриманого матеріалу мають велике значення при підборі характеристик обладнання та технологічних параметрів переробки.

Аналізуючи залежність в'язкості розплаву сумішей ПЕТФ/ПК від вмісту різних видів ПК, було помічено, що суттєве різке зростання в'язкості суміші вже при вмісті 5% мас. ПК дискового відбувається, а подальше збільшення вмісту цього компоненту до суттєвих змін не приводить. У випадку використання ПК пляшкового відчутне підвищення в'язкості спостерігається при вмісті 20 % мас. Процес змішування ПЕТФ та ПК супроводжується хімічною взаємодією між їхніми кінцевими функціональними групами, тобто, проходить реакція трансетерифікації в результаті якої утворюється хімічний зв'язок між макромолекулами компонентів суміші. В ПЕТФ група -CH2-CH2-O- заміщується на мономерну ланку полікарбонату:



Утворені довгі макромолекулярні ланцюги мають лінійну структуру. Оскільки ПК дисковий має набагато меншу в'язкість за ПК пляшковий, то вже при вмісті 5 % високорухливі макромолекули забезпечують практично максимальну взаємодію і як результат зростання в'язкості розплаву системи. Менш рухливі макромолекули ПК пляшкового максимальну степінь взаємодії проявляють тільки при вмісті 20%. В процесі змішування між ПЕТФ та ПК проходить реакція трансетерифікації

Запропонований характер взаємодії підтверджується даними розчинності дослідних зразків в метиленхлориді (табл).

Чистий ПК повністю розчинний в метиленхлориді, а ПЕТФ та продукт взаємодії двох полімерів – нерозчинні, тому розчинник вимиває з полімерного зразка тільки непровзаємодіяний ПК. Найбільша степінь взаємодії спостерігається при вмісті 20% ПК пляшкового і 5% ПК дискового, що підтверджується даними реологічних кривих.

Реологічні характеристики, отримані при різних температурах і напруженнях зсуву для полімерів з різними молекулярними масами, молекулярно-масовими розподілами і полімерних сумішей різного складу, дають можливість науково обґрунтувати, правильно вибрати і удосконалити параметри процесу переробки поліефірів та їх сумішей у вироби.

1. Ла Мантиа Ф. Вторичная переработка пластмасс.М.: Профессия. - 2006. - 400 с.
2. Поликарбонат и смеси на его основе. //Ел. ж. plast-tech. – 2008.
3. Пахаренко В.А., Яковлева Р.А., Пахаренко А.В. Полимерные композиционные материалы. К.: Воля. - 2006. – 549 с.
4. Пахаренко В.А., Зверлин В.Г., Привалко В.П. Реологические, теплофизические и коэфициенты трения наполненных термопластов. К.: Наукова думка. - 1983. – 200 с.

ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИЕ УРЕТАН-СИЛИКАТНЫЕ КОМПОЗИТЫ, СОДЕРЖАЩИЕ ПРИРОДНЫЙ ПОЛИСАХАРИД: ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА

И.Н. Бей, О.В. Слисенко

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины
Украина, 02160, Киев, Харьковское шоссе, 48
olgaslisenko@rambler.ru

Получены органо-неорганические композиты на основе уретанового олигомера и водного раствора силиката натрия, модифицированные полисахаридом - альгинатом натрия. Изучено влияние модификатора на механические и термические свойства композитов, а также на их способность разлагаться под действием природных факторов.

За последние 20 лет значительно возросло производство и использование пластиков и композитов на их основе. В результате так называемого «пластикового бума», по данным ассоциации Plastics Europe, производство пластмасс увеличилось с 50 млн. т. в 1950 году до 245 млн. т. в 2008 году. Пластмассы — недорогие и универсальные полимерные материалы, обладающие свойствами, которые делают их идеальным для многочисленных областей применения. Однако эти качества также привели и к возникновению экологической проблемы, связанной с утилизацией пластмасс после истечения срока их эксплуатации. В связи с этим большое внимание стало уделяться использованию так называемых биополимеров – пектина, крахмала, целлюлозы, желатина, солей альгиновой кислоты и др., – а также синтезу композитов на их основе [1]. Рост интереса к биокомпозитам объясняется свойствами, приобретаемыми материалом благодаря введению в композит природных полимеров среди которых: биодеградабельность, отсутствие токсичности, дешевизна, а также большая сырьевая база. Все вышесказанное позволяет использовать такие композиты во многих отраслях народного хозяйства. Среди существующих на сегодня примеров создания биокомпозитов необходимо отметить разработанные пленочные материалы на основе крахмала и монтмориллонита, которые нашли свое применение в качестве упаковочного материала [2]. Предложен способ получения биокомпозитов на основе слоистого модифицированного силиката ректорита и альгината натрия, перспектива использования которых в качестве оболочек таблеток с увеличенной скоростью высвобождения лекарственных средств, а также одноразового, упаковочного материала и суперадсорбента не вызывает сомнения [3].

Среди биоматериалов, представленных сегодня на рынке, особое распространение получили природные полисахариды. В данной работе в качестве биокомпонента в органо-неорганических композитах был использован альгинат натрия (рис. 1). Альгинат натрия представляет собой натуральный биополимер, экстрагируемый из бурых водорослей, молекулы которого построены из остатков β-D-маннуроновой (D-Man) и α-L-гулуроновой кислот (L-Gul), находящихся в пиранозной форме и связанных в линейные цепи 1→4 гликозидными связями. Соотношение D-Man : L-Gul = 1 : 1,04. Данный полисахарид характеризуется отсутствием токсичности, биосовместимостью, способностью к биодеструкции, что способствует его широкому применению в таких областях промышленности, как пищевая, фармацевтическая, косметическая и т.д.

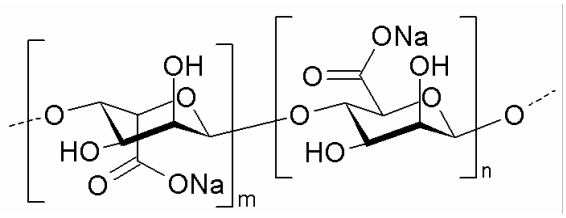


Рисунок 1. Структурная формула альгината натрия.

Органо-неорганические композиты получали на основе макродиизоцианата и раствора силиката натрия. Раствор силиката натрия (cNa), использованный в работе, имеет модуль (молярное соотношение SiO_2/Na_2O) равный 2,85±0,05, плотность 1,49 г/см^3, содержание свободной воды ≈ 50 мас.%. Макродиизоцианат (МДИ), использованный в работе, был получен на основе толуилендиизоцианата (ТДИ, смесь изомеров 2,4- и 2,6-толуилендиизоцианатов, 65:35) и полиоксипропиленгликоля (ПОПГ, M_w = 1050). Биокомпозитные материалы получали введением раствора природного полимера в силикат натрия с последующим добавлением к полученной смеси МДИ при постоянном перемешивании. Соотношение МДИ:cNa в реакционной смеси составляло 60:40 мас.ч. Содержание альгината натрия варьировали от 2 до 6 мас.ч. на 60 мас.ч. МДИ. Полученную композицию отливали на тефлоновую подложку и отверждали на воздухе в течение 14 дней.

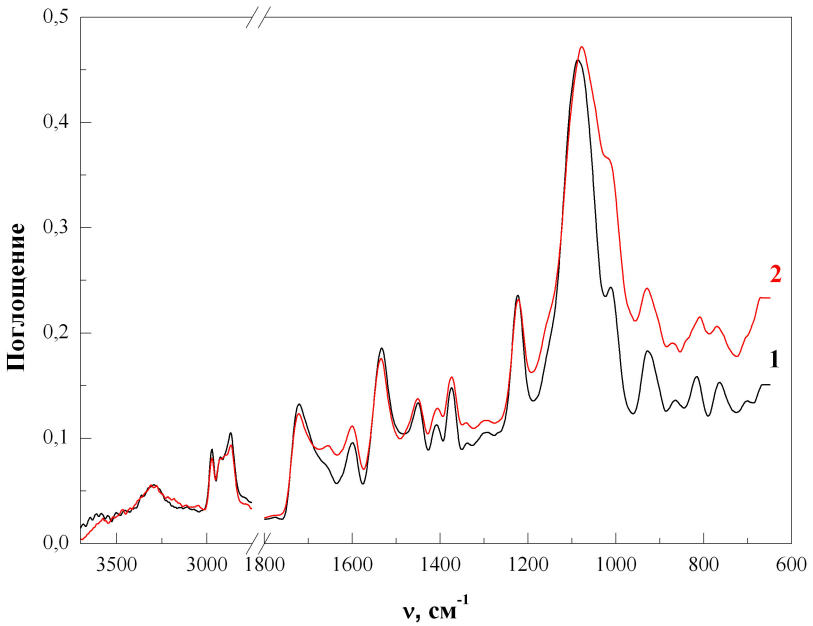


Рисунок 2. ИК-спектры композитов: 1 – МДИ/cNa = 60/40; 2 – МДИ/cNa/aNa = 60/40/6.

Проведенный ИК-спектральный анализ полученных образцов (рис.2) показал отсутствие химического взаимодействия между компонентами в системах МДИ/cNa и МДИ/cNa/aNa. Сравнение полос поглощения модельной системы МДИ/cNa с полисахарид-содержащим композитом, выявило незначительные различия в их спектрах. Из ИК-кривых композитов видно, что введение биополимера aNa практически не влияет на положение и перераспределение основных полос поглощения уретан-силикатной матрицы.

Стойкость исходных полимеров и композитов на их основе к термической деструкции изучали методом ТГА. Установлено, что для aNa характерны 2 стадии разложения с максимумами при 244 °С и 446 °С. Первую стадию разложения относят к дегидратации углеводных циклов с разрывом С-Н и гликозидных С-О-С связей. Появление второго максимума объясняют образованием различных углеродсодержащих соединений, и, главным образом Na_2CO_3. Масса коксового остатка для образца aNa составила 2,6 мас.% (842°С). Анализ ТГА кривых биокомпозита МДИ/cNa/aNa (рис. 3) свидетельствует о том, что деструкция в такой полимерной смеси происходит независимо друг от друга, т.е. аддитивно вкладу термических деструкций каждой их составляющих системы. Таким образом, термическая деструкция МДИ/cNa/aNa протекает в 5 стадий с максимумами при 125 °С (дегидратация образца), 242 °С и 450 °С (разложение aNa), 269 и 358 °С (деструкция уретановых и мочевинных групп МДИ, соответственно). Из представленных данных видно, что композит МДИ/cNa характеризуется более высокой стойкостью к термической деструкции в сравнении с МДИ/cNa/aNa, поскольку для МДИ/cNa характерны более высокие значения температур деструкции и, одновременно, более низкие величины потери массы образцом на каждой стадии разложения, однако отмеченные различия нивелируются при температурах выше 360 °С.

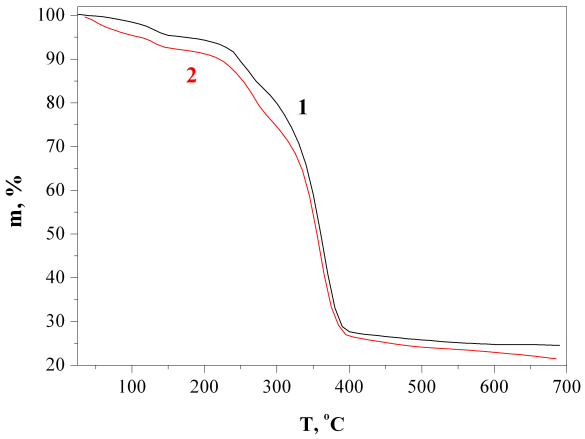


Рисунок 3. Термогравиметрические кривые композитов: 1 – МДИ/cNa = 60/40; 2 – МДИ/cNa/aNa = 60/40/6.

Для определения возможности и степени деградации полученных композитов в естественных условиях под действием факторов окружающей среды (температура, влажность, pH, микроорганизмы) образцы композитов помещали в открытый грунт (тип почвы – серая обеззоленная со слабо-щелочной реакцией) на глубину 5 см и выдерживали в течение 3

месяцев. По истечению указанного срока образцы извлекали из грунта, тщательно промывали дистиллированной водой и сушили до постоянного веса. Изменения, происходящие с исследуемыми материалами, фиксировали по изменению массы образцов. Потеря массы композитов, содержащих полисахарид, за указанное время экспозиции составила до 14%, при этом масса контрольного образца ОНК (МДИ/cNa) практически не изменилась.

1. Coradin T., Allouche J., Boissière M., Livage J. Sol-gel biopolymer/silica nanocomposites in biotechnology // Current Nanoscience. – 2006. - Vol. 2, N3. - P. 219-230.
2. Avella M., De Vlieger J.J., Errico M.E., Fischer S., Vacca P., Volpe M.G. Biodegradable starch/clay nanocomposite films for food packaging applications Food Chem. – 2005. – Vol. 93. – P. 467 – 474
3. Yang L., Liang G., Zhang Z., He Sh., Wang J. Sodium alginate/Na^+-rectorite composite films: preparation, characterization, and properties // J.Appl.Polym.Sci. – 2009. - Vol. 114. – P. 1235–1240

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ СМЕСЕЙ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНЫХ ПОЛИ-3-ГИДРОКСИБУТИРАТА И НАТУРАЛЬНОГО КАУЧУКА

О.Н. Старостенко[1], О.П. Григорьева[1], А.М. Файнлейб[1], В.В. Кременицкий[2], В.Н. Новиченко[2]

[1]Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины
Харьковское шоссе, 48, 02160, Киев, Украина
o_starostenko@ukr.net
[2]Технический центр НАН Украины
ул. Покровская, 13, 04070, Киев, Украина

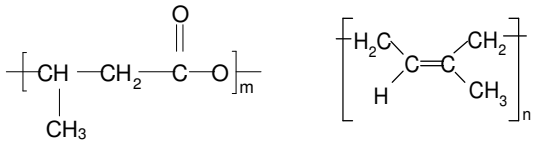
Полимерные смеси на основе поли-3-гидроксибутирата (ПГБ) и натурального каучука (НК) были получены поливом из хлороформа и изучены методами СЭМ, ТГА, ДСК. Показано, что микрофазовая структура и теплофизические свойства ПГБ/НК смесей изменяются при варьировании соотношения компонентов системы.

Известно, что большинство изделий из термопластов характеризуются высокой долговечностью, однако это способствует накоплению их отходов в природной среде обитания человека, что значительно усложняет решение вопроса их утилизации (например, только ~5 % из 1 трлн пластиковых пакетов, производимых в США, подвергаются вторичной переработке) [1]. Исследования последних лет показали, что экономически выгодным решением данной проблемы является создание термопластов, способных к биодеструкции под воздействием, например, различных микроорганизмов [2, 3].

Полигидроксиалканоаты (ПГА) – полимеры природного (микробного) происхождения в последнее время привлекают все больше внимания ученых, поскольку ПГА являются биосовместимыми и биодеградабельными полимерами одновременно, их свойства близки к свойствам традиционного полипропилена. Однако ПГА характеризуются высокой температурой плавления и низкой ударной прочностью, при этом их цена пока выше, чем у традиционных термопластов. Натуральные каучуки относятся к классу эластомеров, они также способны подвергаться биодеструкции под воздействием некоторых видов бактерий и грибов. Использование каучуков для получения смесей с ПГА позволяет создавать термопластичные полимерные материалы, в которых можно контролировано регулировать температуру плавления ($T_{пл}$) и степень кристалличности ($X_{кр}$) ПГА, а также ряд других физико-механических свойств материалов на их основе.

Целью данной работы было получить пленочные материалы на основе смесей полимеров природного происхождения, таких как поли-3-гидроксибутират (ПГБ) и натуральный каучук (НК), изучить их морфологические особенности и свойства в зависимости от соотношения компонентов.

ПГБ (рис. 1а) был предоставлен фирмой “Biomer” (Germany). НК (рис. 1б) был получен от фирмы “Brasilstex Industria e Comercio de Borrachas Ltda” (Brazil). Пленочные образцы состава ПГБ/НК были получены путем полива раствора (растворитель - хлороформ марки “чда”, 1%-ный раствор) на тефлоновые подложки с последующей сушкой образцов до постоянного веса. Содержание НК в образцах варьировали от 2 до 40 мас. %.



а) б)

Рисунок 1. Химическая структура полимерной цепи ПГБ (а) и натурального каучука (б).

Методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) были изучены морфологические особенности полученных ПГБ/НК пленочных образцов, использовали электронный микроскоп фирмы Jeol JSM-6490 (Tokyo, Japan) с разрешающей способностью 3 нм, предварительно поверхность образцов была покрыта слоем платины толщиной 300 Å, ускоряющее напряжение при сканировании поверхности образцов составило 20 кВ. Методом термогравиметрического анализа (ТГА) изучена стойкость ПГБ/НК образцов к термоокислительной деструкции, использовали анализатор “TA Instruments TGA Q-50”, скорость линейного нагрева образцов была 20 °С/мин, диапазон температур $T \approx 20 – 600$ °С, измерения проводили на воздухе. Теплофизические свойства образцов изучали методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) с использованием калориметра “TA Instruments 2920 MDSC” в температурном интервале $T \approx -80 – 210$ °С и скорости нагрева образцов 20 °С/мин. Для исследованных образцов использовали режим сканирования “нагрев-охлаждение-нагрев”, для анализа были выбраны ДСК-термограммы, полученные при втором нагреве образца, что позволило

исключить влияние предыстории его приготовления на теплофизические характеристики. Середина эндотермического перехода на кривой температурной зависимости теплоемкости $C_p=f(T)$ соответствовала температуре стеклования ($T_{ст}$). Температура плавления ($T_{пл}$) соответствовала максимуму на эндотерме плавления, теплоту плавления (ΔH) рассчитывали по площади под пиком плавления, а степень кристалличности ($X_{кр}$) рассчитывали принимая во внимание значение энтальпии плавления 100% кристалличного ПГБ, которое составляет $\Delta H_{пл}$ = 146 Дж/г [4].

Типичные микрофотографии СЭМ поверхности образцов состава ПГБ/НК, содержащих 15 и 40 мас. % НК, представлены, соответственно, на рис. 1а и 1б, для сравнения приведена микрофотография поверхности индивидуального ПГБ (рис. 1в).

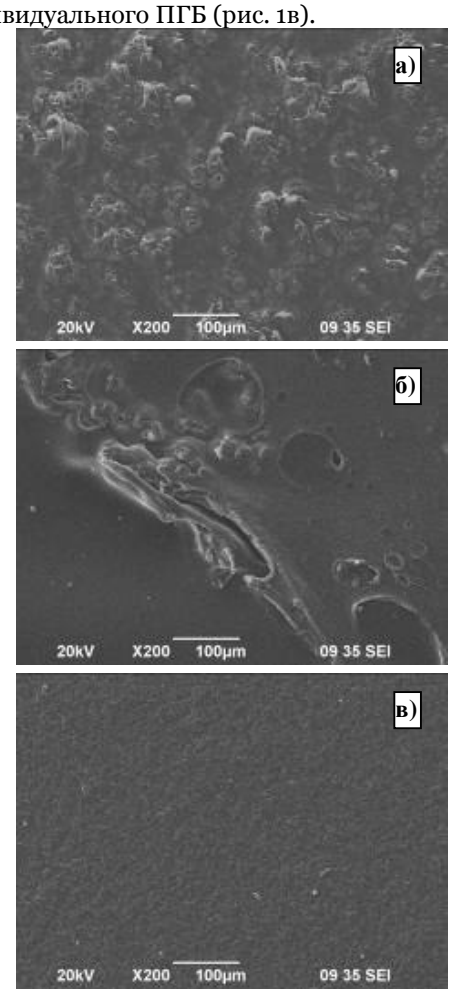


Рисунок 2. СЭМ микрофотографии смесей ПГБ/НК, содержащих 15 мас. % (а) и 40 мас. % (б) НК, а также исходного ПГБ (в).

Установлено, что в исследуемых образцах имеет место микрофазовое разделение компонентов системы, о чем свидетельствует присутствие на микрофотографиях образцов каплевидных (сферических) включений эластомерной фазы, распределенных в термопластичной ПГБ-матрице. На основании анализа данных морфологических особенностей исследуемых образцов сделано предположение, что в процессе получения образцов микрофазовое разделение компонентов происходило по механизму нуклеации и роста. Обнаружено, что с повышением в образцах доли НК размер доменов дисперсной эластомерной фазы закономерно повышается. Так, в образце состава ПГБ/НК=85/15 мас.% средний размер каучуковых доменов был равен ≈10—20 мкм, однако для образца ПГБ/НК=60/40 мас.% размеры эластомерных доменов НК варьировались от ~ 10 до 100 мкм. Полученные нами результаты согласуются с данными работы [5], где при исследовании смесей на основе ПГБ и этилен-пропилен-диенового каучука (ЭПДК) было показано, что с увеличением содержания ЭПДК размеры его дисперсных фаз также существенно возрастал, авторы объяснили этот эффект коалесценцией дисперсных частичек ЭПДК.

Методом ТГА установлено, что индивидуальный ПГБ характеризуется достаточно высокой устойчивостью к термоокислительной деструкции (рис. 3): температура начала деструкции лежит в области $T_{д(нач)}$ ≈ 241 °С, а температура максимальной скорости деструкции $T_{д(макс)}$ ≈ 268 °С. Как видно из рис. 3 основная деструкция образца ПГБ происходит в довольно узком температурном интервале, что может свидетельствовать о его высокой химической однородности. Индивидуальный НК также характеризуется высокой устойчивостью к термоокислительной деструкции: $T_{д(нач)}$ ≈ 294 °С, а $T_{д(макс)}$ ≈ 372 °С. Обнаружено, что все синтезированные ПГБ/НК смеси характеризуются высокой устойчивостью к термоокислительной деструкции, причем с повышением содержания НК-составляющей термостойкость их закономерно, однако неаддитивно, повышается.

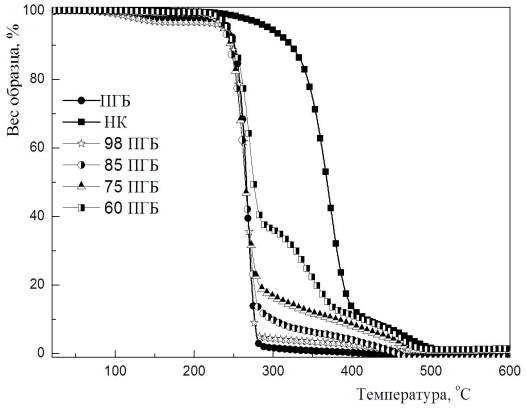


Рисунок 3. ТГА кривые смесей ПГБ/НК (состав указан на рисунке).

Методом ДСК изучены теплофизические свойства индивидуальных ПГБ и НК, а также смесевых образцов состава ПГБ/НК, результаты представлены в таблице. Установлено, что индивидуальный ПГБ является полукристаллическим полимером: температура плавления $T_{пл} \approx 174{,}1$ °С, температура стеклования $T_{ст} \approx 3{,}3$ °С. Индивидуальный НК является полностью аморфным полимером ($T_{ст} \approx -61{,}9$ °С).

Таблица

Теплофизические свойства ПГБ/НК смесей

Состав образцов ПГБ : НК, мас. %	$T_{ст}$, °С	ΔCp, Дж/г·град	$T_{пл}$, °С	$\Delta H_{пл}$, Дж/град	$X_{кр}$, %
100 : 0	3,3	0,207	173,9	77,5	53,1
98 : 2	7,9	0,199	171,2	64,0	44,7
95 : 5	3,1	0,250	174,5	75,7	54,6
90 : 10	3,9	0,378	172,3	61,8	47,0
85 : 15	−64,9; 11,6	0,170; 0,202	170,1	50,0	40,3
75 : 25	−63,3; 10,3	0,215; 0,194	172,3	55,7	50,9
60 : 40	−62,9; 4,1	0,242; 0,275	172,3	33,5	38,2
0 : 100	−61,9	0,502	-	-	-

Из ДСК-данных, представленных в таблице, следует, что введение всего 2 мас. % НК в ПГБ-матрицу повышает величину $T_{ст}$ на ≈ 4,6 °С, снижает величину $T_{пл}$ ПГБ на ≈ 2,7 °С, а степень кристалличности уменьшается на ≈ 8,4 %. При содержании НК > 15 мас.% в ПГБ/НК смесях в области отрицательных температур фиксируется $T_{ст}$ дисперсной микрофазы, обогащенной НК. Одновременно для этих образцов отмечено повышение величины $T_{ст}$ ПГБ-матрицы (в сравнении с $T_{ст}$ индивидуального ПГБ), что свидетельствует о затруднении сегментальной подвижности макромолекул ПГБ.

Можно предположить, что в данных образцах формируются микрообласти смешанных составов, где присутствуют сегменты макромолекул обоих оба полимеров.

Таким образом, проведенные исследования смесей на основе ПГБ и НК, показали, что в исследуемых образцах имеет место микрофазовое разделение компонентов системы, которое усиливается с увеличением содержания НК. Введение эластомерного компонента в ПГБ-матрицу закономерно, но неаддитивно, повышает стойкость ПГБ/НК образцов к термоокислительной деструкции. Установлено, что микрофазовая структура и теплофизические свойства ПГБ/НК смесей существенным образом изменяются при варьировании соотношения компонентов системы.

1. Sivan A. New perspectives in plastic biodegradation // Curr. Opin. Biotechnol. – 2011. – Vol. 22. – P. 422-426.
2. Shimao M. Biodegradation of plastics // Curr. Opin. Biotechnol. – 2001. – Vol. 12. – P. 242-247.
3. Accumulation and fragmentation of plastic debris in global environments / D. Barnes, F. Galgani, R. Thompson, M. Barlaz // Philos. Trans. R. Soc. Lond. B Biol. Sci. – 2009. – Vol. 364. – P. 1985-1998.
4. Crystallization and morphology of a bacterial thermoplastic: poly-3-hydroxybutyrate / P. J. Barham, A. Keller, E. L. Otun and P. A. Holmes // J. Mater. Sci. – 1984. – Vol. 19. – P. 2781-2794.
5. Influence of the rubbery phase on the crystallinity and thermomechanical properties of poly(3-hydroxybutyrate)/elastomer blends / P.S. Cavao, J.-M. Chenal, C. Gauthier, N.R. Demarquette, A.M.D. Santos, J.Y. Cavaille // Polym. Int. – 2010. – Vol. 59. – P. 851-858.

INFLUENCE OF PORE FORMATION PROCEDURE ON MORPHOLOGY OF NANOPOROUS THERMOSTABLE POLYCYANURATE-BASED NUCLEAR MEMBRANES

O.M. Starostenko[1], K.G. Gusakova[1], O.M. Fainleib[1], O.P. Grygoryeva[1], D. Grande[2]

[1]Institute of Macromolecular Chemistry of the NAS of Ukraine
48 Kharkivs'ke shose, 02160 Kyiv, Ukraine
o_starostenko@ukr.net
[2]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

Nanoporous polycyanurate-based nuclear membranes were synthesized and studied using SEM. It was shown that increasing of etching procedure duration promotes the development of well-defined porous structure, and the sensitization improves the final porosity of materials at short-term etching.

Porous materials, especially based on different polymers, are widely used in various industries (chemistry, engineering, biotechnology, microelectronics, etc.) as highly efficient membranes, porous substrates, selective adsorbents and filters, porous electrodes for fuel cells, sensors or insulators etc. Over the last 30 years intensive progress in synthesis and characterization techniques of porous polymer materials was noticed, appearing in advances in molecular and micellar imprinting, sol-gel techniques, radiation technologies and others stipulated by growing requirements of the up-to-date technologies [1-3]. The development of thermostable porous membranes is of great interest in many advanced technologies. The manufacture of porous materials based on thermostable polymers is generally implemented through the irradiation of thin films by high-energy particles (ions of heavy metals for instance), followed by a track-etching procedure [4-6], as well as by their *in situ* synthesis in the presence of different porogens (for example gases, solvents, thermally or photochemically labile thermoplastic polymers) with their further removal [7, 8]. In the first way, the method consists in irradiating of thin polymer films with high-energy particles such as heavy ions, formed by the decay of heavy atomic nuclei (Ar, Kr, Xe, U), protons, α-particles, etc. As a result the radiation destruction of macromolecules in bulk occurs and tracks (channels with fragments of polymer macromolecules) are formed [9, 10]. During subsequent etching of the irradiated films by alkalis, acids, oxidizers or other chemicals the fragments of macromolecules are leached out from the tracks leading to formation of pore structure. This method provides the formation of interconnected pores of regular geometry and nearly the same diameter. Applicability of nuclear technologies in producing of porous polymers is limited mainly by the film thickness (generally not exceeding 50-60 μm) and by the rate of particle flux, while size and shape (cylindrical, conical, bottle-like etc.) of the pores formed strongly depend on a choice of the type of particles used, the etching composition and conditions (temperature, pressure, duration of etching etc.) [9, 10]. Track-etched porous polymer materials have distinct advantages over conventionally synthesized porous polymers due to their precisely determined structure with controllable pore size, shape and density and meet the required transport and retention characteristics [9]. Moreover, the surface of the porous materials produced can be relatively easily modified (by graft polymerization, adsorption of low molecular weight, oligomeric and polymer surfactants, etc.), and one can obtain the charged membranes, membranes with special properties, composite micro-, ultra- and nano-filtration membranes, etc. [10].

The aim of the present work is to study the influence of pore formation procedure on morphology of the resulting porous structure of PCN-based films.

1,1′-bis(4-cyanatophenyl) ethane (dicyanate ester of bisphenol E, DCBE), under the trade name Primaset LECy, and 1,1′-bis(4-cyanatophenyl) methane (dicyanate ester of bisphenol A, DCBA), under the trade name Primaset BADCy, were kindly supplied by Lonza (Bazel, Switzerland), and were used as received. Polyurethane (PU, under the trade name "Vitur T-261", $M_w \approx 40\,000$) was purchased from SPC "Vitur" Ltd. (Vladimir, Russia), and was used as received. Poly(tetramethyleneglycol) (PTMG, under the trade name "Polyfurit-1000") was supplied by Fergana chemical factory of furan products (Fergana, Uzbekistan), and was dried at 353 K during 6 hrs under vacuum before using. Catalysts (cobalt acetyl acetonate, nonylphenol) were supplied by Aldrich.

Generation of porous thin films was accomplished through several stages, namely obtaining of PCN-based thin films (thickness up to 100μm) followed by irradiation with α-particles and subsequent etching. To increase etching rate additional partial sensitization of the irradiated samples prior to etching was also fulfilled. To improve mechanical strength and facilitate etching process the modified PCN samples along with pure PCN films were also generated. Linear reactive PU or PTMG as modifiers were used. The amount of the latters was equal to 10 wt.%. On the first stage modifier was dissolved in the melt of PCN monomer (DCBE or DCBA) with co-catalyst (cobalt

acetylacetonate (0.17 phr) and nonylphenol (2 phr)) at 80-100 °C and the mixture was degassed for 5 min at the same temperature under vacuum. The composition prepared was poured into a PTFE-coated mold. The curing cycle consisted of 3 sequential stages: 5 h at 150 °C, 3 h at 180 °C and 1 h at 210 °C. After synthesis the films obtained were irradiated by α-particles with energy of 27.2 MeV using Cyclotron U-120. Density of the particles passed through the sample was varied from 2.65×1010 to 5.53×1010 particles/cm². In order to sensitize the chemical etching rate of tracks in PCN-based membranes postradiational UV irradiation (photosensitivity) was used. Sensitization stage was performed by γ-irradiation at 1.4 Gy for ~17 min. After irradiation the sensitized and non-sensitized films were etched using two different approaches. In the first case films were etched with solution of 5% KOH in water-ethanol mixture at 70 °C for 35 min (short-term etching) and in the second one the time of etching was 180 min (long-term etching). The final films obtained were neutralized in 0.1N HCl, washed and dried up to constant weight.

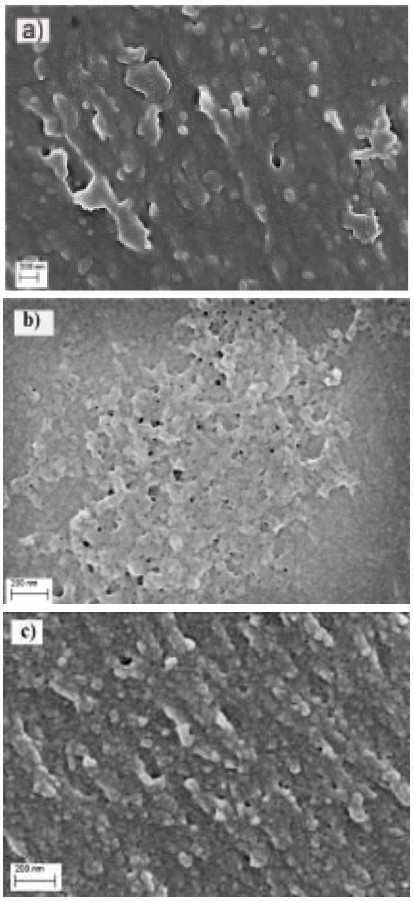


Figure 1. SEM micrographs of surfaces of the porous PCN/PTMG samples obtained using: a) short-term track etching; b) long-term track etching; c) short-term track etching with additional sensitization.

The morphology of the samples was examined by Scanning Electron Microscopy (SEM) using a LEO 1530 microscope equipped with a high-vacuum Gemini column. Prior to analyses, the samples were coated with a Pd/Au alloy in a Cressington 208 HR sputter-coater. The SEM results for PCN/PTMG films produced are shown in Figure 1.

One can see the formation of porous structure even after short-term etching with minor pores sizing ~ 20-50 nm (cf. Fig. 1a). Increasing of etching time from 35 to 180 min leads to generation of more well-defined porous structure of high regularity with the same pore diameters (cf. Fig. 1b). It is known, that additional sensitization of irradiated polymer films can improve the final porosity due to increasing of selectivity of track etching. From Fig. 1c one can see that sensitization of irradiated PCN/PTMG films allowed formation of more well-defined pores as compared to non-sensitized sample (Fig.1a) and to develop regular porosity of the same pore shape as for the sample etched for 180 min (Fig. 1b) but ~ 6 times faster.

Figure 2 shows SEM micrographs of the PCN/PU nuclear membranes prepared using long-term etching without (cf. Fig. 2a) and with (cf. Fig. 2b) sensitization. No significant differences are observed between both surfaces of the films. Pore sizes for the both samples are varied from 10 to 50 nm and average pore size ~ 20-30 nm. It can be concluded that application of long-term track etching exclude the sensitization stage, since morphology of resulted films is identical.

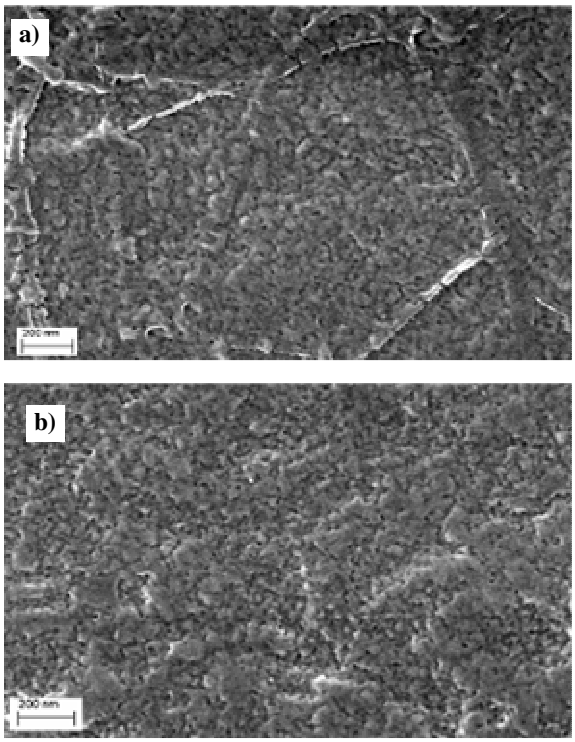


Figure 2. SEM micrographs of surfaces of porous PCN/PU nuclear membranes obtained using: a) long-term track etching technique; b) long-term track etching technique with additional sensitization.

Nanoporous PCN-based nuclear membranes of different pore structure were successfully synthesized. It was established that increasing of etching procedure leads to development of more well-defined porous structure. It was found that sensitization improves the final porosity of polymer films studied at short-term etching.

Acknowledgement. The authors gratefully acknowledge the NAS of Ukraine and the CNRS of France for financial support through PICS project No. 5700 (Ukraine-France cooperation 2011-2013).

1. Bryk M.T. The encyclopedia of membranes in two volumes. Vol. 1, 2 Kyiv-Mohyla Academy, Kyiv, Ukraine, 2005, 2006
2. Ensinger W., Sudowe R., Brandt R., Neumann R. Gas separation in nanoporous membranes formed by etching ion irradiated polymer foils // Rad. Phys. Chem. – 2010. – Vol. 79. – P. 204-207.
3. Waheed A., Forsyth D., Watts A., Saad A.F., Mitchell G.R., Farmer M., Harris P.J.F. The track nanotechnology // Rad. Meas. – 2009. – Vol. 44. – P. 1109-1113.
4. Trautmann C., Brüchle W., Spohr R., Vetter J., Angert N. Pore geometry of etched ion tracks in polyimide // Nucl. Inst. Meth. B. – 1996. – Vol. 111. – P. 70-74.
5. Apel P., Blonskaya I. V., Dmitriev S. N., Orelovitch O. L., Sartowska B. Structure of polycarbonate track-etch membranes: origin of the "paradoxical" pore shape // J. Membr. Sci. – 2006. – Vol. 282. – P. 393-400.
6. Musket R. G. Extending ion-track lithography to the low-energy ion regime // J. Appl. Phys. – 2006. – Vol. 99. – P. 114314-114315.
7. Hedrick J. L., Carter K. R., Labadie J. W., Miller R. D., Volksen W., Hawker C. J., Yoon D. Y., Russell T. P., McGrath J. E., Briber R. M. Nanoporous polyimides // Adv. Polym. Sci. – 1999. – Vol. 141. – P. 1-43.
8. Merlet S., Marestin C., Schiets F., Romeyer O., Mercier R. Preparation and characterization of nanocellular poly(phenylquinoxaline) foams. A new approach to nanoporous high-performance polymers // Macromolecules – 2007. – Vol. 40. – P. 2070-2078.
9. Apel P. Track etching technique in membrane technology // Rad. Meas. – 2001. - Vol. 34, No 1-6. – P. 559-566.
10. Ilić R., Skvarč J., Golovchenko A.N. Nuclear tracks: present and future perspectives // Rad. Meas. – 2003. – Vol. 36, No 1-6. – P. 83-88.

МОДИФІКАЦІЯ ФЕНОЛО-ФОРМАЛЬДЕГІДНИХ ОЛІГОМЕРІВ ПЕРОКСИДНОЮ ПОХІДНОЮ ЕПОКСИДНОЇ СМОЛИ

Г.М. Страп, О.Т. Астахова, О.М. Шищак, М.М. Братичак

Національний університет «Львівська політехніка»
вул. Степана Бандери 12, 79013, Львів, Україна
mbratych@polynet.lviv.ua

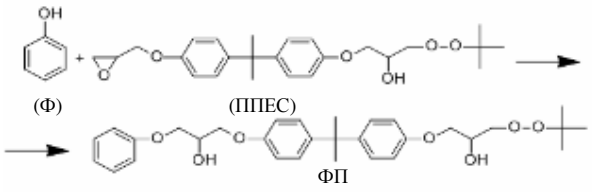
Вивчена можливість модифікації феноло-формальдегідного олігомеру пероксидною похідною епоксидної смоли, використовуючи як каталізатор гідроксид калію, та запропонована методика синтезу. Отримано основні кінетичні залежності впливу температури, кількості каталізатора та тривалості процесу на вихід та якість продукту. Структура синтезованої смоли підтверджена хімічними та ІЧ- спектроскопічними методами дослідження.

Феноло-формальдегідні олігомери (ФФО) є доступними продуктами та знаходять застосування при виробництві заливочних компаундів, захисних покрить, синтетичних клеїв, мастик тощо [1]. Перевагою виробів на основі ФФО є те, що вони є дешевими і характеризуються високою твердістю і стійкістю до агресивних середовищ та мають високу теплостійкість [2]. До недоліків таких олігомерів слід віднести їх невисоку адгезію та погану еластичність [2]. Покращення експлуатаційних характеристик виробів, в склад яких входять ФФО, можна досягнути внаслідок модифікування таких олігомерів різноманітними сполуками [3].

З усіх відомих способів хімічної модифікації ФФО на особливу увагу заслуговує метод, в якому проводять взаємодію таких олігомерів з епоксидними сполуками, такими як епоксидні смоли [4], епіхлоргідрин[5] та 1,2-епокси-3-трет-бутилпероксипропан [6].

У роботі вивчена можливість хімічної модифікації ФФО пероксидною похідною епоксидної смоли (ППЕС).

В зв'язку з тим, що вивчення кінетики між ФФО та ППЕС викликає затруднення, кінетику взаємодії фенольної групи з епоксидною групою ППЕС вивчали на прикладі реакції між фенолом (Ф) і ППЕС за рівнянням:



Вивчено вплив температури, кількості каталізатора, співвідношення вихідних речовин та тривалості процесу на характеристику і вихід продукту. Контроль за перебігом реакції проводили внаслідок визначення концентрації епоксидних груп, активного кисню та кислотності у реакційній суміші [7].

З рисунку знаходимо, що реакція між фенолом і ППЕС описується рівнянням другого порядку. Разом з цим на рисунку та в табл. 1 показано, що найбільша швидкість реакції фенолу з ППЕС спостерігається у випадку 0,8 моль КОН на одну фенольну групу фенолу.

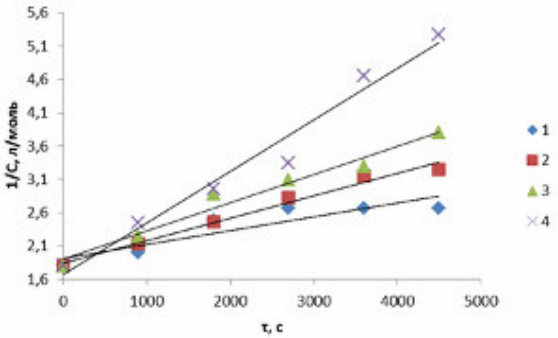


Рисунок. Кінетичні анаморфози в координатах $1/[C]_{еп.гр.}$ – τ для реакції фенолу з ППЕС за 333 К у середовищі ізопропілового спирту за кількості КОН: 0,2 (1); 0,4 (2); 0,6 (3); і 0,8 (4) молів на фенольну групу фенолу. Кількість ППЕС складає 1 моль на моль фенолу.

За цих умов, як показали дослідження спостерігається випадання осаду. Тому надалі вплив температури на швидкість протікання такої реакції вивчали за кількості каталізатора 0,6 моля на фенольну групу фенолу (табл.1).

Таблиця 1

Ефективні константи швидкості реакції фенолу з ППЕС

Кількість КОН на одну фенольну групу, моль	Температура реакції, К	$К_{еф}\times10^4$, л/(моль·с)
0,2	333	2,0 ± 0,04
0,4	333	3,0 ± 0,08
0,6	333	4,0 ± 0,19
0,8	333	8,0 ± 0,16
0,6	313	0,4 ± 0,02
0,6	323	2,0 ± 0,05

Примітка: реакційне середовище ізопропіловий спирт.

Зниження температури реакції приводить до зменшення ефективної константи швидкості між фенолом і ППЕС (табл.1), але для дослідження були вибрані більш низькі температури.

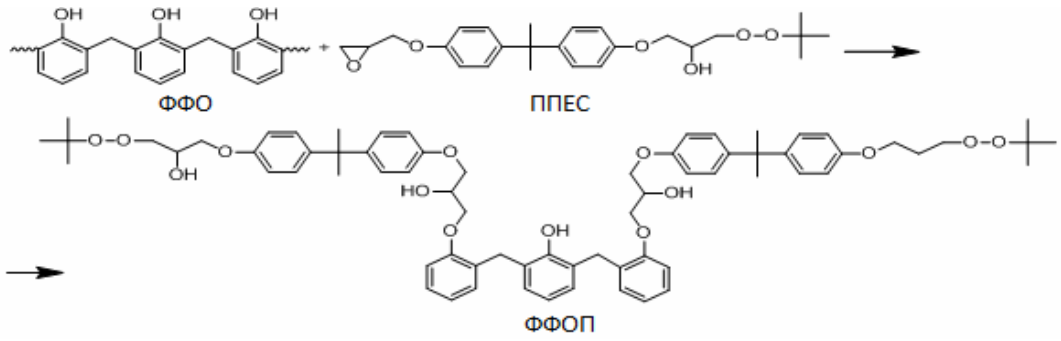
Зменшення температури реакції між фенолом і ППЕС викликано також тим, що

пероксидні групи в присутності лугу є нестійкими і вже за температури 323 К можуть розкладатися.

Інтерпритація результатів отриманих за різних температур в Ареніусівських координатах дала можливість встановити ефективну енергію активації реакції, яка у даному випадку становить 70,30 ± 1,05 кДж/моль.

Отримані вище результати були використані для вивчення реакції між ФФО і ППЕС.

Реакцію між ФФО і ППЕС можна подати таким рівнянням:



Таблиця 2

Умови синтезу та характеристика продуктів реакції

Кількість КОН, молі на 1 фенольну групу ФФО	Температура реакції, К	Тривалість реакції, год	Співвідношення ФФО : ППЕС, молі	Характеристика отриманого продукту		
				Е. ч., %	[$O_{акт}$], %	Вихід, %
0,6	323	0,5	1,0 : 0,5	2,2	1,8	90
0,6	323	1,0	1,0 : 0,5	1,4	1,6	90
0,6	323	2,0	1,0 : 0,5	1,2	2,0	64
0,6	333	2,0	1,0 : 1,0	відсутнє	1,8	50
0,4	323	0,5	1,0 : 0,5	3,4	1,2	98
0,4	323	3,0	1,0 : 0,5	2,3	1,1	98
0,4	323	5,0	1,0 : 0,5	відсутнє	1,6	71
0,4	323	6,0	1,0 : 1,0	відсутнє	1,2	85
0,2	323	5,0	1,0 : 0,5	1,4	1,3	100

Примітка: реакційне середовище ізопропіловий спирт.

Вплив кількості гідроксиду калію як каталізатора, співвідношення вихідних реагентів, температура та тривалість процесу на характеристику отриманої суміші ілюструє табл.2.

З табл. 2 знаходимо, що за кількості КОН – 0,4 моля, температури 323 К, співвідношення ФФО : ППЕС, рівному 1,0 : 0,5 і 1,0 : 1,0 відповідно та тривалості 5 – 6 годин, отриманий продукт практично не містить епоксидних груп. Це вказує на повне приєднання молекул ППЕС до молекул ФФО. Аналогічний результат отриманий і у випадку 0,6 моля КОН, температури 333 К, співвідношенні ФФО : ППЕС рівному 1,0 :1,0 та тривалості 2,0 год. Але при цьому, як видно з табл. 2, вихід цільового продукту складає всього 50 %. Виходячи з отриманих результатів, запропоновані такі умови одержання ФФОП: кількість каталізатора – 0,4 моля на одну фенольну групу ФФО, температура реакції 323 К, тривалість 6,0 годин, співвідношення ФФО : ППЕС, рівне 1,0 : 0,5 моль відповідно.

Синтез ФФОП проводили в тригорлому реакторі, що містив механічну мішалку з затвором, зворотній холодильник і термометр виходячи з 50 г ФФО, розчиненого у 100 мл ізопропілового спирту, 10,46 г КОН та 111,64 г ППЕС за температури 323 К впродовж 6 годин. Після нейтралізації каталізатора та промивання реакційної суміші до нейтральної реакції, органічний шар висушували під вакуумом. Отримано 136,8 г олігомеру світло-брунатного кольору з молекулярною масою 750 г/моль, вмістом активного кисню 1,2 % та розчинного в більшості органічних розчинників.

Структура ФФОП підтверджена ІЧ-спектроскопічними дослідженнями. Для порівняння проводили ІЧ-спектроскопічні дослідження вихідної ФФО.

В спектрі синтезованого ФФОП відсутня смуга поглинання при 910 $см^{-1}$, що свідчить про відсутність у ФФОП епоксидних груп. Поряд з цим у ФФОП,у порівнянні з ФФО знайдена смуга поглинання при 880 $см^{-1}$, що характеризує валентні коливання – О - О – зв'язку і підтверджує присутність у синтезованому продукті пероксидних груп. Поряд з цим у ФФОП спостерігається зменшення смуги поглинання та її переміщення в область 3352 $см^{-1}$, що свідчить про неповне заміщення фенольних ОН-груп на фрагменти ППЕС та

появи вторинних гідроксильних груп, внаслідок приєднання молекул ППЕС до молекул ФФО. Про приєднання молекул ППЕС до молекул ФФО свідчить також поява в спектрі ФФОП смуги поглинання при 1025 $см^{-1}$, що відповідає валентним коливанням V_{c-o}, які відносяться до групи =C – O – C=. Вторинні гідроксильні групи, які утворюються внаслідок приєднання молекул ППЕС до ФФО та їх наявність у молекулах ППЕС підтверджена смугою поглинання при 1300 $см^{-1}$.

1. Gardziella A., Pilato L. and Knop A.: Phenolic Resins, Chemistry, Applications and Standardization, Safety and Ecology. 2nd edn. Springer-Verlag, Berlin 2000.
2. Knop A. and Schieb W.: Chemistry and Application of Phenolic Resins. Springer-Verlag, NY 1979.
3. Наибова Т. М. Исследование деструкции, протекающей при нагревании модифицыpованых азотосодержащими соединениями фенолоформальдегидных олигомеров // Пласт. массы. – 2008, № 11. – с. 20-23.
4. Ranjana Yadav and Deepak Srivastava. Studies on Cardand-Based Epoxidized Novolac Resin and Its Blends // Chemistry and Chemical Technology. – 2008. – v.2, № 3. – p. 173-184.
5. Henry L. and Kris N.: Handbook of Epoxy Resins. Mc Crow-Hill Book, NY-San Francisko-Toronto-London-Sydney-1967.
6. Пучин В.А., Братичак М.Н., Дончак В.А. Модифицирование фенолоформальдегидных смол органическими перекисями // Пласт. массы. – 1978. - № 6. – с. 75-76.
7. Торопцева А.М., Белгородская К.В.,Бондаренко В.М. Лабораторний практикум по химии и технологии ВМС. – Л.: Химия 1972.

ТЕХНОЛОГІЯ ОТРИМАННЯ НАНОКОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ ПОЛІАМІДУ-6 І ОРГАНОМОДИФІКОВАНОГО МОНТМОРИЛОНІТУ

К.М. Сухий

Державний вищий навчальний заклад «Український державний хіміко-технологічний університет»
пр. Гагаріна, 8, 49600, Дніпропетровськ, Україна
ksukhyy@rambler.ru

Розроблено технологію отримання нанокомпозитів на основі поліаміду-6 і органомодифікаваного монтморилоніту. Досліджено технологічні параметри екструзії та лиття під тиском та їх вплив на формування нанорозмірної неорганічної фази в поліаміді.

Сучасна тенденція в галузі розробки та застосування полімерних матеріалів полягає в пошуку раціональних шляхів надання традиційним великотонажним полімерам нових властивостей [1]. Розробка полімерних нанокомпозитів на основі полімерів конструкційного призначення є актуальною проблемою.

Фізико-механічні характеристики нанокомпозитів є одними з визначних при дослідженні змін, що відбуваються при переході від макро- до наноструктури [2]. При отриманні нанокомпозитів на основі полімерних матриць різної природи та глинистих мінералів досить закономірно та прогнозовано спостерігається істотне підвищення фізико-механічних властивостей композитів при відносно невеликому вмісті глинистого мінералу. Така зміна властивостей полімерних композитів притаманна при переході від макро- до нанорівневої структури [3].

Великий інтерес для створення полімерних нанокомпозитів викликають шаруваті силікати, як нанорозмірна гетерофаза. Шаруваті силікати, зокрема монтморилоніт, мають особливу матричну структуру, яка забезпечує їх унікальні властивості – у водному середовищі первинні кристалічні елементи (шари) монтморилоніту можуть розсуватися, створюючи можливість впровадження в міжшаровий простір об'ємних органічних катіонів в результаті заміни метал-катіонів (процес ексфоліації). В подальшому такі модифіковані шаруваті силікати можуть бути розшаровані до елементарних нанорозмірних шарів в процесі суміщення з полімерною матрицею.

На фізико-механічні властивості полімерних нанокомпозитів впливають наступні фактори [1]:

- розмір і форма часток наповнювача;
- орієнтація часток наповнювача та їх взаємне розташування в матриці;
- ступінь наповнення;
- взаємодія між наповнювачем та зв'язуючим;
- характеристики полімерної матриці.

Крім цього слід враховувати і вплив на фізико-механічні властивості технологічних параметрів екструзії талиття під тиском при отриманні виробів.

Для створення нанокомпозитів використовували поліамід-6 та модифікований поліоненом монтморилоніт. Модифікація монтморилоніту описана в [4].

Для видалення вологи з поліаміду-6 його сушили при температурі 60 ^{O}C протягом 4 годин. Після цього модифікований монтморилоніт механічно змішували з полімером. Отриману суміш завантажували в бункер черв'ячно-дискового екструдера ЕД-2.2 (Швидкість обертання черв'яка – 50-250 об/хв., діаметр черв'яка - 45 мм, (L/D=8), діаметр диска - 120 мм, дисковий зазор 3–8 мм).

При проведенні фізичного моделювання процесу досліджували вплив технологічного режиму переробки на черв'ячно- дисковому екструдері ЕД-2.2 (швидкість обертання черв'яка – 50-250 об/хв., діаметр черв'яка - 45 мм, (L/D=8), діаметр диска - 120 мм, дисковий зазор 3–8 мм) на формування неорганічної нанофази в полімерній матриці в процесі екструзії.

Ефективність впливу оцінювали по зміні реологічних властивостей розплаву матеріалу, при переробці при різних температурно - швидкісних режимах, оскільки зміна в'язкості відбиває перетворення, що відбуваються в матеріалі.

Відомо, що при деформуванні розплаву полімерної матриці та органомодифікованих шаруватих силікатів відбуваються перетворення, які пов'язані з руйнуванням шаруватої структури з утворенням у полімерній матриці нанофази. При цьому істотно змінюються фізико-механічні властивості утвореного композиту у порівнянні з вихідною полімерною матрицею. Це зумовлює використання ступеня деламінації, як основного крітерія якості технологічного процесу екструзії.

Досліджували вплив сумарної деформації зсуву та часу перебування покомпозиту в зоні інтенсивного термомеханічного впливу на властивості полімер-неорганічних композитів, змінюючи температуру переробки при постійній швидкості зсуву й варіюючи швидкість зсуву в широкому діапазоні при незмінній температурі переробки. Залежність міцності при розтягу та ударної в'язкості композитів ПА-6+2% органомодифікованого монтморилоніту від деформації зсуву в дисковій зоні та температури екструзії представлені на рис. 1 та 2 відповідно.

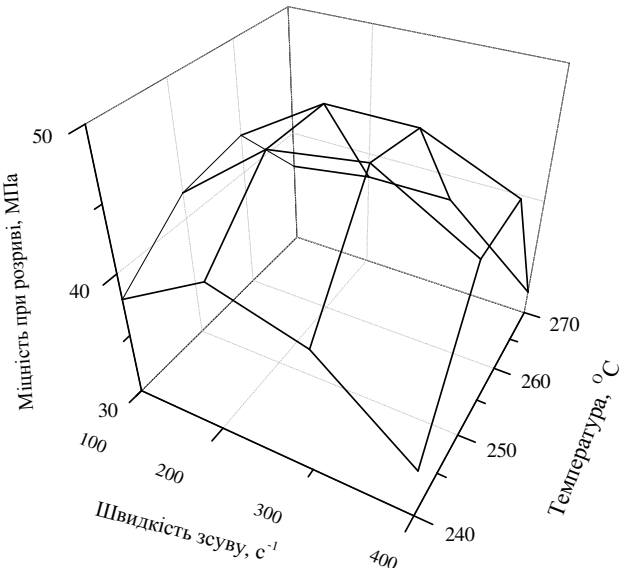


Рисунок 1. Об'ємний графік для залежності міцності при розриві композитів ПА-6+2% органомодифікованого монтморилоніту від температури екструзії та швидкості зсуву.

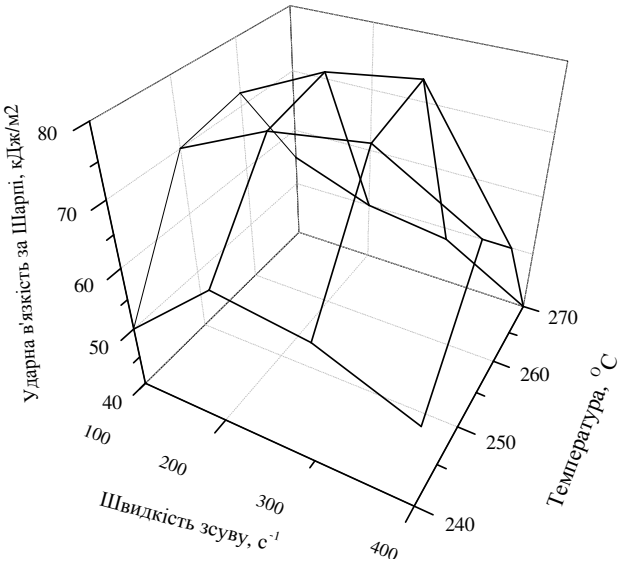


Рисунок 2. Об'ємний графік для залежності ударної в'язкості композитів ПА-6+2% органомодифікованого монтморилоніту від температури екструзії та швидкості зсуву.

Таблиця

Фізико-механічні властивості композитів

Полімер	Показник	Вміст монтморилоніту, мас.%				Вміст модифікованого поліоненом монтморилоніту, мас.%		
		0	1	2	5	1	2	5
Поліамід-6	Міцність при розтягу, МПа	31	40	37	33	46	47	35
	Ударна в'язкість за Шарпі (з надрізом), кДж/м²	32	28	24	21	68	76	51
	Відносне подовження, %	29	22	18	10	35	35	17
Полістирол	Міцність при розтягу, МПа	18	19	18	17	21	22	18
	Ударна в'язкість за Шарпі, кДж/м²	16	10	13	9	17	20	12
	Відносне подовження, %	14	25	20	8	40	42	12

Для вихідного поліаміду фізико-механічні властивості практично не залежать від технологічних параметрів екструзії. Діапазон зміни фізико-механічних показників складає 10-15%. Екстремальна поведінка міцності при розтягу пов'язана, очевидно, зі зміною молекулярної маси поліаміду в зоні деформацій. Для поліаміда, наповненого немодифікованим монтморилонітом зміна фізико-механічних властивостей типова для тривіальних наповнених полімерних систем, тобто зі зростанням міцності на розрив різко знижується ударна в'язкість.

Використання модифікованого монтморилоніту виводить фізико-механічні властивості композита на основі поліаміду-6 на новий рівень. Це обумовлюється руйнуванням структури монтморилоніту та утворенням в полімерній матриці нанорозмірної дискретної фази. Це супроводжується збільшенням на 2-3 порядки площі взаємодії між монтморилонітом та полімерною матрицею і утворенню міжфазних перехідних шарів, які визначають міцносні властивості полімерної композиції в цілому. За рахунок великих значень поверхневої енергії окремих пластинок монтморилоніту істотно збільшується рівень взаємодії між наночастками (ламенами) монтморилоніту та ланцюгами полімерної матриці, що приводить до формування якісно нової структури композиції та супроводжується підвищенням міцносних показників.

1. Utracki L. A. Clay-containing polymeric nanocomposites. iSmithers Rapra Publishing, 785 p.
2. Chen C. Epoxy layered–silicate nanocomposites / Chenggang Chen, Mohammad Khobaib, David Curliss // Progress in Organic Coatings. – 2003. – Vol. 47. – P. 376–383.
3. Zhong Y., Zhu Z., Wang S. Synthesis and rheological properties of polystyrene/layered silicate nanocomposite // Polymer. – 2005. – Vol. 104. – P. 785–796.
4. Сухий К.М. Технологія модифікації монтморилоніту полііоненами // Вопросы химии и хим. технологии. – 2013. – у друці.

МЕТАКРИЛОВЫЕ ПОЛИМЕРЫ С АЗОБЕНЗОЛЬНЫМИ ФРАГМЕНТАМИ И СВОБОДНЫМИ ДВОЙНЫМИ СВЯЗЯМИ В БОКОВЫХ ЦЕПЯХ – ОРИЕНТАНТЫ ЖК

В.В. Тарасенко, О.Н. Надтока, В.Г. Сыромятников

Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко
ул. Владимирская, 60, 01033, Киев, Украина

В современной электронике широко используются жидкокристаллические (ЖК) дисплеи в телевизорах, компьютерах, часах и т.д. В их производстве кроме ЖК необходимо значительное количество других компонентов. Среди них следует особенно отметить ориентирующие пленки, разработке которых посвящены многочисленные исследования. Такие пленки представляют собой композиционные материалы, включающие в себя полимер-пленкообразователь, светочувствительный (фотохромный) ориентирующий компонент и другие вспомогательные вещества. В данной работе описана разработка полимеров, объединяющие все эти функции в одной макромолекуле.

Путем полимераналогичных превращений полиметакриловой кислоты (поли-МАК), получены новые метакриловые сополимеры с фотохромными азофрагментами в боковых цепях и свободными двойными связями, способными к полимеризации, в частности, под действием УФ-света [1].

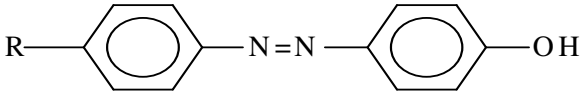
По данным ЯМР^{1}Н-спектроскопии был установлен состав полученных сополимеров (см. рис.1).

ПМР-спектры снимали на спектрометре Varian “Mercury-400” с внутренним стандартом тетраметилсиланом в ДМСО-d_6.

Синтез и характеристика полимеров

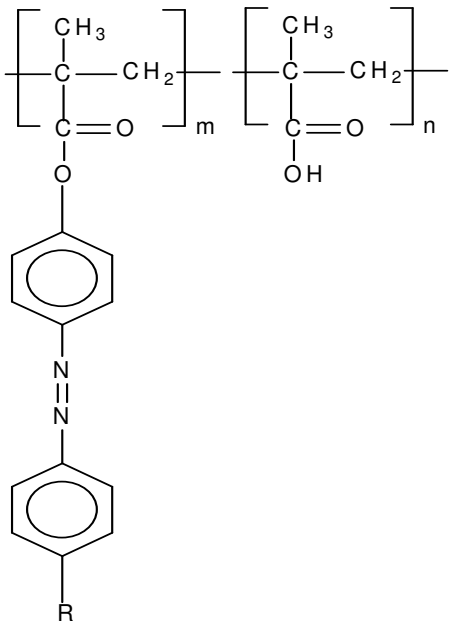
Синтез метакриловых полимеров, содержащих азобензольные фрагменты в боковых цепях состоял из 3-х стадий.

На первой стадии были получены 4-гидроксиазосоединения общей формулы:

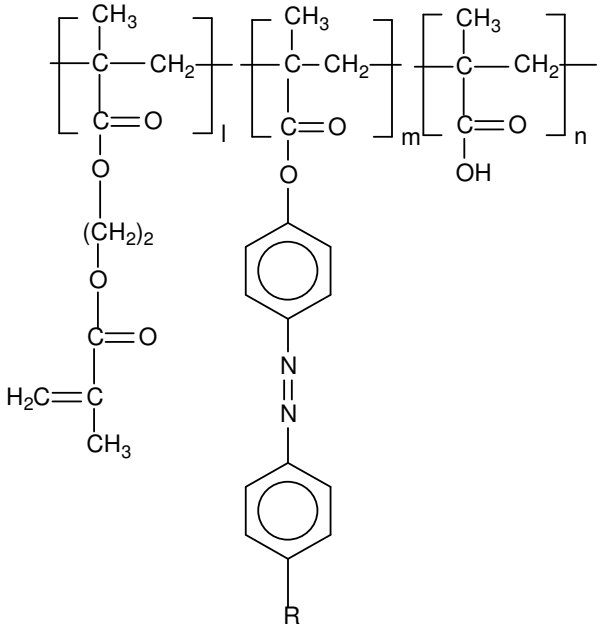


где R = -CH_3, -OCH_3, -Br.

Исходными веществами при синтезе азокрасителей были 4-замещенные производные анилина: 4-метил-; 4-метокси и 4-бром анилины. Диазотированием этих аминов нитритом натрия в кислой среде при охлаждении до 0^{o}C с последующим азосочетанием полученных солей диазония с фенолом получили соответствующие 4-гидроксиазосоединения:
4-метил-4'-гидроксиазобензол;
4-метокси-4'-гидроксиазобензол
4-бром-4'-гидроксиазобензол.



П1-П3



П4-П6

где R = -CH_3, -OCH_3, -Br.

Рисунок 1. Структура азополимеров.

4-метил-4'-гидроксиазобензол. Желтые кристаллы; выход 87%; $T_{пл}$ 155°C. ^{1}H NMR (ДМСО-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). Элем. Анал. Расчит. для $C_{13}H_{12}ON_2$: C, 73.58%; H, 5.66%; N, 13.21%. Найдено: C, 77.98%; H, 6.14%; N, 14.28%.

4-метокси-4'-гидроксиазобензол. Оранжевые кристаллы; выход 83%; $T_{пл}$ 142°C. ^{1}H NMR (ДМСО-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). Элем. Анал. Расчит. для $C_{13}H_{12}O_2N_2$: C, 68.42%; H, 5.26%; N, 12.28%. Найдено: C, 71.04%; H, 5.80%; N, 12.85%.

4-бром-4'-гидроксиазобензол. Коричневые кристаллы; выход 85%; $T_{пл}$ 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). Элем. Анал. Расчит. для $C_{12}H_9ON_2Br$: C, 51.98%; H, 3.25%; N, 10.11%. Найдено: C, 54.87%; H, 3.34%; N, 10.82%.

На второй стадии была получена поли-МАК методом радикальной полимеризации 10%-ного раствора МАК в сухом толуоле в присутствии AIBN в качестве инициатора.

На третьей стадии путем полимераналогичных превращений поли-МАК получены новые метакриловые сополимеры на основе производных азобензола с фотохромными азофрагментами в боковых цепях и свободными двойными связями, способными к полимеризации, в частности, под действием УФ-света.

Введение азофрагментов и свободных двойных светочувствительных связей в поли-МАК проводили конденсацией функциональных карбоксильных групп поли-МАК, 2-гидроксиэтилметакрилата (ГЭМА) и соответствующих 4-гидроксиазосоединений с помощью катализаторов – N,N'-дициклогексил-карбодиимида (ДЦГК) и 4-(диметиламино)-пиридина (ДМАП) в сухом ДМФА (Aldrich) при комнатной температуре. Мольный состав полученных сополимеров приведен в Таблице 1.

Приготовление пленок и получение образцов

Полимеры растворяли в дихлорэтане с концентрацией 1,5 мас. % и фильтровали через шприцевой фильтр с диаметром пор 0,45 мкм. Полимерные пленки получали методом центрифугирования (3000 об./мин.) из растворов полимеров на стеклянных подложках. Полученные пленки с подложками сушили при 80°C на протяжении 1 ч для испарения остатков растворителя.

Анизотропию в пленках индуцировали полным спектром излучения ртутной лампы высокого давления ДРШ-500 (Россия) линейно поляризованного призмой Глана-Томпсона.

Для создания однозначного направления преднаклона ЖК подложки облучали в два этапа: сначала поляризованным УФ-светом (45 мВт/см^2, 15 мин.) при 90° нормально к плоскости образца, а затем не поляризованным УФ-светом (45 мВт/см^2, 1 мин.) при повороте образца на 45° вокруг оси.

Для проверки качества ориентации ЖК изготовляли антипараллельные ячейки, в которых слой ЖК находился между парой подложек с антипараллельными оптическими осями. Толщина ячеек задавалась спейсером и составляла 20 мкм. Ячейки заполняли нематическим ЖК Е7 фирмы Merck при комнатной температуре.

Качество ориентации ЖК в ячейках наблюдали в скрещенных поляризаторах невооруженным глазом, а также при помощи поляризационного микроскопа. Его оценивали по пятибалльной шкале: (1) отлично; (2) хорошо (единичные дефекты ориентации); (3) удовлетворительно (незначительное количество дефектов); (4) плохо (большое количество дефектов и (5) нет ориентации.

Зависимость качества ориентации ЖК и угла преднаклона ЖК от содержания азофрагмента в сополимере приведена в Таблице 1.

Таблица 1

Зависимость качества ориентации ЖК и угла преднаклона ЖК от содержания азофрагмента в сополимере

Образец	Заместитель, R	Сомономер, M2	Качество ориентации ЖК	Содержание азофрагмента, моль %	Полярный угол преднаклона ЖК, Θ
П1	4-CH_3	МАК	хорошее	32,80	0,5°–2,0° 9,0°–10,0°
П2	4-OCH_3	МАК	хорошее	32,30	1,0°–1,5°
П3	4-Br	МАК	хорошее / удовлетворительное	31,60	0°–2,0°
П4	4-CH_3	МАК+ ГЭМА	хорошее / удовлетворительное	28,57	1,0°–1,3°
П5	4-OCH_3	МАК+ ГЭМА	удовлетворительное	27,94	1,0°–1,1°
П6	4-Br	МАК+ ГЭМА	нет ориентации	26,98	–

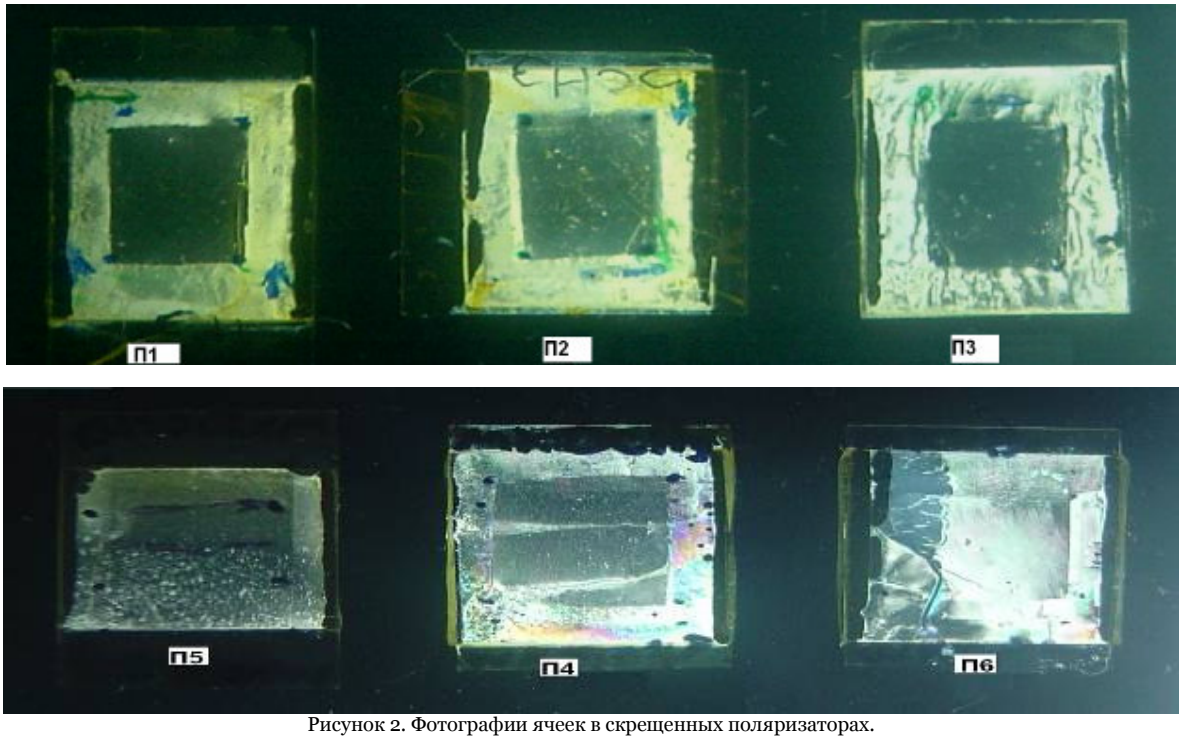


Рисунок 2. Фотографии ячеек в скрещенных поляризаторах.

Исследования показали, что пленки полученных сополимеров способны к фотоориентации под действием поляризованного УФ-света, а также ориентируют жидкий кристалл Е7, нанесенный на их поверхность. Лучше всего себя зарекомендовал сополимер, азофрагмент которого содержит в качестве заместителя метильную группу -CH_3. (Рисунок 2.).

1. Photochromism Ed. G.H. Brown, N.Y.: Willey, 1971. V. 4, 853 pp.
2. Natansohn, P.Rochon. Chem.Rev.2001. – V.102. № 11. – P.4139.

ВПЛИВ ПЕРЕТВОРЮВАЧІВ ІРЖИ НА АДГЕЗІЙНУ МІЦНІСТЬ КОНТАКТУ СТАЛЬ – ПОЛІМЕРНЕ ПОКРИТТЯ ПРИ РЕМОНТІ ТРУБОПРОВОДІВ

Т.С. Тихомирова

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»
вул. Фрунзе, 21, Харків, Україна, 61002
tatikh@mail.ru

У статті наведено результати випробувань дії різних перетворювачів іржи. Надані результати дії найпоширеніших перетворювачів іржи на іржаву поверхню при проведені ремонту трубопроводу. Встановлено залежність між дією перетворювачів іржи та адгезійною міцністю контакту на границі сталева поверхня труби – епоксидна композиція.

При ремонті пошкоджених ділянок на зовнішній поверхні трубопроводів, в тому числі газопроводів, необхідно, перш за все, позбавитися залишків старої ізоляції та очистити сталеву поверхню від іржи. При проведені масштабних ремонтних робіт на великих ділянках трубопроводів діаметром більше 720 мм для видалення іржи економічно обґрунтованим є використання рухомих комплексів абразивної очистки типу КПА [1]. Але при ремонті газогонів невеликого діаметру, де кількість та площина уражених ділянок невелика (до 100 см^2) для видалення іржи використовують комплексний підхід – механічна ручна очистка від іржи за допомогою металевих щіток чи наждачного паперу з наступною обробкою перетворювачами іржи (ПІ).

Метою даної роботи є дослідити вплив різних за механізмом дії перетворювачів іржи на подальшу міцність адгезійного контакту між сталлю та багатошаровим покриттям з першим жорстким шаром на основі епоксидних композиційних матеріалів.

На вітчизняному ринку найбільший спектр ПІ представлено у автомобільному секторі. При цьому слід відзначити, що більшість ПІ може використовуватися на будь яких сталевих поверхнях. Єдиною умовою вдалого використання всіх типів ПІ є гранична товщина шару іржи – не більше 100 мкм. Усі ПІ умовно можна поділити на дві великі групи – ті, що перетворюють іржу на ґрунтову основу та ті, що створені на кислотній основі та перетворюють іржу у хімічно нейтральну сполуку (табл. 1).

При проведені ремонтних робіт на пошкоджених ділянках трубопроводу діаметром 420 мм (глибина прокладання – 2 м, час експлуатації до ремонту – 20 років, тип старого покриття –битумно-мастичне) у Харківській області спільно з НВТОВ «Лідіс» (м. Харків) було проведено серію експериментів з використанням зазначених у табл. 1 ПІ та подальшого нанесення наступних типів покриття [2]:

1) Покриття ЕК(20), яке складається з 92 мас.% ЕД-20 та 8 мас.% тужавлювача ПЕПА [2];

2) Покриття ЕК(16), яке складається з 85 мас.% ЕД-16 та 15 мас.% тужавлювача УП-0633М;

3) Покриття ЕК(20)-Ф-А, яке складається з 82 мас.% ЕД-20, модифікаторів - 4 мас.% продукту термічної ізомеризації фурфураміду та 8 мас.% полівінілбутиральфурфуралю, 6 мас% тужавлювача ПЕПА;

4) Покриття ЕК(16)-Ф-А, яке складається з 75 мас.% ЕД-16, модифікаторів - 4 мас.% продукту термічної ізомеризації фурфураміду та 8 мас.% полівінілбутиральфурфуралю, 13 мас% тужавлювача УП-0633М.

Методика отримання композиції та їх нанесення для ЕК(20)-Ф-А та ЕК(16)-Ф-А в трасових умовах наведена у [3].

На перший шар з епоксидних композицій у при ремонті наносили шар з модифікованого севілену та поліетилену, таким чином формувалося багатошарове захисне антикорозійне покриття.

Таблиця 1

Характеристика досліджених перетворювачів іржи

№	Торгова назва	Тип ПІ	Упаковка	Спосіб нанесення	Зовнішній вигляд зразка через 1 годину дії ПІ
1	Rost Killer	латексний розчин танінової кислоти	рідина у флаконі	пензель, ролик	утворення чорного покриття на 95% поверхні
2	Ferox	синтетична смола	аерозоль	розпилення з флакону	майже не утворює покриття, на залишках іржи стає темно-синього кольору
3	Цинкарь	кислотний	пульвелізатор чи рідина у флаконі	пензель, ролик, розпилення	утворення плівки на 75% поверхні
4	Фосфомет	кислотний	рідина у каністрах		утворення плівки на 85% поверхні
5	Старт	розчин латексу з ортофосфорною кислотою	рідина або спрій у флаконі		часткове утворення плівки на 30% поверхні
6	ЭВА-0112	кислотний	дві рідини для змішування у двох флаконах	пензель	часткове утворення ґрунту на 45% поверхні

Таблиця 2

Адгезійна міцність контакту між сталлю, яку обробили ПІ та полімерним покриттям

ПІ	γ після обробки ПІ, мН/м	Адгезія (ГОСТ 15140) між сталлю та епоксидним шаром, бал				Адгезійна міцність контакту, МПа			
		ЕК(20)	ЕК(16)	ЕК(20)-Ф-А	ЕК(16)-Ф-А	ЕК(20)	ЕК(16)	ЕК(20)-Ф-А	ЕК(16)-Ф-А
Rost Killer	32,0[1]	2	2	1	1	18,6[2]	19,2	23,1	24,0
Ferox	28,0	4	4	3	4	8,2	9,1	9,4	9,8
Цинкарь	34,0	2	2	1	1	19,1	19,4	19,4	20,6
Фосфомет	42,0	2	2	1	1	20,1	20,6	21,6	22,3
Старт	30,0	2	3	1	1	10,2	11,5	11,6	12,2
ЭВА-0112	48,0	4	4	4	4	16,2	17,8	17,0	18,4

Примітки: 1. Вимірювання за допомогою тестових рідин «Arcotec»; 2. Вимірювання на зразках у лабораторії через 24 години після формування покриття.

При проведені ремонту були наступні погодні умови: температура повітря - +18 ^{0}С, швидкість вітру – 3 м/с, вологість повітря - 34%, температура поверхні труби перед нанесенням ПІ - +15 ^{0}С. Перед нанесенням епоксидні композиція на основі ЕД-16 нагрівали до температури +100 ^{0}С.

Перше, що треба відмітити при використанні ПІ – не всі вони реально утворюють зазначено виробниками покриття на поверхні іржавої сталі (табл.1). Тому якість та міцність адгезійного контакту між обробленої ПІ поверхнею та наступними епоксидними покриттями також в певній мірі залежить від тієї дії, що створив ПІ безпосередньо на іржу. Раніше було встановлено, що міцність адгезійного контакту також залежить від складових поверхневої енергії та значення самої поверхневої енергії (γ,мН/м) [4]. Якщо ПІ не виконав своєї функції, чи виконав її частково, то значення поверхневої енергії лежить далеко за межами оптимального значення у 32-34 мН/м [4], що негативно відбивається на якості адгезійного контакту (табл. 2).

Аналіз результатів проведених експериментів у трасових умовах показав, що якщо ПІ не утворює достатньо якісною захисної плівки, як у випадках з використанням Ferox та Старт (табл.1), то не залежно від кількісного складу епоксидної композиції міцність адгезійного контакту сталь/покриття не перевищує 12 МПа (табл. 2), навіть при оптимальному значенні поверхневої енергії. При цьому слід відмітити, що не залежно від типу ПІ зберігається загальна тенденція – при використанні модифікованих епоксидних композицій міцність адгезійного контакту сталь/покриття в середньому на 2-4 МПа вища, ніж при використанні композицій ЕД(20) та ЕД (16) (табл. 2). Це, в першу чергу, пов'язано з кращими, ніж у не модифікованих композицій адгезійними властивостями розроблених ЕК(20)-Ф-А та ЕК(16)-Ф-А. Вказані розроблені епоксидні композиції завдяки введенню модифікаторів у оптимальній кількості мають кращі експлуатаційні та сорбційні властивості у порівнянні з багатьма не модифікованими композиціями, що в першу чергу пов'язано з більшим вмістом гель-фракції [2].

Кислотні ПІ в цілому забезпечують кращу адгезію наступних шарів епоксидних композиції, що видно на прикладі ПІ типу Rost Killer та Фосфомет (табл. 2). ПІ марки Rost Killer взагалі демонструє найкращі результати, оскільки є розчином не ортофосфорної кислоти, а танінової у латексу.

Слід також відмітити, що ПІ під торговою назвою Ferox не утворює взагалі ніякої плівки на поверхні іржавої сталі, але у тих місцях, де є найдрібніші, не помітні неозброєному оку залишки іржи він стає темно-синього кольору, тобто виступає дуже зручним індикатором в трасових умовах.

Узагальнюючи отримані дані, можна сказати, що на міцність адгезійного контакту при використанні ПІ в першу чергу впливає не тип ПІ, а наслідки його дії, тобто на скільки він впорався зі своєю функцією перетворення іржи на стабільний оксид Fe_3O_4. При цьому поверхнева енергія отриманого після дії ПІ покриття суттєво впливає на міцність адгезійного контакту сталь/епоксидна композиція тільки у тих випадках, коли ПІ утворив міцну плівки не менш ніж на 80% поверхні.

1. Зорин Н.Е. Ремонт магистральных газопроводов со стресс- коррозионными дефектами / Н.Е. Зорин, И.Г. Чушкин, А.А. Шевченко // Нефть, Газ и Бизнес. – Москва: РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина. – 2012. - №4. С.58 – 63.
2. Тихомирова Т.С. Антикоррозионные эпоксидные композиции. Влияние модификаторов на внутренние напряжения / Т.С. Тихомирова, А.Н. Рассоха/ Восточно-европейский журнал передовых технологий – Харьков: Технологический центр – 2009 – №1/1 (37).С.45 - 49
3. Тихомирова Т.С. Влияние метода подготовки стальных поверхностей на свойства антикоррозионных полимерных защитных покрытий / Т.С. Тихомирова, А.Н. Рассоха // Вісник Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут»: Збірка наукових праць. Тематичний випуск: Хімія, хімічна технологія та екологія. –Харків: НТУ«ХПІ». – 2007. – № 27. – С. 134–150.
4. Тихомирова Т.С. Анализ совместимости компонентов защитной антикоррозионной полимерной системы для магистральных газопроводов / Т.С. Тихомирова, А.Н. Рассоха // Вісник Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут»: Збірка наукових праць. Тематичний випуск: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Харків: НТУ«ХПІ».– № 13. – 2006. – С. 134 – 139.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМАХ, СОДЕРЖАЩИХ НЕИОНОГЕННЫЕ ВОДОРАСТВОРИМЫЕ ПОЛИМЕРЫ И НАНОЧАСТИЦЫ СЕРЕБРА

А.Л. Толстов

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины
Харьковское шоссе, 48, 02160 Киев, Украина
tolstov.aleksandr@rambler.ru

В работе рассмотрены закономерности взаимного влияния водорастворимых полимеров различной функциональности, поливинилового спирта и полиакриламида, и наночастиц серебра. Изучено влияние наночастиц серебра на структуру и теплофизические свойства полученных полимерных систем. Установлен характер взаимодействия между функциональными группами полимерных матриц и поверхностью высокодисперсного металлического наполнителя.

В настоящее время интерес многих исследователей к созданию полимерных композитов, содержащих наночастицы различных металлов (Ag, Au, Pt, Pd, Ni, Co), их сплавов, а также наночастиц сложной архитектуры (ядро/оболочка, полые структуры и др.) [1], связан с уникальностью свойств полученных систем, например высокими тепло- и электропроводностью, способностью поглощать электромагнитное излучение, хорошими каталитическими и другими свойствами. Одними из наиболее интересных и перспективных систем такого типа являются полимерные нанокомпозиты, содержащие наночастицы серебра (НС). Несмотря на детальное исследование структуры и свойств композитов такого типа, основной нерешенной проблемой является оценка взаимного влияния НС и полимерной матрицы, что не позволяет в полной мере осуществлять контроль над структурой и конечными свойствами полученных материалов. Таким образом, с целью установления закономерностей взаимного влияния НС и неионогенных водорастворимых полимеров различной функциональности (поливинилового спирта, ПВС, и полиакриламида, ПААМ) были получены композиты ПВС(ПААМ)/НС и исследован эффект наличия наночастиц металла на структуру и свойства полимерных матриц в полученных нанокомпозитах.

Синтез НС проводили восстановлением $AgNO_3$ N,N-диметилформамидом в 10 % водном растворе полимера (ПВС с $M_в$ = 1,3-2,3×10⁴ или ПААМ с $M_в$ = 10⁴) при соотношении полимер/Ag^+ 95/5 мас%. Полученные системы исследовали методами ИК спектроскопии, рентгенографии, просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК).

Факт формирования нанокомпозитов был подтвержден данными рентгенографии и ПЭМ. На представленных дифрактограммах систем ПВС/НС и ПААМ/НМ (рис. 1) идентифицированы рефлексы кристаллической фазы металлического серебра с угловой позицией 2Θ = 38,2 ° (грань кристалла {111}) и 44,4 ° (грань {200}). Из результатов ПЭМ видно, что для ПВС/НС установлено наличие наночастиц сферической формы с размерами 20 – 35 нм, а также их агрегатов размером 100–120 нм.

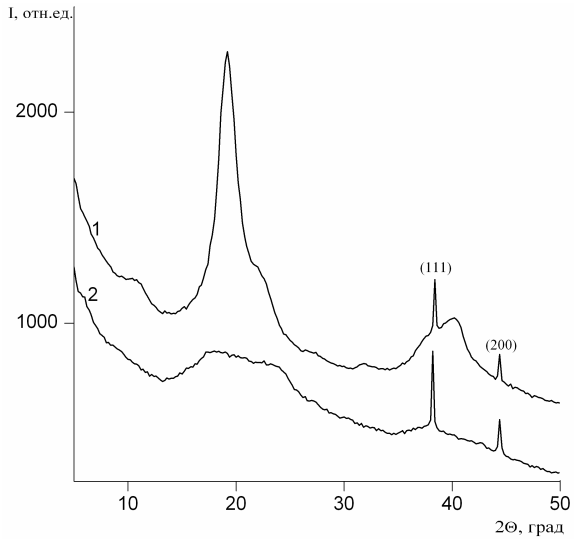


Рисунок 1. Дифрактограммы широкоуглового рентгеновского рассеяния образцов: *1* –ПВС/НС; *2* – ПААМ/НС.

Относительно небольшой размер НС и минимальная степень их агрегации свидетельствует об эффективном взаимодействии –ОН групп ПВС с поверхностью НС. Наличие наночастиц сферической формы с четко выраженной кристаллической структурой может быть следствием двух факторов: (1) близких энергетических параметров взаимодействия –ОН групп ПВС и различных граней нанокристалла серебра (энергия взаимодействия такого типа, согласно литературным данным, может существенно отличаться) и (2) большого мольного избытка полимера по отношению к Ag^+. НС в матрице ПААМ представляют собой усеченные тонкие призмы с линейным размером 20 – 30 нм и толщиной до 10 нм. Анизотропия роста кристалла в данном случае является следствием

различия в энергии взаимодействия >C=O групп ПААМ и различных граней нанокристалла серебра. Рост нанокристалла в направлении {100} (торцевые грани нанокристалла) обусловлен менее плотным слоем полимера на поверхности НС, возможно, вследствие разности симметрии акриламидных фрагментов ПААМ (расстояния между $-C(O)NH_2$ группами соседних мономерных фрагментов ПААМ) и кристаллической решетки НС (расстояния между соседними атомами серебра на поверхности кристалла) [2]. Формирование более плотного слоя ПААМ, являющегося результатом более эффективной адсорбции полимера на поверхности НС, ингибирует рост нанокристалла в направлении {111}, что приводит к образованию наночастиц с формой усеченных тонких призм. Ранее аналогичный эффект был показан для системы поли(N-винилпирролидон) (ПВП)/НС при низких концентрациях полимера, тогда как при большом избытке ПВП селективность взаимодействия нивелируется [3].

Исследование возможного взаимодействия между функциональными группами ПВС и НС было проведено при использовании метода ИК спектроскопии. На спектре ПВС (рис. 2*а*(1)) были идентифицированы следующие полосы поглощения: 3421 и 3240 $см^{-1}$ («связанные» νOH с разной энергией взаимодействия), 1377 и 1330 $см^{-1}$ (δ(CH+OH)), 1087 $см^{-1}$ (νC-O). Также отмечен ряд характеристических колебаний связей C-C (1044, 918, 854 $см^{-1}$), которые во взаимодействии с поверхностью НС не участвуют, однако по изменению их интегральной интенсивности можно оценить стереорегулярность и изменение степени кристалличности ПВС.

На ИК спектре композита ПВС/НС (рис. 2*а*(2)) был отмечен ряд изменений, причиной которых является присутствие НС, способных к взаимодействию с полимерной матрицей. Смещение максимума полосы νOH и появление малоинтенсивной полосы при 3600 $см^{-1}$, по-видимому, является следствием нарушения сетки водородных связей (Н-связей) между –OH группами ПВС при их участии во взаимодействии с поверхностью НС. Другие изменения в химической структуре связаны с частичной дегидратацией полимера и появлением полиеновых структур (появление малоинтенсивных полос с максимумами при 1636 и 1595 $см^{-1}$) вследствие каталитического влияния Ag^+/НС при формировании пленки композита при повышенной температуре. Сравнение интегральных интенсивностей полос νC-C при 1044-1039 $см^{-1}$ показало, что в композите степень кристалличности матрицы несколько уменьшилась (приблизительно в ~ 1,2 раза), что говорит об изменениях в фазовой структуре ПВС матрицы в присутствии НС. На спектрах композита ПВС/НС отмечается также сдвиг в низкочастотную область полос δ(CH+OH) с 1329 до 1320 $см^{-1}$ и νC-O с 1089 до 1082 $см^{-1}$, что, при отсутствии возможности разделить сложную полосу νOH (3600 – 3100 $см^{-1}$) с мультимодальным распределением интенсивности, может свидетельствовать о наличии взаимодействия между –OH группами матрицы и поверхностью НС. Таким образом, при формировании НС в матрице ПВС наблюдается взаимодействие между –OH группами полимера и Ag^0 на поверхности НС, что приводит к перераспределению сетки внутри- и межмолекулярных Н-связей в матрице ПВС и реорганизации ее надмолекулярной структуры.

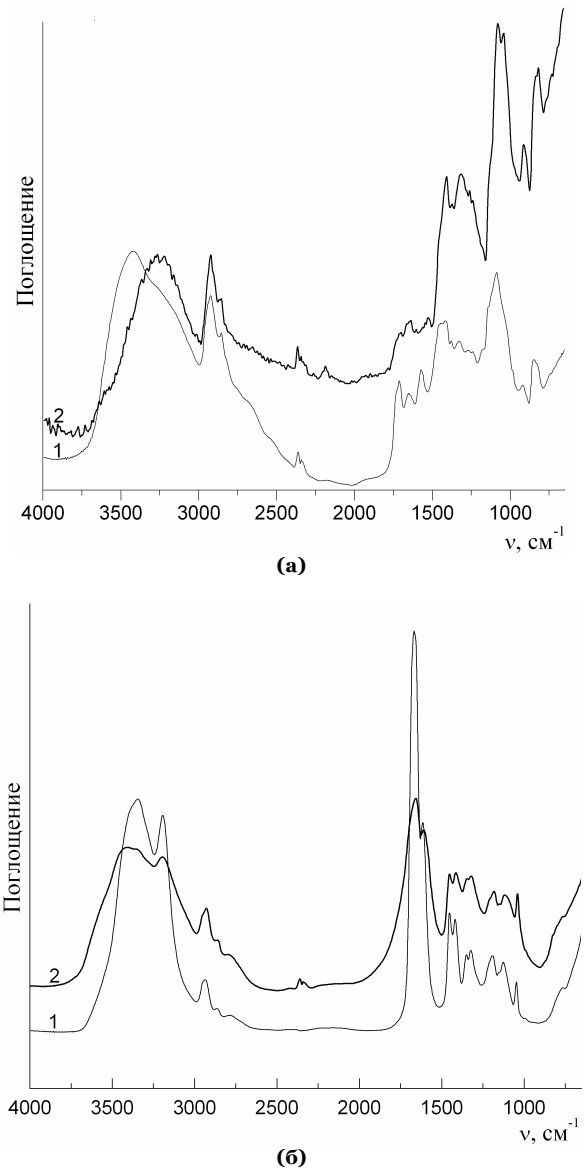


Рисунок 2. ИК спектры поглощения систем на основе ПВС (*а*) и ПААМ (*б*): *1* – исходный полимер; *2* – нанокомпозит.

ИК спектры ПААМ и композита ПААМ/НС представлены на рис. 2*б*. На спектре ПААМ (рис. 2*б*(1)) отмечено наличие полос поглощения при 3355 и 3188 $см^{-1}$ (асимметричные и симметричные валентные колебания $–NH_2$ групп, $\nu_{as}NH_2$ и ν_sNH_2, соответственно), νC=O при 1670 $см^{-1}$, νC-C при 1613 $см^{-1}$, νC-N при 1418 $см^{-1}$, а также полос γNH_2 амидных фрагментов при 1350 и 1321 $см^{-1}$. В процессе формирования композита ПААМ/НС происходит ряд характерных изменений в спектральных характеристиках матрицы. Для ПААМ в составе ПААМ/НС (рис. 2*б*(2)) характерны незначительный сдвиг полос $\nu_{as}NH_2$ и ν_sNH_2 на 4 и 8 $см^{-1}$, соответственно, полос поглощения деформационных колебаний γNH_2 на 2-4 $см^{-1}$, а также полосы νC-N на 5 $см^{-1}$ с 1418 до 1413 $см^{-1}$. Наибольший спектральный сдвиг в низкочастотную область на 15 $см^{-1}$ (с 1670 до 1655 $см^{-1}$) отмечается для νC=O акриламидных фрагментов, что, безусловно, свидетельствует о взаимодействии ПААМ с поверхностью НС посредством карбонилов амидных групп (для указанной полосы νC=O также характерна асимметричная форма с вероятным максимумом в диапазоне 1700 – 1690 $см^{-1}$, что связано с появлением незначительного количества «свободных» >C=O групп. Кислород >C=O групп $–C(O)NH_2$ фрагментов ПААМ, вследствие более высокого, по сравнению с азотом $–NH_2$ групп, частичного отрицательного заряда и большей стерической доступности, способен взаимодействовать с поверхностью НС. Необходимо упомянуть, что дополнительными факторами, оказывающими существенное влияние на способность полимера к взаимодействию с поверхностью НС, являются объем и пространственное расположение функциональных групп, симметрия молекулы (в случае полимера – фрагмента макроцепи) и расстояние между атомами металла в элементарной ячейке нанокристалла. Свидетельством малой вероятности взаимодействия азота $–C(O)NH_2$ групп является существенно меньший сдвиг (<8 $см^{-1}$) полос поглощения валентных и деформационных колебаний $–NH_2$ групп, и νC-N акриламидных фрагментов. Появление на ИК спектре композита четко выраженной полосы валентных колебаний $–NH_2$ групп при 3406 $см^{-1}$ ($–NH_2$ группы, не принимающие участие в образовании Н-связей), видимо, связано с конформационными изменениями в макроцепях ПААМ при их взаимодействии с поверхностью высокодисперсных частиц металла. Упомянутый характер взаимодействия обеспечивает рост нанокристаллов в направлении грани {100}, на которой, вследствие указанных выше факторов, плотность размещения макроцепей ПААМ значительно меньше, чем на грани {111} нанокристалла.

Использование метода ДСК позволило оценить влияние нанонаполнителя на теплофизические свойства систем. Результаты свидетельствуют, что T_{cm} ПВС равна 84 °С при ΔT_{cm} = 11°С, что говорит о его высокой степени гидролиза и узкой полидисперсности. Введение НС в матрицу ПВС сдвигает T_{cm} в низкотемпературную область на 16 °С, при этом ΔT_{cm} уширяется до 14 °С. Данные факты связаны с частичным разрушением сетки внутри- и межмолекулярных Н-связей в системе в присутствии НС, что приводит к появлению свободных –ОН групп и повышению сегментальной подвижности макроцепей ПВС матрицы. Введение НС может приводить как к уменьшению ΔC_p вследствие уменьшения амплитуды движения цепей макромолекул, так и к увеличению ΔC_p за счет улучшения передачи тепла между нанодоменами системы (НС, кристаллиты полимера) и дезорганизации сетки Н-связей. Для композита ПВС/НС характерно уменьшение ΔC_p, что может быть результатом (1) уменьшения доли полимера в составе нанокомпозита и (2) уменьшения амплитуды движения цепей макромолекул ПВС вследствие их взаимодействия с поверхностью НС посредством –ОН групп, имеющих высокое сродство к серебру.

Существенное уменьшение T_{cm} матрицы с 184 до 127 °С с одновременным уменьшением ΔT_{cm} с 18 до 14 °С было отмечено для нанокомпозита ПААМ/НС. Значительное изменение релаксационного поведения ПААМ может быть наложением эффектов пластификации полимера молекулами H_2O и частичного гидролиза амидных групп ПААМ до –СООН групп (T_{cm} полиакриловой кислоты равна 105 °С), однако однозначно подтвердить факт гидролиза по результатам ИК спектрального анализа не удалось.

Полученные в результате работы данные свидетельствуют о наличии взаимодействия между полимерной матрицей, в структуру которой входят гидроксильные и амидные функциональные группы, и НС, образующимися в присутствии полимера. Наряду с изменениями внутри- и межмолекулярной сетки Н-связей в полимерах при формировании НС, отмечено заметное влияние высокодисперсного металла на фазовую структуру и сегментальную подвижность полимерных матриц нанокомпозитов.

1. *Nicolais L., Carotenuto G.* Metal-polymer nanocomposites. - New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2005.
2. *Kilin D.S., Prezhdo O.V., Xia Y.* // Chem. Phys. Lett. – 2008. – **458**, № 1-3. – P. 113-116.
3. *Yang Y., Matsubara S., Xiong L. et al.* // J. Phys. Chem. C. – 2007. – **111**, № 26. – P. 9095-9104.

ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ РАСТВОРОВ ХИТОЗАНА

А.Ф. Тымчук

Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова
Дворянская, 2, Одесса, Україна
tymchuk@onu.edu.ua

В научной литературе достаточно широко представлена корреляция между гидродинамическими свойствами хитина и его производных и рядом других свойств, которые определяют их использование: растворимостью в различных растворителях, реакционной способностью, биологической активностью. Производные хитина находят широкое применение в медицине, фармации, промышленном производстве и сельском хозяйстве. Одной из многочисленных областей использования хитина и его производных является очистка воды и водоподготовка, где немаловажную роль играют такие их структурные параметры, как степень деацетилирования, молекулярная масса, а также гидродинамические свойства. Значение степени деацетилирования оказывает существенное влияние на растворимость полимера в водно-кислых растворах, набухание в воде, способность к биодеградации.

Цель исследований состояла в изучении свойств растворов хитозана в органических и неорганических кислотах. Объектами исследования служил хитозан, полученный из ракообразных (HGD Tech Co. Ltd.). В качестве растворителей использовали уксусную, соляную, азотную, серную кислоты марки ХЧ. Молекулярную массу хитина определяли вискозиметрическим методом и рассчитывали по уравнению Марка-Хаувинка. Константы уравнения К и α брали из литературных данных [1]. Степень деацетилирования исследуемых образцов определяли методом Muzarelli [2]. В качестве опорной частоты была выбрана частота валентных колебаний С-Н связей. В качестве второй частоты была выбрана частота, соответствующая деформационным колебаниям аминогруппы (амид I) 1655 $см^{-1}$. Степень деацетилирования (СД) хитозана определяли также потенциометрическим титрованием. Титрование 0,4-0,8 % растворов хитозана осуществляли 0,5 М раствором NaOH. Степень деацетилирования, рассчитанная двумя различными способами, различается незначительно, в среднем составляет 80%. Способность хитозана лучше растворяться по сравнению с хитином, позволяет использовать в качестве растворителей для него неорганические и органические кислоты. Проведенные исследования по подбору наиболее подходящего растворителя показали, что наибольшая стабильность макромолекул хитозана наблюдалась в 0,3 М уксусной кислоте. Вязкость растворов хитозана в уксусной кислоте существенно зависит от концентрации, при концентрации хитозана близкой к 1%, относительная вязкость растворов увеличивается в десятки раз. Наличие аминогрупп в макромолекуле хитозана придает ему свойства полиэлектролита, одним из проявлений которого является эффект полиэлектролитного набухания, т.е. аномального повышения вязкости разбавленных растворов. Этот эффект объясняется увеличением эффективного объема и асимметрии макромолекулы в результате отталкивания одноименных зарядов, которые возникают в результате протонирования аминогрупп макромолекулы хитозана. Для подавления эффекта полиэлектролитного набухания, измерение вязкости проводили в ацетатном буфере, что приводит к снижению вязкости и дает прямолинейную зависимость относительной и приведенной вязкости от концентрации хитозана. Молекулярная масса, определенная вискозиметрически, составила 28 кДа.

Изучение вязкости исследуемых систем в течение длительного промежутка времени (до нескольких суток) в выбранном растворителе показало, что происходит уменьшение вязкости растворов, не связанное с деструкцией полимерной цепи хитозана. Это подтверждают измерения поверхностного натяжения растворов хитозана в уксусной кислоте во времени, которое оставалось постоянным. Очевидно, происходит изменение конформации макромолекул хитозана во времени. Особенно четко это наблюдается при исследовании смешанных растворов хитозана и анионных поверхностно-активных веществ, в которых происходит образование ассоциатов ПАВ-хитозан. При соотношениях компонентов близких к стехиометрии во времени образуются сначала растворимые, а впоследствии нерастворимые ассоциаты, что выражается изменением мутности растворов.

1. R.A.A. Muzzarelli, M.G. Peter Chitin Handbook. - Europeam Chitin Siciety, Italy: Alda Tecnografica Grottanimare, - 1997. – 528 p.
2. Фомина В.И., Солонина Н.А., Шиповская А.Б. Гидродинамические свойства водных растворов высокомолекулярного хитозана//Структура и динамика молекулярных систем. – 2007. – Вып.1. – С.304-307.

РАДІАЦІЙНО ІНІЦІЙОВАНА ПОЛІМЕРІЗАЦІЯ ОРГАНОЦИКЛОСИЛОКСАНІВ, ПРЕКУРСОРІВ ДЛЯ ХІМІЧНОГО ЗАХИСТУ БЕТОНІВ

Д.Ю. Колесник[1], В.І. Сахно[2], О.П. Григор'єва[3], О.М. Файнлейб[3]

[1]Київський національний університет будівництва і архітектури
Повітрофлотський проспект, 31, 03680, Київ, Україна
[2]Інститут ядерних досліджень НАН України
проспект Науки, 47, 03680, Київ, Україна
[3]Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
Харківське шосе, 48, 02160, Київ, Україна
fainleib@i.ua

Досліджено полімеризацію вінілгептаметилциклотетрасилоксана, октаметилциклотетрасилоксана та їх сумішей, ініційовану опроміненням прискореними електронами, і деякі властивості отриманих полімерних сіток, включаючи стійкість до термоокиснювальної деструкції. Оцінено вплив складу силоксанової композиції та дози опромінення на ступінь полімеризації і зшивання. Розроблена радіаційна технологія і використана композиція є перспективними як прекурсори для захисних покриттів для бетонних та залізобетонних конструкцій.

Кремній-органічні сполуки, наприклад, силіконати, силани, силоксани, та полісилоксани використовуються для захисту поверхні бетону та цемент-вмісних матеріалів від корозії вже багато років. Силікон-вмісні композиції формують на поверхні бетонів гідрофобне покриття. Однак, при відсутності хімічної взаємодії ці поверхневі покриття вимиваються опадами. Метою даної роботи було розробити реакційноздатні композиції на основі органоциклотетрасиланів, які здатні заповнювати поровий простір бетону, реагувати хімічно з компонентами бетону і полімеризуватися під дією радіації (прискоренні електрони) з формуванням сітчастого полімеру. Літературні дані щодо використання опромінення в процесі тверднення силіконів в бетонах відсутні. Відомо, що в процесі опромінення може відбуватися тверднення органополісилоксанів функціоналізованих вініловими етерами [1, 2]. Нажаль, фундаментальні роботи щодо механізмів взаємодії здатних до тверднення при радіаційній обробці мономерів (олігомерів) з компонентами бетону та особливостей їх ефективного впливу на властивості бетонів в літературі відсутні. На першому етапі роботи, результати якого представлені в даної статті, було досліджено вплив складу композиції та дози опромінення на формування полімерної сітки і термічні властивості отриманого матеріалу, як прекурсору для захисту бетону від корозії.

Як компоненти сумішей для радіаційної полімеризації використовували вініл-гептаметилциклотетрасилоксан (ВЦС) і октаметилциклотетрасилоксан (торгова марка Д4) виробництва заводу «Кремнійполімер» (Запоріжжя). Вінілгептаметилциклотетрасилоксан являє собою рухому низько в'язку рідину, здатну до глибокого проникнення в пористий матеріал. Наявність вінільної групи дозволяє припустити здатність органосилоксану до полімеризації під дією опромінення по ненасиченому зв'язку. За аналогією з СКТ існує висока вірогідність участі метилсилильних груп в процесі радіаційної полімеризації молекул. Не виключалася вірогідність полімеризації циклів. Таким чином, в молекулі гептаметил-циклотетрасилоксану існує три потенційних центра, здатних до хімічних перетворень під енергетичним впливом прискорених електронів. Октаметилциклотетра-силоксан є основним мономером в промисловому синтезі органосилоксанів і його потенціальна здатність до перетворень близька до ВЦС, за виключенням реакцій вінільної групи.

Спочатку було визначено яким чином доза опромінення впливає на величину гель-фракції $\varphi_{г\text{-}ф}$ опромінених індивідуальних зразків ВЦС та D4. Екстракцію розчинної частини зразків проводили як в киплячому о-ксилолі, в якому вихідні мономери та утворені лінійні полісилоксани розчиняються, так і в киплячому ацетоні, в якому лінійні полісилоксани не розчиняються. Отже в останньому випадку було визначено також вихід полімерного продукту після опромінення органосилоксанових мономерів ВЦС та D4. Встановлено, що за даних умов екстракції вихідні (неопромінені) зразки ВЦС та D_4 повністю розчиняються в о-ксилолі і ацетоні ($\varphi_{г\text{-}ф}$ = 0, див.рис. 1). Знайдено, що всі зразки D4, опромінені при дозах 25 ÷ 300 кГр, є також повністю розчинними в о-ксилолі та ацетоні, отже їх $\varphi_{г\text{-}ф}$ = 0. Можна зробити висновок, що під час опромінення в індивідуальних зразках D4 утворення полімеру практично не відбувається. Однак, ймовірно, має місце утворення низькомолекулярних фракцій полідиметилсилоксану.

На відміну від зразків D4, гель-фракція опромінених зразків ВЦС суттєво змінюється в

залежності від дози опромінення (рис. 1). Дані зразки мають досить високі значення гель-фракції $\varphi_{г\text{-}ф}$ ($\varphi_{г\text{-}ф} \approx 39 \div 56$ %), що безумовно є результатом радіаційної полімеризації ВЦС та зшивання полімерних ланцюгів органоциклосилоксанів вуглецевими містками. Із рис. 1 видно, що гель-фракція зразків ВЦС дещо немонотонно змінюється в залежності від дози опромінення: при підвищенні дози опромінення від 25 кГр до 50 ÷ 200 кГр гель-фракція зразків збільшується майже на 10%, однак при подальшому підвищенні дози опромінення до 300 кГр гель-фракція зменшується на ~17%. Останнє свідчить про появу при високих дозах опромінення процесів радіаційно-ініційованої деструкції утвореного полідиметилсилоксану.

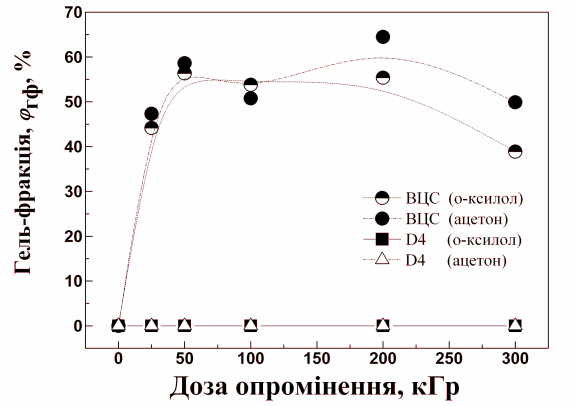


Рисунок 1. Залежність вмісту гель-фракції вихідних та опромінених зразків ВЦС та D4 від дози опромінення.

Дані гель-фракції добре співпадають із результатами дослідження зразків ВЦС методом ТГА (див. рис. 2, 3). Встановлено, що процес термоокиснювальної деструкції всіх опромінених зразків ВЦС проходить в 3 основні стадії (див. рис. 2, 3 і табл.).

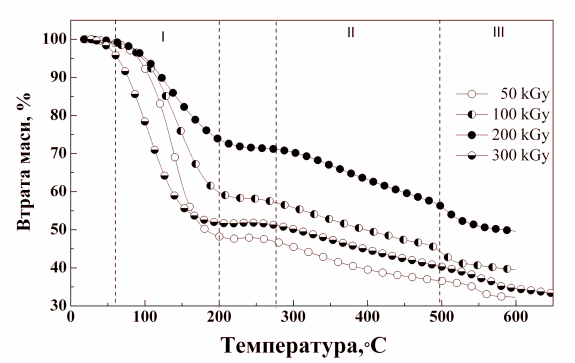


Рисунок 2. Криві ТГА (втрата маси) для індивідуальних зразків ВЦС, опромінених різними дозами (вказано на графіках). Дослідження виконані в середовищі газу O_2/N_2=1/1.

На першій стадії (найбільш інтенсивній) в діапазоні температур T ~ 65-100 ÷ 200 °C втрата маси зразками ($\Delta m_1 \approx 28{,}0 \div 52{,}1$ мас.%) обумовлена, перш за все, випаруванням мономеру, що не заполімеризувався, та, очевидно, деструкцією низькомолекулярних фракцій полімерної складової зразка. При подальшому нагріванні опромінених зразків ВЦС в діапазоні температур T ~ 200 ÷ 270 °C втрата маси практично не фіксується, тобто термоокиснювальна деструкція в зразках майже відсутня. На другій стадії при T ~ 275 ÷ 480 °C фіксується невелика (в порівнянні із першою стадією) втрата маси зразками ВЦС ($\Delta m_2 \approx 12{,}1 \div 17{,}0$ мас.%), що можна пояснити деструкцією високомолекулярних фракцій полідиметилсилоксану.

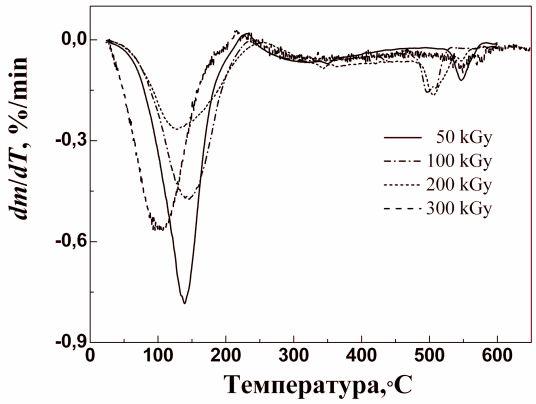


Рисунок 3. Диференційні криві ТГА для зразків ВЦС, опромінених різними дозами (вказано на рис.).

На третій стадії в діапазоні температур $T \geq 480$ °C, очевидно, втрату маси зразками ВЦС ($\Delta m_3 \approx 2{,}8 \div 6{,}2$ мас.%) можна пояснити деструкцією зшитої складової полідиметилсилоксану. Слід відмітити, що опромінені зразки ВЦС навіть при T ≈ 600 °C зберігають ~32 ÷ 50 % маси, тобто ці зразки полідиметилсилоксану мають високу стійкість до термоокиснювальної деструкції. Знайдено, що при підвищенні дози від 50 кГр до 200 кГр коксовий залишок зразків зростає від $m_{кокс} \approx 32{,}3$ до $m_{кокс} \approx 49{,}6$ мас.%, відповідно. Коксовий залишок зразка ВЦС,опроміненого дозою 300 кГр, є меншим, ніж у зразка із дозою 200 кГр ($m_{кокс} \approx 34{,}7$ мас.%) (див. табл.), що, як було відмічено вище, є свідченням додаткової радіаційно-ініційованої деструкції полімерної складової в даному зразку. Порівнюючи стійкість до термоокиснювальної деструкції опромінених зразків ВЦС та D4 можна зробити висновок, що на відміну від D4 наявність реакційно-здатних вінільних груп в ВЦС обумовлює протікання під час опромінення швидкої реакції полімеризації та зшивання полімерних ланцюгів.

Таблиця

Вплив дози опромінення прискореними електронами на стійкість до термоокиснювальної деструкції індивідуальних органоциклосилоксанів ВЦС і D4 та їх сумішей

Состав, мас.%/ доза опромінення (кГр)	$Тд1_{max}$ (°С)	Δm_1 (мас.%)	$Тд2_{max}$ (°С)	Δm_2 (мас.%)	$Тд3_{max}$ (°С)	Δm_3 (мас.%)	$Тд4_{max}$ (°С)	Δm_4 (мас.%)	$m_{кокс}$* (мас.%)
D4/100	73	97,5	-	-	-	-	-	-	0,2
D4/300	101	88,9	150	4,0	-	-	-	-	0,2
ВЦС/50	140	52,1	346	12,1	545	2,8	-	-	32,3
ВЦС/100	145	41,0	350	15,1	501	3,5	-	-	39,5
ВЦС/200	146	28,0	353	17,0	504	6,2	-	-	49,6
ВЦС/300	104	47,1	337	16,2	550	3,9	-	-	34,7
ВЦС75/50	139	51,0	-	-	475	3,0	-	-	29,7
ВЦС50/ 50	130	58,5	-	-	476	1,3	-	-	24,2
ВЦС25/50	129	64,0	286	4,0	488	2,4	-	-	11,9
ВЦС75/100	129	54,5	320	6,8	-	-	535	2,4	28,9
ВЦС50/100	135	60,9	348	5,9	504	0,9	555	2,2	21,0
ВЦС25/100	132	77,0	-	-	490	0,4	544	1,4	10,4

* Визначено при Т ≈ 600°С

Отже із аналізу вище наведених даних гель-фракції та ТГА можна зробити висновок, що для досліджених зразків ВЦС оптимальною дозою опромінення є 200 кГр, збільшення дози опромінення до 300 кГр є недоцільним.

Розведення ВЦС мономером D4 знижує гель-фракцію продуктів реакції отриманих опроміненням суміші. Характер кривих дозволяє зробити висновок, що D4 бере участь в реакції зшивки по метилсилильним групам. Збільшення дози опромінення призводить до радіаційної активації метилсилильних груп, як у ВЦС, так і в D4. Цей факт підтверджується тим, що D4 при дозі в 200 кГр перетворюється на зшитий твердий еластичний продукт. Характер залежності гель-фракції від складу суміші ВЦС та D4 свідчить про значно більшу активність вінільної групи в реакції зшивки молекул, порівняно з метилсилильною.

Дана робота виконана в рамках проекту № 7-18 Цільової комплексної програми наукових досліджень НАН України “Проблеми ресурсу і безпеки експлуатації конструкцій, споруд та машин ” („ Ресурс ”) на 2013 рік.

1. Eur. Pat. 735066 A2, 1996. Radiation curable silicone release coating composition / Manzouji R., Okawa T. (Dow Corning Toray Silicone Company, Limited, Japan).
2. Eur. Pat. 1004613 A2, 2000. Vinyl ether functional organopolysiloxanes and their use in radiation curable silicone compositions / Glover S.O., Lee C.-L., Tong W.-H. (Dow Corning Corporation, USA).

ЭПОКСИПОЛИУРЕТАНОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ, НЕ СОДЕРЖАЩИЕ ИЗОЦИАНАТОВ

А.Ю. Филипович, Л.В. Ермольчук, В.К. Грищенко

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины
Украина, г.Киев, Харьковское шоссе, 48
oligomer8@bigmir.net

Развивается направление химической модификации эпоксидных смол путем введения уретановых фрагментов в структуру полимера, используя реакцию циклокарбонатсодержащих олигомеров (ОЦК) с аминосоединениями. ОЦК получены в процессе каталитического присоединения двуокиси углерода к алифатическим глицидиловым эфирам в массе. Определено влияние на скорость реакции давления CO_2, температуры, типа и концентрации катализатора, скорости подачи CO_2. Изучены закономерности формирования эпоксидно-циклокарбонатных композиций аминного отверждения и физико-механические характеристики модифицированных полимеров.

Современное развитие применения эпоксидных смол (ЭС) потребовало разработки методов модификации и совершенствования их свойств. Нами развивается направление химической модификации ЭС путем введения уретановых фрагментов в структуру полимера без применения токсичных изоцианатов. Использование циклокарбонатсодержащих олигомеров (ОЦК), вступающих в реакцию с алифатическими аминами, приводит к образованию гидроксиуретанов.

Авторами изучено получение ОЦК в процессе каталитического присоединения двуокиси углерода к алифатическим глицидиловым эфирам в массе. Предложены каталитические системы, обеспечивающие олигомераналогичное превращение эпоксидных групп в циклокарбонатные (ЦК) с высокой скоростью при избыточном давлении. Определено влияние на скорость реакции давления CO_2, температуры, типа и концентрации катализатора, скорости подачи CO_2.

Объектами исследований служили композиции на основе эпоксидианового олигомера DER-331, содержащего 23,2% эпоксигрупп (ЭГ) производства фирмы "ДАУ Кэмикал". В качестве ОЦК применяли дициклокарбонат диэтиленгликоля (ЦК ДЭГ-1), дициклокарбонат 1,4-бутандиола (ЦК БД), трициклокарбонат олигоэфира на основе окиси пропилена (ЦК ТОП). Как ранее было показано [1,2], в процессе формирования полимера имеют место две основные конкурирующие реакции: эпоксид-амин, с образованием сетчатой структуры и ЦК-амин с образованием линейных гидроксиуретановых фрагментов, увеличивающих M_c сетки.

Процесс отверждения эпоксидного и циклокарбонатного олигомеров изучали, используя гель-анализ и метод ИК-спектроскопии. Исследования проводили на приборе"Тензор-37" с преобразованием Фурье (фирма «Брукероптик», Германия). Определяли интенсивности полосы поглощения функциональных групп с отнесением полос к внутреннему стандарту – полосе поглощения 2972 $см^{-1}$, характерной для алифатических С-Н связей (метод площадей).

Проведено изучение отверждения как исходных олигомеров DER-331 и ОЦК, так и их смесей при разном соотношении. При отверждении композиций в ИК-спектрах наблюдаются изменения интенсивностей полос поглощения 915 $см^{-1}$ (эпоксидные группы), 1800 $см^{-1}$ (циклокарбонатные группы), 1715 $см^{-1}$ (карбонильная группа уретановых фрагментов), что свидетельствует об одновременном протекании реакций по эпоксидным и циклокарбонатным группам. При исследованиии аминолиза ЦК на модельных соединениях при комнатной температуре [2] показано, что скорость реакции по ЦК группам выше, чем по эпоксидным. Для всех исследуемых ОЦК этот вывод тоже подтверждается: уже через 1 минуту реакции наблюдается появление интенсивного пика уретанового карбонила.

Процесс отверждения эпоксидных композиций изучали при стехиометрическом количестве диэтилентриамина (ДЭТА) и при избытке ДЭТА - 25%. Для стехиометрического количества ДЭТА с увеличением ОЦК в системе до 30% происходит увеличение скорости и степени расходования эпоксидных групп [3]. Затем скорость расходования ЭГ снижается. Для ЭГ повышение скорости и степени превращения связано с каталитическим влиянием образующихся гидроксиуретановых групп по реакции ЦК - амин [4].

Для систем с избытком отвердителя характерно увеличение скорости превращения ЭГ, определяемому по наклону кинетических кривых, и степени превращения по мере увеличения доли ОЦК [3]. Скорость расходования ЦК групп носит экстремальный характер с характерным максимумом для каждого ОЦК. Так, для системы с ЦК ТОП этот максисум наблюдается при соотношении DER-331 : ОЦК = 90 : 10 и происходит практически полное израсходование ЦК групп через 8 суток.

Таблица

Физико-механические свойства модифицированных эпоксидных композиций

Физико- механические показатели	DER331-ДЭТА	DER331-10% ОЦК- ДЭТА	DER331-20% ОЦК- ДЭТА	DER331-30% ОЦК- ДЭТА	DER331-40% ОЦК- ДЭТА
Ударная вязкость, кДж/м²	2,3	4,8	11,1	11,7	26,7
Прочность при разрыве, МПа	30	61	59	57	43
Относительное удлинение, %	1,5	4,9	5,1	5,8	6,2
Адгезионная прочность на отрыв Ст.-20 –Ст.20, при 25°С, МПа	12,1	13,1	20,4	23,1	18,3
*Гель-фракция,%	98,0	96,40	95,4	93,9	91,4

режим отверждения 10 суток/20°С

* режим отверждения 24 час/20°С + 4 час/120°С

При большей доли ОЦК в системе происходит некоторое замедление реакции ЦК-амин, однако взаимодействие ЦК групп с аминогруппами носит длительный характер (до 21 суток) и зависимость степени превращения от количества ОЦК имеет сложный характер, что отражает влияние на кинетические параметры реакции изменения соотношения прореагировавших первичных и вторичных аминогрупп. В результате преимущественного взаимодействия NH_2 – групп реакционная система обедняется первичным амином, а так как со вторичными аминами ОЦК при комнатной температуре взаимодействует очень медленно [4], то предельная степень превращения ЦК групп снижается [3].

Прочность полимеров при растяжении образцов в виде «лопаток» измеряли согласно ГОСТ 11262-76. Оценку адгезионных характеристик (адгезию к стали) эпоксидных композиций проводили, определяя прочность адгезионных соединений, изготовленных в соответствии с ГОСТ 14760-69. Удельную ударную вязкость образцов оценивали согласно ГОСТ 4647-80. Гель-фракцию исследуемых полимеров определяли по результатам их экстракции в ацетоне, которую проводили в аппарате Сокслета в течение 10 часов. При этом предварительно было установлено, что для эпоксидных композиций, подобных изучаемым, за это время происходит полная экстракция золь фракции [5, 6].

При объяснении полученых результатов можно исходить из того, что при «холодном» отверждении эпоксиаминой композиции, в результате взаимодействия ЭГ с первичными аминогруппами отвердителя, как более активными по сравнению со вторичными, формируются преимущественно линейные полимерные цепи, хотя частично протекают также реакции с участием и вторичных аминогрупп, приводящие к образованию редкосшитой сетки. Так как, линейные цепи способны к более плотной упаковке, в частности из-за наличия межмолекулярного взаимодействия ароматических ядер, это предопределяет высокую жесткость полимера и высокий модуль упругости [6] и объясняет высокую хрупкость образца немодифицированного эпоксида и его низкие прочностные характеристики (см. табл.).

Влияние модификации эпоксиполимеров ОЦК на физико-механические показатели композиций с избытком отвердителя ($К_{ст}$= [NH/ЭГ] =1,25) представлены в табл. Зависимость разрывной прочности образцов исследуемых композиций и адгезионной прочности соединений «сталь-эпоксид-сталь» от содержания модификатора носит экстремальный характер, что связано с разной долей эпоксиаминых и гидроксиуретановых фрагментов в общей полимерной сетке и разном влиянии этих фрагментов на механические показатели. С ростом количества модификатора ударная вязкость и относительное удлинение при разрыве монотонно возрастает, что связано с возрастающей степенью превращения ЦК групп, обусловливающих появление дополнительных релаксаторов – алифатических звеньев ОЦК. Введение в структуру линейных гидроксиуретановых фрагментов приводит к внутренней пластификации эпоксиполимеров [2]. При этом наблюдается снижение гель-фракции предельно отвержденных систем (табл.).

Таким образом, изменение соотношения реакционных групп (избыток отвердителя) в эпоксидном полимере приводит к формированию областей с разной плотностью сшивания, что может проявляться в наличии двухфазной морфологии композиции. Введение олигоциклокарбоната в эпоксидную систему приводит к образованию эпоксиполиуретана, что заметно измененяет его вязкоупругое поведение и может быть эффективным средством, позволяющим регулировать структуру и свойства эпоксидов. Введение алифатического модификатора повышает ударопрочные характеристики системы, снижает общий уровень ее жесткости, что дает возможность реализовать высокую когезионную прочность полимера, полученного «холодным» отверждением.

1. Строганов В.Ф., Савченко В.Н., Сидоренко Е.В. // Химия и технология элементоорганических соединений и полимеров. - Казань: КХТИ, 1985. - С. 26-31
2. Кадурина Т.И., Омельченко С.И., Строганов В.Ф. // Эпоксиполиуретановые системы.-М.:НИИТЭХИМ,1983.-28 с.

3. Филипович А.Ю., Остапюк С.Н, Бусько Н.А, Грищенко В.К., Баранцова А.В. // Полімерний журнал.-2009.-№3.-С. 251-255
4. Шаповалов Л.Д., Фиговский О.Л., Кудрявцев Б.Б. // Вопросы химии и химической технологии.-2004.-№1.-С.231-236
5. Олейник Э.Ф. Структура и свойства густосшитых полимеров в стеклообразном состоянии. Докт.дис.М., ИХФ АН СССР, 1980
6. Иржак В.И., Розенберг Б.А., Ениколопян Н.С. // Сетчатые полимеры. Синтез, структура, свойства.-М.:Наука,1979.-248 с.

ДІЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ІМІДВМІСНИХ НАНОКОМПОЗИТІВ

А.О. Фоменко, Т.А. Шанталій, В.В. Клепко

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
Харківське шосе, 48, 02160, Київ-160, Україна
shantalii_t@mail.ru

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.

Вивчення нами [2-4] рядів нанокомпозитів на базі поліімідів дозволило встановити вплив полімерної матриці на кінцеву морфологію та властивості неорганічної нанофази. 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. Змінюючи хімічну структуру 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 діелектричних властивостей 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 у співвідношенні компонентів (9:1, 7:3, 1:1).

Хімічна будова одержаних нанокомпозитів підтверджена за допомогою ІЧ-спектроскопії. Як видно з рисунку 1, на якому представлен ІЧ-спектр вихідної полімерної матриці, одержаної на основі 4,4·-діамінодифенілового ефіру та 3,5-діамінобензойної кислоти при співвідношенні 1:1, останній вирізняється складною спектральною картиною. На спектрі присутні всі смуги, характерні для імідного циклу: 1780, 1720, 1380 і 720 см$^{-1}$. Характеристичні поглинання амідного карбонілу при 1650 см$^{-1}$ не виявляються в спектрі, що означає — реакція імідизації була повною.

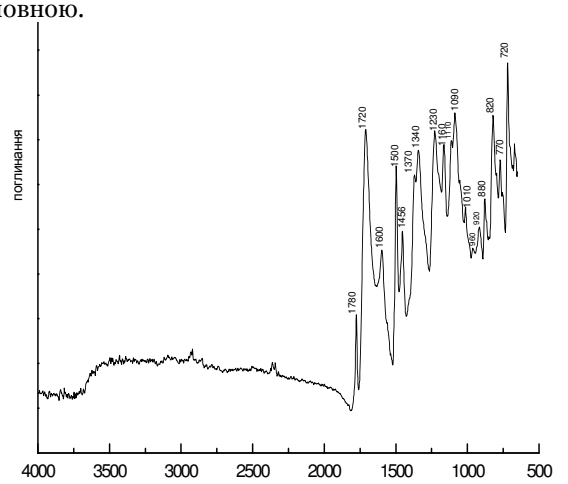
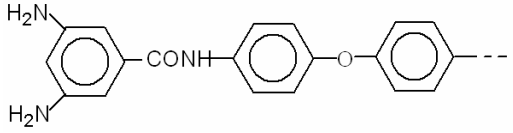


Рисунок 1. ІЧ-спектр вихідної поліімідвмісної матриці на основі 4,4·-діамінодифенілового ефіру та 3,5-діамінобензойної кислоти при співвідношенні 1:1.

Окремим піком прописується смуга 1600 см$^{-1}$ (бензольне кільце); 1450 см$^{-1}$, яка може бути пов'язана як з деформаційними коливаннями N-H так і зі змінами в заміщенні бензольного кільця, і з тієї ж причини відбувається перегрупування смуг в області 830-790 см$^{-1}$. Спостерігається поява смуги при 1340 см$^{-1}$, що характерна для валентних коливань C-N зв'язку і може свідчить про присутність амідних групіровок. Поява смуги в області 1250 см$^{-1}$ може бути віднесена до поглинання C-O або до валентних коливань C-N, з якими пов'язана і смуга в області 1180 см$^{-1}$. Проте, в спектрі отриманої сполуки нами не виявлено смуг в області 2500 см$^{-1}$, які є характеристичними для –COOH групи, що свідчить про їх участь в реакції.

Описана вище складна спектральна картина дозволяє нам припустити наявність побічних реакцій в системі, коли діамінодифеніловий ефір, що не вступив в реакцію з піромелітовим діангідридом може реагувати с карбоксильними групами 3.5-діамінобензойної кислоти з утворенням солі, а потім при нагріванні відбувається подальше перетворення, що приводить до розгалуження поліімідного ланцюга:



На рис.2 наведені ІЧ-спектри нанокомпозитів на основі поліімідвмісної матриці при різном співвідношенні 4,4'-діамінодифенілового ефіру та 3,5-діамінобензойної кислоти. Як видно з рисунка порівняння мінімального (10%) (крива 3) і максимального (50%) (крива 1) вмісту 3,5-діамінобензойної кислоти приводить до зміни прояву смуги при 1380 $см^{-1}$, яка характерна для імідного циклу. Спостерігається поява смуги в області 1340$см^{-1}$ і перерозподілу її інтенсивності при збільшенні вмісту 3,5-діамінобензойної кислоти. Це, ймовірно, пов'язано зі збільшенням вкладу C-N зв'язку амідної групіровки, що утворюється внаслідок взаємодії діамінодифенілового ефіра, с карбоксильними групами 3.5-діамінобензойної кислоти. Таке розгалуження поліімідного ланцюга відобразилось на діелектричних властивостях цих систем.

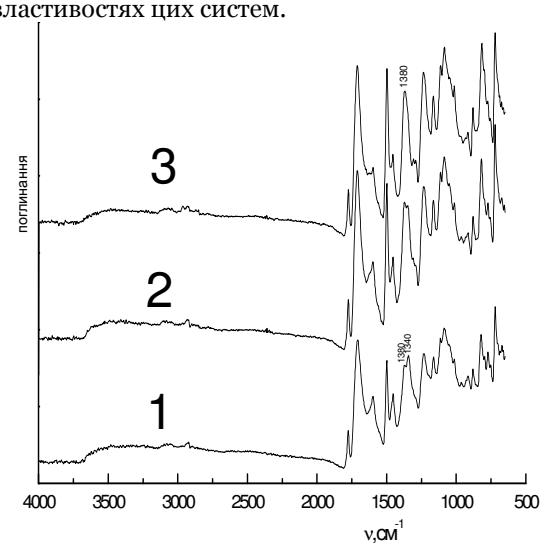


Рисунок 2. ІЧ-спектри нанокомпозитів на основі поліімідвмісної матриці при різному співвідношенні діамінів (4,4'-діаміно-дифені-ловий ефір : 3,5-діамінобензойна кислота – 1- 1:1; 2 - 7:3; 3 – 9:1) та вмісту ТЕОС 20%.

Дослідження методом діелектричної релаксаційної спектроскопії показали, що на значення діелектричної проникності даних гібридних матеріалів впливає як ступень розгалуження полімерної компоненти так і кількість неорганічної частини. На рис. 3. наведено температурні залежності дійсної частини комплексної діелектричної проникності ε' (за частоти 1кГц) для ПІ(5:5) з різною кількістю ТЕОС. З вище наведених даних видно, що введення 5% ТЕОС у ПІ(5:5) призводить до зменшення у два рази значень ε' на всьому температурному інтервалі 40 – 120° С. В той час значення ε' для гібридних систем на основі ПІ(5:5), що містіть 20 та 50% ТЕОС близькі до значень для чистого ПІ(5:5) на температурному інтервалі 40 – 100°. Це можна пояснити тим, що при невеликих концентраціях ТЕОС (менша з 5%) неорганічна фаза рівномірно розподіляться по полімерній матриці та призводить до зменшення її щільності. В той час як при значному вмісті ТЕОС (20 та 50 %) неорганічна компонента виділяється у окрему фазу та майже не впливає на щільність полімерної матриці. Підтвердженням цього пояснення є те, що система ПІ(5:5)-5%ТЕОС має найменшу густину 1,410 г/$см^3$ у порівнянні з ПІ(5:5)-20%ТЕОС (1,415 г/$см^3$) та ПІ(5:5)-50%ТЕОС (1,432 г/$см^3$).

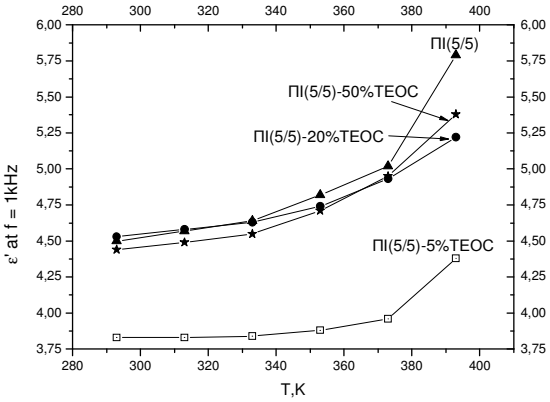


Рисунок 3. Температурні залежності дійсної частини комплексної діелектричної проникності ε' для ПІ(5:5) з різною кількістю ТЕОС.

На рис. 4. наведено температурні залежності дійсної частини комплексної діелектричної проникності ε' (за частоти 1кГц) для ПІ з різним співвідношенні компонентів та однаковою кількістю ТЕОС.

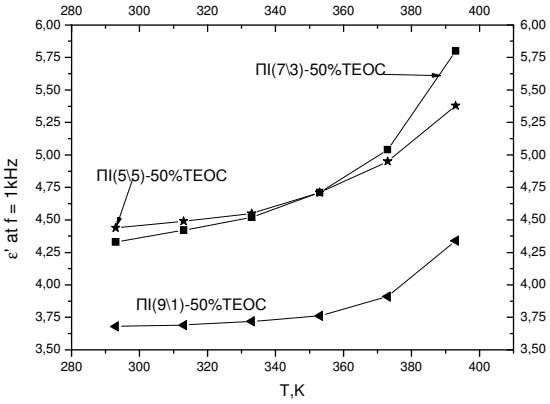


Рисунок 4. Температурні залежності дійсної частини комплексної діелектричної проникності ε' для ПІ з різним співвідношенні компонентів та однаковою кількістю ТЕОС.

З вище наведених даних видно, що варіювання ступеня розгалуження полімерної матриці в гібридних системах на основі ПІ, що містять значну кількість неорганічної компоненти (50% ТЕОС) призводить до зміни у два рази значень ε' на всьому температурному інтервалі 40 – 120°С. При чому мінімальні значення ε' відповідають гібридам полімерна матриця яких має найменшу ступень розгалуження ПІ(9:1)-50%ТЕОС. Це можна пояснити тим, що жорстка, щільна полімерна матриця ПІ(9:1) більш ефективно тримає

рівномірний розподіл неорганічної компоненти, що ведену in situ, тим самим менша частина ТЕОС вділяється у вигляді агрегатів у окрему фазу. Підтвердженням цього пояснення є те, що система ПІ(9:1)-50%ТЕОС має найменшу густину 1,379 г/см^3 у порівнянні з ПІ(7:3)-20%ТЕОС (1,435 г/см^3) та ПІ(5:5)-50%ТЕОС (1,432 г/см^3).

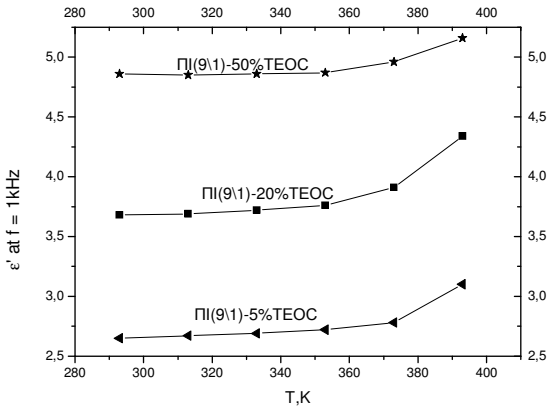


Рисунок 5. Температурні залежності дійсної частини комплексної діелектричної проникності ε' для ПІ(9:1) з різною кількістю ТЕОС.

Як видно з рис. 5, характер залежності значень діелектричної проникності ε' для органо-неорганічні системи на снові ПІ(9:1) відрізняється від аналогічної залежності для гібридних систем на основі ПІ(5:5). Так, як і у попередньому випадку зразок, що містить 5% ТЕОС має мінімальне значення ε'. Причому величина ε' для ПІ(9:1)-5%ТЕОС у 1,5 рази менша у порівнянні з проникністю для ПІ(5:5)-5%ТЕОС. Значення діелектричної проникності зразка з 20% та 50% ТЕОС значно більші, причому система з більшим вмістом неорганічної частини має більше значення ε'. Таку різницю в характерах можна пояснити тим, що у порівнянні з ПІ(5:5) – ПІ(9:1) є менш розгалуженим, а отже ефект розпушення такої щільної полімерної матриці є більшим.

1. Бюллер К.-У. Тепло- и термостойкие полимеры. – Москва: «Химия», 1984. – 1056с.
2. Привалко В.П. и др.// Наносистеми, наноматеріали та нанотехнології – 2004. - Т. 2.-№ 1.- С.303-314.
3. Т.А. Шанталий и др.//Полімер.журн.-2009.- Т.31.-№ 4.- С.353-357.
4. Гомза Ю.П. та інш. // Полімерний журнал. – 2011. – Т.33, № 3. – С.244-247.

УТИЛІЗАЦІЯ І ЗНЕШКОДЖЕННЯ ВІДХОДІВ ПЛАСТИЧНИХ МАС

У.В. Хром'як, А.Б. Тарнавський

Львівський державний університет безпеки життєдіяльності
вул. Клепарівська, 35, 79007, Львів
ulanajukovska@gmail.com

Всі матеріали, що частково або повністю виготовлені з пластмас потребують в подальшому утилізації. Накопичення полімерних відходів у навколишньому середовищі і їх виняткова стійкість до деструкції в природних умовах створюють серйозні екологічні проблеми. Основну кількість промислових та побутових полімерних відходів знищують захороненням або спалюванням. Проте, такі способи утилізації відходів є економічно невигідними і технологічно ускладненими. Одним з методів вторинного використання відходів полімерів, особливо промислових, є їх додавання до первинної сировини у кількості 20 %.

Зростання обсягів виробництва пластмас, їх переробки та споживання зумовлює збільшення кількості відходів, що накопичуються, як у виробництві – технологічні відходи, так і в побуті – використані вироби, пакувальні матеріали тощо. Накопичення полімерних відходів у навколишньому середовищі і їх виняткова стійкість до деструкції в природних умовах створюють серйозні екологічні проблеми. У зв'язку з цим, питання утилізації відходів полімерних матеріалів стає все більш актуальним з технологічної і економічної точки зору. Поряд з цим, використання відходів є важливим чинником розширення сировинної бази промисловості і полімерної хімії, економії матеріальних та енергетичних ресурсів.

Щорічно вміст відходів пластичних мас зростає. Якщо врахувати щорічне збільшення загальної маси твердих побутових відходів, то об'єми відходів пластиків вже сьогодні нараховують мільйони тон щорічно. У розвинутих країнах кількість пластикових відходів подвоюється кожні 10 років і вже сьогодні вони складають 60 % тари та пакування. Втрата такої величезної кількості вторинної сировини є досить відчутною для людства, а захоронення чи спалювання пластикових відходів завжди пов'язано із значними екологічними проблемами. Тому останнім часом індустрія переробки пластиків розвивається досить інтенсивно.

За оцінками фахівців в структурі полімерних відходів 34 % складає поліетилен (плівка, пивні ящики, відра, піддони та інші вироби), 20,4 % - поліетилентерефталат (пляшки від різноманітних напоїв та інших рідин), 17 % - ламінований папір, 13,6 % - полівінілхлорид (труби, плівка, панелі), 7,6 % - полістирол (корпуси електронної апаратури, одноразовий посуд), 7,4 % - поліпропілен (побутові вироби, корпуси акумуляторів, різноманітна тара). Більшість виробів, тари та пакування із пластичних мас тривалий час зберігають свої властивості і придатні для повторного використання. Однак сьогодні збирається та переробляється лише 20 % поліетилену, 17 % поліпропілену, 12 % поліетилентерефталат, 12 % полістирол, 10 % полівінілхлорид. Причому, промисловість здатна переробити в кілька разів більше вторинної сировини, ніж її продукується сьогодні із відходів [1].

Із вторинних пластиків виготовляють елементи машин та механізмів, посуд, меблі та предмети інтер'єру, широкий перелік будівельних виробів, значні об'єми пакувальних матеріалів та тари, труби, полімерну черепицю та тротуарну плитку та багато іншого. Цей сегмент ринку вторинних матеріалів на сьогодні є досить перспективним і дозволяє не лише вирішити екологічні проблеми, а й отримати економічний зиск.

Пластмасові відходи є вторинною сировиною і можуть використовуватись:

1) для одержання виробів і композицій;
2) як джерело паливних ресурсів.

Відходи пластмас діляться на дві великі групи:

- відходи виробництва;
- відходи споживання.

Завдання утилізації і знешкодження відходів пластмас цих груп суттєво відрізняються. При розробці способів використання виробничих відходів головні труднощі пов'язані:

1) з більш низькою якістю відходів порівняно з первинними пластмасами;
2) наявністю забруднень;
3) наявністю включень різного походження.

При утилізації відходів другої групи найбільші труднощі виникають із збиранням, транспортуванням і виділенням пластмас із загальної маси виробничо-побутових відходів. Оскільки вміст пластмас у побутових відходах порівняно невеликий (≈ 20 %), то трудоємність виділення не завжди окуповується. Тому можливі нові шляхи утилізації, які пов'язані із сумісною переробкою пластмасових відходів і побутового сміття. Коли пластмасові відходи вдається виділити, то подальша їх переробка не відрізняється від переробки виробничих відходів пластмас.

Ріст виробництва пластмас не означає пропорційного збільшення відходів. Створення мало- і безвідходних технологій приводить до того, що ріст виробництва пластмас супроводжується:

1) вдосконаленням технологічних процесів;

2) впровадженням нового обладнання для синтезу і переробки пластмас.

Однак, діючі виробництва працюють за старою технологією і залишаються дуже серйозним джерелом утворення відходів.

Існують наступні основні напрямки утилізації чи знешкодження пластмасових відходів:

1) вторинна переробка відходів або використання їх в різних композиціях;

2) термічний розклад з одержанням цільових продуктів;

3) термічне знешкодження з регенерацією теплоти, що виділяється;

4) розробка фото- і біоруйнівних пластмас, які після закінчення експлуатаційного терміну здатні розкладатись до низькомолекулярних сполук, поглинатися мікроорганізмами і включатися в замкнений біологічний цикл, не створюючи негативного впливу на довкілля.

Вибір напрямку утилізації чи знешкодження пластмасових відходів визначається економічними міркуваннями, проблемами сировини, екологічними завданнями та рядом інших факторів.

Процес вторинної переробки відходів пластмас може складатися з наступних стадій [2]:

1) попереднє сортування і очищення;
2) подрібнення;
3) відмивання і сепарація;
4) класифікація за видами;
5) сушіння;
6) грануляція;
7) переробка у вироби.

Перша стадія включає сортування відходів за зовнішнім виглядом, відділення непластмасових компонентів, залишків паперу чи дерев'яної тари, металевих предметів і т.д.

Друга стадія – дуже відповідальна. Внаслідок одно- або двостадійного подрібнення матеріал має розміри, достатні для того, щоб здійснити його подальшу переробку.

За здатністю до подрібнення полімери можна розмістити наступним чином:

полістирол > поліетилен низького тиску > поліетилентерефталат > поліпропілен > поліамід > поліетилен високого тиску > поліуретани > фторопласти.

Найбільш ефективно подрібнюється крихкий полістирол і найменш ефективно – в'язкопружний фторопласт. Те саме спостерігається і при подрібненні у млинах ударної дії.

На третій стадії подрібнений матеріал піддають відмиванню від забруднень органічного і неорганічного характеру різними розчинниками, миючими засобами і водою. Також відділяють металічні домішки, пропускаючи відходи через магнітні сепаратори. Домішки кольорових металів відділяють в електросепараторах.

Четверта стадія залежить від вибраного способу розділення відходів за видами пластмас. Якщо використовують мокрий спосіб, то спочатку проводять розділення, а потім – сушіння. При використанні сухих способів спочатку подрібнені відходи сушать, а потім класифікують. Після цих операцій підсушені подрібнені відходи при необхідності змішують із стабілізаторами, барвниками, наповнювачами та іншими інгредієнтами і піддають грануляції. Часто на цій стадії відходи змішують з товарним полімером.

Заключна стадія – переробка грануляту у вироби – на відміну від переробки товарного продукту, вимагає коректування режимів переробки.

Впровадження вищеописаної схеми на практиці дороге і трудоємне, тому впровадження таких схем обмежене. За такою схемою переробляються, в основному, відходи споживання.

Схема переробки виробничих відходів спрощується і включає стадії: сортування і очищення, подрібнення, грануляція і переробка у вироби.

Слід відзначити, що технологічні відходи за фізико-механічними і технологічними властивостями не відрізняються від первинної сировини. Найбільш розповсюджений метод переробки технологічних відходів полістиролу – лиття під тиском. В таблиці наведені результати зміни властивостей полістиролу в процесі багаторазової переробки [3].

Таблиця

Зміна властивостей полістиролу в процесі багаторазової переробки

Показники	Кратність переробки полістиролу				
	1	2	3	4	5
Ударна в'язкість, кДж/м²	3350	3510	3580	3300	3400
Міцність при розтягу, МПа	35,4	34,2	34,5	33,7	33,7
Відносне видовження, %	21,1	20,3	12,2	9,6	11,1
Молекулярна маса $\times 10^{-3}$	193,6	171,8	160,3	149,6	137,7
Показник текучості розплаву, г/10хв	4,44	5,35	5,75	5,86	5,96

Недивлячись на деструктивні процеси, що протікають при багаторазовій переробці полістиролу, про що свідчить зменшення молекулярної маси, його основні фізико-механічні властивості змінюються незначно.

Особливістю вторинної переробки полівінілхлориду є необхідність додаткової стабілізації. Відходи полівінілхлориду

використовують головним чином для одержання плівкових виробів (плівок, скатертин, накидок). Для цього 20 % відходів подрібнюють на змішуючих вальцях, змішують з товарним полівінілхлоридом, стабілізаторами, барвниками, після чого пропускають через вальці.

Слід відзначити, що вміст відходів в сумішах з товарним продуктом не повинен перевищувати 20%, в іншому випадку різко погіршується якість одержаних виробів.

Також, слід звернути увагу на використання відходів пластмас у різних композиціях. Розширюється використання полімерних відходів у будівництві [4], зокрема, в таких напрямках:

1) в композиціях з традиційними будматеріалами для модифікації їх властивостей;

2) для одержання звукоізоляційних плит і панелей, які використовуються у будівництві;

3) для створення герметиків, які застосовуються в будівлях і гідротехнічних спорудах.

Одним із способів одержання будматеріалів на основі полімерних відходів є розплавлення відходів поліетилену, поліпропілену, полістиролу, змішування їх із цементом з наступним розливанням у форми і охолодженням. Утворюються високоміцні і стійкі до горіння конструкційні елементи.

Відходи термопластів є відмінними зв'язуючими. В даний час широко використовуються композиції на основі двох груп відходів: полістирольних пластиків і відходів дерево-обробної промисловості.

Композиції із вмістом відходів полістирольних пластиків до 40 % мас. за фізико-механічними показниками перевищують полімер-деревинні матеріали, в яких в якості зв'язного використовується фенол-формальдегідна смола.

Щодо властивостей, то вищезгадані композиції мають більш низьке водопоглинання, більш низьку густину, що є досить суттєвим для конструкційних матеріалів.

Широко застосовуються термічні методи знешкодження пласмасових відходів, особливо в тих випадках, коли всі інші методи не можна застосувати.

Умовно їх можна розділити на дві групи:

1) термодеструкція пластмас з одержанням твердих, рідких і газоподібних продуктів;

2) спалювання, яке приводить до утворення газоподібних відходів і золи.

Термодеструкцію можна умовно розділити на:

1) неглибокий терморозклад при порівняно невисоких температурах;

2) піроліз при високій температурі, який приводить до одержання рідких і газоподібних продуктів і незначної кількості твердого залишку.

Піроліз окремих видів пластмас відбувається з утворенням великої кількості вихідних мономерів, які можуть використовуватись в рециклі. Розділення відходів полімерів на індивідуальні компоненти викликає досить серйозні труднощі, тому розробляються процеси піролізу сумішей відходів пластмас. В результаті піролізу утворюється газ, рідка та тверда фази.

Продукти піролізу є не тільки джерелом мономерів для одержання ряду полімерів, але й додатковою нафто-хімічною сировиною для виробництва ароматичних сполук. Із продуктів дегідрохлорування, які утворюються при піролізі суміші полімерів, що містить полівінілхлорид, можна одержати соляну кислоту з чистотою 99 %. Теплота, яка виділяється при спалюванні газоподібних і твердих залишків, використовується частіше за все для обігріву цієї ж установки піролізу.

В деяких випадках тверді продукти можуть застосовуватись самостійно. Наприклад, із твердих залишків відходів піролізу полівінілхлориду можна одержати вуглеводневий матеріал, адсорбційна ємність якого набагато вища, ніж звичайного активного вугілля. При сульфуванні вищезгаданого вуглеводневого матеріалу утворюються йонно-обмінні смоли з високою ефективністю. Тверді залишки піролізу можуть застосовуватись як наповнювачі для одержання гумово-технічних виробів.

1. Радовенчик В.М., Гомеля М.Д. Тверді відходи: збір, переробка, складуванн / Навчальний посібник. – К.: Кондор, 2010. – 552 с.
2. Королева О.А. Переработка отходов полимерных материалов // ТБО, 2005. №5 – С. 9-10.
3. Тимонин А.С. Инженерно – экологический справочник. Т 1-3. – Калуга: Издательство Н. Бочкаревой, 2003. – 917.
4. Заиков Г. Е. Достижения в области вторичного использования пластических масс (обзор) // Пластические массы, 1985. - №5. – С. 58-61.

МІКРО- ТА МАКРОРЕОЛОГІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ РОЗПЛАВІВ НАНОНАПОВНЕНИХ СУМІШЕЙ ПОЛІПРОПІЛЕН/ПОЛІВІНІЛОВИЙ СПИРТ

М.В. Цебренко, Н.М. Резанова, І.А. Мельник. І.О. Цебренко, А.В. Коршун

Київський національний університет технологій та дизайну
вул. Немировича-Данченка, 2, 01011, м.Київ, Україна
mfibers@ukr.net

Досліджено вплив добавок нанорозмірного метилкремнезему на реологічні властивості та морфологію сумішей поліпропілен/пластифікований полівініловий спирт. Встановлено, що нанодобавка є дієвим чинником, який дозволяє регулювати процеси структуроутворення в напрямку збільшення кількості мікроволокон, зменшення їх середнього діаметра та покращення однорідності розподілу. В'язкість розплавів сумішей та здатність до поздовжньої деформації різко падають порівняно з вихідними компонентами, проте це не заважає їх стабільній переробці на технологічному обладнанні.

В останні десятиліття значно розширилися галузі застосування полімерних матеріалів та зросли вимоги до їх властивостей. Одним із найбільш простих та ефективних методів, який забезпечує композитам нові наперед задані характеристики, є змішування полімерів та введення нанодобавок. Це дозволяє поєднати властивості вихідних компонентів та одержати комплекс нових показників за рахунок формування мікрогетерогенних структур та сполучення нано-, мікро- і макрофаз. Полімери, як правило, термодинамічно несумісні між собою у розплаві, але їх поділу на фази перешкоджає висока в'язкість обох компонентів. Зсувова течія, яка має місце при переробці розплавів, сприяє структуроутворенню дисперсної фази у вигляді різних типів структур (тоненькі струмені, плівки, краплі). Одним із найважливіших чинників, що визначає морфологію сумішей полімерів, є перехідний шар на межі поділу фаз. Термодинамічно поверхневий натяг – це робота, яка необхідна для утворення одиниці площі нової поверхні шляхом розтягу старої. Таким чином, зменшуючи величину міжфазного натягу, можна знизити затрати енергії на утворення нових поверхонь, тобто полегшити диспергування і деформацію крапель полімеру дисперсної фази.

Мета роботи – дослідження впливу нанодобавки на закономірності течії і процесів структуроутворення в розплавах сумішей поліпропілен/полівініловий спирт.

Об'єкти дослідження: поліпропілен (ПП) марки А7 виробництва Лисичанського хімічного заводу, полівініловий спирт (ПВС) марки «Moviol 4-88» фірми «Kuraray Co. Ltd» та суміш ПП/ПВС складу 30/70 мас. %. Для переробки ПВС через розплав його пластифікували гліцерином, який вводили в кількості 7,0 мас. %. Як нанодобавку використовували пірогенний кремнезем з привитими метильними групами (МК), розмір частинок – 7 нм; концентрація нанонаповнювача складала 0,1, 0,5, 1,0 мас. % від маси ПП. Змішування компонентів здійснювали за допомогою черв'ячно - дискового екструдера, в якому у зазорі між рухомим та нерухомим дисками реалізується тонке однорідне диспергування. Реологічні властивості розплавів – в'язкість (η) та режим течії (n) визначали за допомогою капілярного мікровіскозиметра МВ-2. Еластичність оцінювали за величиною розбухання екструдату (В), а здатність до переробки – за величиною максимальної фільєрної витяжки ($Ф_{мах}$). Процеси структуроутворення в екструдатах досліджували шляхом підрахунку під мікроскопом кількості всіх типів структур та визначення їх розмірів у залишку після екстракції матричного полімеру. Одержані дані обробляли методами математичної статистики, в результаті чого визначали середній діаметр мікроволокон (d), дисперсію їх розподілу (σ^2) та масову долю кожного типу структури.

Результати капілярної віскозиметрії показали, що добавки метилкремнезему по різному впливають на в'язкість розплавів ПП і суміші ПП/ПВС. Введення (0,1÷1,0) мас. % МК дещо підвищує η розплаву ПП, тобто проявляється ефект наповнення (табл. 1).

Таблиця 1

Вплив добавок метилкремнезему на реологічні властивості розплавів*

Назва полімерів і склад суміші, мас. %	η, Па·с	n	B	$Ф_{мах}$, %
ПП	290	2,0	1.8	38800
ПВС	350	1,4	1,6	23500
ПП/МК 99,0/1,0	310	2,1	1,7	40400
ПП/ПВС 30/70	140	2,1	2,0	7200
ПП/ПВС/МК 30/70/0,1	130	1,8	2,0	8200
ПП/ПВС/МК 30/70/0,5	130	1,9	2,1	8300
ПП/ПВС/МК 30/70/1,0	120	2,0	2,1	8300

* при напрузі зсуву $5{,}69 \cdot 10^4$ Па

В'язкість розплавів ПП/ПВС різко падає (у 2,1÷2,5 рази) порівняно з η вихідних полімерів (табл. 1). Така закономірність характерна для розплавів сумішей, при течії яких полімер дисперсної фази утворює рідкі струмені. Це обумовлене тим, що для забезпечення течії

Таблиця 2

Характеристики мікроструктури екструдатів суміші ПП/ПВС/МК

Склад суміші ПП/ПВС/МК, мас. %	d, мкм	σ^2	Типи структур, мас. %			
			мікроволокна		частинки	плівки
			безперервні	короткі		
30/70/0	3,5	1,5	66,0	20,5	3,8	9,7
30/70/0,1	1,5	1,0	66,5	27,7	0,3	5,5
30/70/0,5	1,3	0,9	70,0	27,9	1,0	1,1
30/70/1,0	1,7	1,3	46,5	45,5	0,7	2,7

розплаву суміші з краплями, які деформуються, потрібен менший перепад тиску (що відповідає нижчій в'язкості), ніж при течії індивідуальних полімерів. Розплави ПП, ПВС та їх нанонаповнені суміші є типовими неньютонівськими рідинами, судячи з величин показника (n) (табл. 1). При цьому вплив швидкості деформації на ефективну в'язкість для сумішей значно вищий, ніж для матричного полімеру.

Характерною особливістю розплавів полімерних композицій є високі значення рівноважного розбухання (В), які опосередковано характеризують процес структуроутворення компоненту дисперсної фази: максимальні величини (В) досягаються, коли рідкі струмені (мікроволокна) є єдиним типом структури в екструдаті, а їх діаметри мінімальні [1]. Для вихідної суміші ПП/ПВС та з добавками метилкремнезему величини (В) дуже низькі (табл.1), що може бути пов'язане з утворенням густої сітки водневих зв'язків між компонентами.

Важливою технологічною характеристикою розплавів є здатність до переробки у волокна і плівки, яка визначається величиною максимальної фільєрної витяжки ($Ф_{мах}$). Прядомість суміші ПП/ПВС різко падає в порівнянні з $Ф_{мах}$ вихідних компонентів, що може бути наслідком зменшення в'язкості розплаву та його структурної неоднорідності. Введення нанодобавки покращує здатність розплаву модифікованих сумішей до переробки, що опосередковано свідчить про утворення більшої кількості мікроволокон, оскільки анізотропні структури сприяють поздовжній деформації [2].

Мікроскопічні дослідження підтвердили, що волокноутворення ПП в матриці ПВС характерне для всіх вивчених сумішей (табл. 2). Одержані результати свідчать, що введення нанодобавки є дієвим фактором, який дозволяє регулювати морфологію сумішей ПП/ПВС. Позитивним чинником впливу метилкремнезему є зниження середнього діаметра мікроволокон, підвищення однорідності і збільшення їх загальної кількості. Покращення процесу волокноутворення можна пояснити зростанням спорідненості компонентів на межі поділу фаз за рахунок введення метилкремнезему. Відомо, що навколо наночастинки утворюється перехідний шар, властивості якого різко відрізняються від аналогічних характеристик полімеру в об'ємі, а його товщина коливається в межах (0,004÷0,16) нм [3]. Утворення протяжного міжфазного шару сприяє передачі напруг від полімеру матриці до крапель дисперсної фази та підвищує їх деформацію. При цьому збільшення кількості коротких мікроволокон може бути результатом розпаду тонких струменів ПП як термодинамічно більш нестійких. Як і слід було чекати, концентрація МК впливає на структуроутворення ПП в матриці ПВС. З точки зору найкращої реалізації волокноутворення слід рекомендувати суміш ПП/ПВС/МК складу 30/70/0,5 мас. %.

Таким чином, проведені дослідження підтвердили правильність та ефективність вибраного нами підходу, який дає можливість регулювати процеси структуроутворення в сумішах ПП/ПВС за рахунок введення добавок нанорозмірного метилкремнезему.

1. Глубіш П.А., Ірклей В.М., Клейнер Ю.Я., Резанова Н.М., Цебренко М.В., Кернер С.М., Омельченко В.Д., Турчаненко Ю.Т. Високотехнологічні, конкурентоспроможні і екологічноорієнтовані волокнисті матеріали та вироби з них. – Київ: Арістей., 2007. – 263 с.
2. Кулезнёв В.Н. Смеси полимеров. – М.: Химия, 1980. – 304 с.
3. Pukanszky B. Interfaces and interphases in multicomponent materials: past, present, future // European Polymer Journal. – 2005. – V.41, №4. – P. 645 - 662.

ВПЛИВ РІЗНИХ ЕДАФІЧНИХ УМОВ НА ДЕСТРУКЦІЮ ЦЕЛЮЛОЗОВМІСНОГО ПОЛІМЕРНОГО КОМПОЗИТУ

М.Р. Чобіт[1], М.Є. Рагуліна[2], О.Л. Орлов[2], В.С. Токарев[1]

[1]Національний університет „Львівська політехніка”
кафедра органічної хімії, 79013, м. Львів, вул. С. Бандери 12
chobit@polynet.lviv.ua
[2]Державний природознавчий музей НАН України
79008, м. Львів, вул. Театральна, 18
orlov_oleg@mail.ru

На сьогодні у світі актуальна проблема утилізації полімерних відходів, що пов’язано з високими темпами виробництва та використання цих матеріалів. Полімерні композиційні матеріали на основі целюлози мають ряд переваг над іншими наповнювачами, серед яких необхідно відмітити неабразивність, значні ресурси (світовий обсяг мільйони тон щорічно), малу вартість та особливо – їх біодеградабельність. Такі матеріали можуть бути застосовані у техніці, будівництві, виготовленні меблів, разового посуду тощо. Тому надзвичайно актуальною проблемою сьогодення є дослідження біодеструкції целюлозовмісних композиційних матеріалів у різних екологічних умовах. Дослідження впливу екосистеми проводились на прикладі екологічних систем лісопарку «Погулянка», м. Львів.

Метою нашої роботи є дослідження процесу біодеструкції полімерних композитних матеріалів наповнених целюлозою у різних едафічних умовах.

Для дослідження інтенсивності біодеградації полімерного композитного матеріалу, було закладено трансекту за градієнтом зволоженості. Всього було обрано 3 дослідних ділянки з гігрофільними (№1), мезофільними (№2) та мезоксерофільними (№3) умовами. На кожній ділянці було закладено зразки композиту на основі поліпропілену наповненого целюлозою (ступінь наповнення 40%$_{мас.}$).

Малі зміни маси досліджуваних зразків (близько 1% мас) свідчать про незначні масообміні процеси з ґрунтовим середовищем. Термомеханічні дослідження показали (Рис.1, 2), що найбільші зміни від природного впливу відбулись в ділянці №2. Про це свідчать характер термомеханічних кривих та зміни показника температури теплостійкості досліджуваних зразків. Рентгеноструктурний аналіз зразків показав зменшення частки кристалічної фази матеріалу та відповідно – збільшення аморфної, внаслідок біодеструкції в природних умовах. Ці зміни відбулись біля поверхні зразку, та менше – в його масі. Це пояснюється характером протікання процесів біологічної корозії, під дією плівки організмів-деструкторів насамперед змінюються поверхневий шар композиту, а потім – і вся його товща.

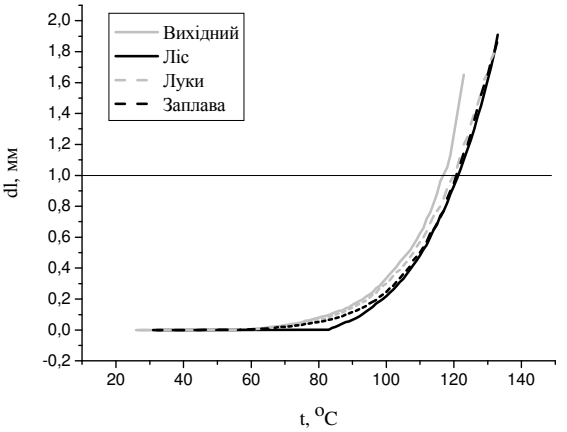


Рисунок 1. Термомеханічні дослідження зразків 0,5 року інкубування в природних умовах.

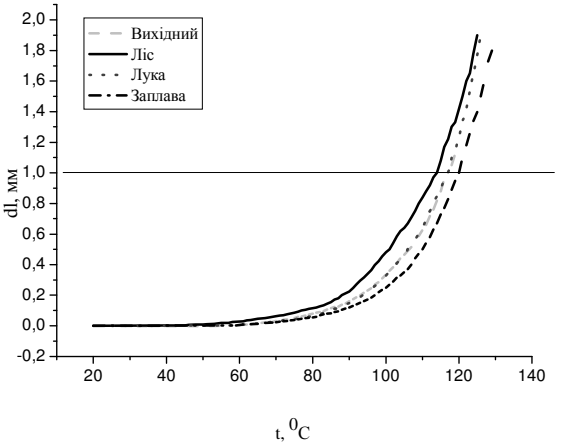


Рисунок 2. Термомеханічні дослідження зразків 1 року інкубування в природних умовах.

Аналіз зразків які втримувались 1 рік у природних умовах показав. Найбільша активність що до природного впливу на досліджувані зразки відзначаються умовно-непорушені едафотопи під буковим лісом, який є типовим (корінним) для досліджуваної території. Біодеструкція насамперед проходить у поверхневій зоні досліджуваних зразків за результатами термомеханічного та рентгено-структурного аналізів. Про незначні зміни хімічного складу свідчать зміна маси та сумарна енергія поверхні зразків.

СИНТЕЗ І ВЛАСТИВОСТІ ЕПОКСИДНИХ КОМПОЗИЦІЙ НА ОСНОВІ СУМІШІ ЕПОКСИДНОЇ СМОЛИ ЕД-20 І ЛАПРОКСИДУ, ЗАТВЕРДНЕНИХ ВОДНИМ РОЗЧИНОМ ФОСФОРВОЛЬФРАМОВОЇ ГЕТЕРОПОЛІКИСЛОТИ

М.І. Шандрук, О.В. Зінченко, В.В. Давиденко, Г.П. Сировець

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
Україна, 02160, Київ-160, Харківське шосе, 48

Синтезовано епоксидні полімери на основі епоксидних олігомерів ароматичного ЕД-20 і аліфатичного – лапроксиду, затверднених водним розчином фосфорвольфрамової гетерополікислоти (ФВК). Встановлено істотний вплив співвідношення епоксидних олігомерів і вмісту ФВК на здатність до зміни характеристик епоксидних полімерів: руйнівної напруги при розтязі, температури склування, термостійкості і водопоглинання. Показана можливість отримання більш міцних і термостійких епоксидних полімерів порівняно з епоксиамінними.

Відомо, що властивості епоксидних полімерів залежать від хімічної будови епоксидних олігомерів і отверджувача. Як нами було показано фосфорвольфрамова гетерополікислота (ФВК) являється активним каталізатором катіонної полімеризації епоксидних олігомерів. Епоксидний полімер має просторову будову, в якому присутні неорганічні фосфорвольфрамові фрагменти, тому інтерес представляє вплив суміші епоксидних олігомерів двохфункціонального ароматичного - епоксидіанового олігомера (ЕД-20) і трьохфункціонального аліфатичного на властивості такої системи.

Метою даної роботи є синтез і дослідження властивостей епоксидних композитів, отриманих полімеризацією суміші епоксидних олігомерів двохфункціонального ароматичного - епоксидіанового олігомера (ЕД-20) і трьохфункціонального аліфатичного - олігоефіртриепоксиду (лапроксиду-703), в присутності отверджувача фосфорвольфрамової гетерополікислоти

Об'єктом дослідження були епокси-фосфорвольфрамові полімери (ЕФВП), одержані затвердінням суміші епоксидного олігомеру ЕД-20 і лапроксиду-703 (ЛП), отверджувачем – водним розчином фосфорвольфрамової гетерополікислоти $H_3[P(W_3O_{10})_4]$. Епокси-фосфорвольфрамові полімери синтезували при різних співвідношеннях компонентів ЕД-20 : лапроксид : ФВК : вода. Зразки ЕФВП отримували послідовним змішуванням епоксидного олігомеру з лапроксидом та водним розчином ФВК при різних співвідношеннях компонентів. Суміш витримували добу при кімнатній температурі, потім зразки нагрівали протягом 3 год. при температурі 100°С.

Дослідження руйнівної напруги при розтязі ($\sigma_р$) епоксидних полімерів показало, що вказані показники визначає як вміст ЛП, так і вміст водного розчину ФВК (табл.).

Як видно із результатів представлених в табл. руйнівна напруга при розтязі епоксидного полімера, затвердженого ФВК в кількості 3 мас.ч., суттєво підвищується при внесенні 5 мас.ч. лапроксиду. Високі значення $\sigma_р$ мають епоксидні композиції, затверднені ФКВ в кількості 3 мас.ч, з вмістом ЛП (5,10,15,25) мас.ч., в той час як міцність епоксидної композиції, затвердненої поліетиленполіаміном, значно зменшується при внесенні ЛП від 5 мас.ч. до 15 мас.ч. Значення руйнівної напруги цих композицій зменшуються при подальшому збільшенні вмісту ЛП до 30; 40 мас.ч. Таке зменшення можна пояснити збільшенням густини просторової сітки при внесенні більше як 25 мас.ч. ЛП в ЕФВП і більше як 5 мас.ч. в епоксиамінний полімер, внаслідок створення дифузійних обмежень, про що свідчить зменшення життєздатності епоксидних композицій. Епоксидна композиція з вмістом фосфорвольфрамової кислоти 2 мас.ч. має меншу $\sigma_р$ порівняно з композицією з 3 мас.ч. кислоти з однаковим вмісиом ЛП.

Таблиця

Склади епоксидних композицій та їх властивості

№	ЕД-20, мас.ч.	ЛП, мас.ч.	ФВК, мас.ч.	Вода, мас.ч.	$\sigma_р$, МПа	Е,%	$\sigma_{адг.}$, МПа	Сорбція води, % за добу
1	97	-	3	3	46,5	10	-	0,17
2	92	5	3	3	50,4	14	16,2	0,40
3	87	10	3	3	51,6	13	15,5	0,42
4	82	15	3	3	51,1	13	15,1	0,48
5	72	25	3	3	52,3	13	13,9	0,93
6	67	30	3	3	46,5	14	13,7	0,91
7	57	40	3	3	11,7	62	13,1	1,5
8	88	10	2	2	45,7	12	14,1	0,67
9	85	10	5	5	18,9	6	10,0	0,59
10	90	-	ПЕПА, 10	-	39,4	-	-	0,71
11	85	5	ПЕПА, 10	-	20,8	7	-	1,46
12	80	10	ПЕПА, 10	-	20,3	4	-	1,29
13	75	15	ПЕПА, 10	-	24,2	3	-	1,30

При збільшенні вмісту кислоти і води до 5 мас.ч. значно зменшується її міцність, що свідчить про участь води в обриві макроланцюгів та утворення полімера з меншою густиною полімерної сітки (табл.).

Адгезійна міцність стальних поверхонь ($\sigma_{адг.}$), з'єднаних епоксидними полімерами, модифікованими ЛП від 3 мас.ч. до 40 мас.ч., затвердненими 2; 3 мас.ч. ФВК, складає (14-22) МПа (табл.). Ударна в'язкість епоксидних полімерів, модифікованих ЛП від 3 мас.ч. до 15 мас.ч., затверднених 3 мас.ч. ФВК – (2,1-2,2) кДж/м² (табл.).

Оскільки епоксидні композиції формуються з суміші рідких органічних компонентів епоксидіанового олігомеру (ЕД-20) і ЛП та неорганічного компоненту водного розчину ФВК і вони є системою з особливою структурою, що включає органічну - поліепоксидну матрицю та неорганічну, утворену нанорозмірною ФВК, представляє інтерес вивчення сорбційних властивостей отриманих поліепоксидів. Результати дослідження сорбції води представлені в таблиці. Із результатів, представлених в табл., видно, що епоксидні композиції з вмістом лапроксиду від 5 мас.ч. до 15 мас.ч., затверднені 3 мас. ч. ФВК сорбують однакову кількість води за добу. Водопоглинання підвищується лише із збільшенням вмісту лапроксиду від 25 мас.ч. до 40 мас.ч. Таке підвищення водопоглинання як і зменшення міцності та температур склування, очевидно, є результатом зменшення густини просторової сітки. Це пояснення вимагає додаткових досліджень структури отриманих полімерів.

Слід відмітити, що водопоглинання епоксидних композицій з вмістом ЛП (5,10,15) мас.ч., затверднених ФВК (2,3,5) мас.ч. нижче водопоглинання епоксидних композицій з таким же вмістом ЛП затверднених 10 мас.ч. ПЕПА. Нижче водопоглинання епоксидних композицій, затверднених водним розчином ФВК, порівняно з епоксиамінним полімером можна пояснити здатністю молекул води проникати в міжорбітальний простір нанорозмірної ФВК

Структурні характеристики вивчали методом диференційної сканувальної калориметрії (ДСК). ДСК криві при другому нагріванні наведені на рис. 1. Отримані значення T_c епоксидних полімерів наведені на рис. 1 у вигляді залежності T_c полімерів від вмісту лапроксиду в реакційній суміші при використанні як отверджувача водних розчинів ФВК і поліетиленполіаміну (ПЕПА). Видно, що T_c вищі у випадку використання як отверджувача водного розчину ФВК (ФВК : вода = 3 : 3) і лапроксиду 5; 10; 25 мас.ч. порівняно з епоксидними полімерами, затвердненими ПЕПА з вмістом лапроксиду 10 мас.ч. (рис. 1). Температури склування епоксидних композицій, затверднених ФВК суттєво зменшуються з підвищенням вмісту ЛП.

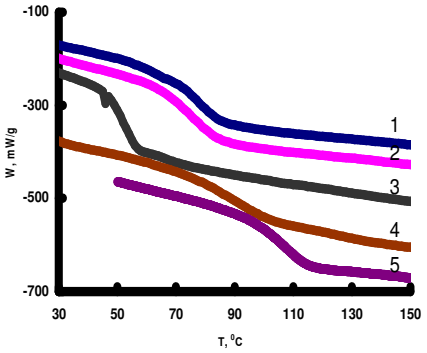


Рисунок 1. ДСК-криві епоксиполімерів, отриманих при співвідношеннях ЕД:ЛП:ФВК:ВОДА: 1- 92:5:3:3; 2 – 87:10:3:3; 3 – 72:25:3:3; ЕД:ЛП:ПЕПА: 4 – 80:10:10; 5 – 90:0:10.

Вивчення термічних характеристик зразків ЕФВП проводили методом термогравіметрії (ТГА). Результати термогравіметричних досліджень ЕФВП показали, що криві ТГА і ТГ характеризують наявність стадій розкладу, які характерні для розкладання епоксиамінних композицій. З даних рис. 2 видно, що температурний інтервал і температура максимальної швидкості розкладу досліджуваних епоксидних композицій на першій і другій стадії розкладу залежать від вмісту лапроксиду.

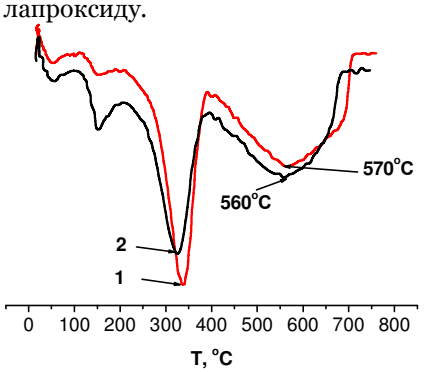


Рисунок 2. Термогравіметричні криві епоксиполімерів, отриманих при співвідношеннях ЕД:ЛП:ФВК:ВОДА: 1-87:10:3:3; 2 – 72:25:3:3.

Збільшення вмісту ЛП від 10 до 25 мас.ч. викликає деяке зниження температур максимальної швидкості розкладу на цих стадіях розкладу.

Результати дослідження епокси-неорганічних полімерів, синтезованих на основі суміші ароматичного і аліфатичного епоксидних олігомерів, затверднених водним розчином ФВК показують їх велику здатність до варіювання характеристиками руйнівної напруги при розтязі, температури склування, термостійкості і водопоглинання та можливість отримання більш міцних і термостійких епоксидних полімерів порівняно з епоксиамінними.

СИНТЕЗ І ВЛАСТИВОСТІ ЕПОКСИДНИХ КОМПОЗИЦІЙ НА ОСНОВІ СУМІШІ ЕПОКСИДНОЇ СМОЛИ ЕД-20 І ЛАПРОКСИДУ, ЗАТВЕРДНЕНИХ ВОДНИМ РОЗЧИНОМ ФОСФОРВОЛЬФРАМОВОЇ ГЕТЕРОПОЛІКИСЛОТИ ЗА НАЯВНОСТІ ОКСИДУ КРЕМНІЮ

М.І. Шандрук, О.В. Зінченко

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
Україна, 02160, Київ-160, Харківське шосе, 48

Показано, що вмістом отверджувача водного розчину фосфорвольфрамової гетерополікислоти, наповнювача оксиду кремнію і суміші епоксидних олігомерів ароматичного ЕД-20 і аліфатичного – лапроксиду можна отримати епоксидні полімери з підвищеною міцністю, нижчим водопоглинанням і більшою термічною стійкістю порівняно з епоксиамінними композиціями.

Синтез і формування органо-неорганічних систем в присутності оксидів є ефективним методом отримання композиційних систем з покращеними властивостями. При наповненні полімерної матриці фізико-механічні властивості наповнених композицій залежать від хімічної природи полімерної матриці та наповнювача. В процесі формування епоксидного композиційного матеріалу зшитої структури неорганічний наповнювач залишається в твердому агрегатному стані і може взаємодіяти з компонентами органо-неорганічної системи з утворенням додаткової просторової сітки. Як нами було показано ФВК являється активним каталізатором катіонної полімеризації епоксидних олігомерів. Така епоксидна система представляє собою органо-неорганічну композицію просторової будови, яка містить неорганічні фосфорвольфрамові фрагменти і наповнювач оксид кремнію, тому інтерес представляє вплив суміші епоксидних олігомерів двохфункціонального ароматичного - епоксидіанового олігомера (ЕД-20) і трьохфункціонального аліфатичного на властивості композиції і поведінка такої системи в присутності мінерального наповнювача – оксиду кремнію (ОК).

Метою даної роботи є синтез і дослідження властивостей епоксидних композитів, отриманих полімеризацією суміші епоксидних олігомерів двохфункціонального ароматичного - епоксидіанового олігомера (ЕД-20) і трьохфункціонального аліфатичного - олігоефіртриепоксиду (лапроксиду-703), за наявності каталізатора фосфорвольфрамової гетерополікислоти та визначення впливу неорганічного наповнювача оксиду кремнію (дисперсного кварцу) на властивості епоксидних композитів.

Об'єктом дослідження були епокси-фосфорвольфрамові полімери (ЕФВП), одержані затвердінням суміші епоксидного олігомеру ЕД-20 і лапроксиду-703 (ЛП), отверджувачем водним розчином фосфорвольфрамової гетерополікислоти $H_3[P(W_3O_{10})_4]$ за наявності неорганічного наповнювача оксиду кремнію (ОК). Епоксифосфорвольфрамові полімери синтезували при різних співвідношеннях компонентів ЕД-20 : ЛП : ФВК : вода : ОК. Зразки ЕФВП отримували послідовним змішуванням епоксидного олігомеру з лапроксидом, оксидом кремнію та водним розчином ФВК при різних співвідношеннях компонентів. Суміш витримували добу при кімнатній температурі, потім зразки нагрівали протягом 3 год. при температурі 100°С.

Експериментально встановлено, що при внесенні водного розчину ФВК відбувається швидке затвердіння з сильним саморозігріванням. Тому можна допустити, що дія ФВК пов'язана з. утворенням протонів в процесі дисоціації і, як нами було показано, вона являється активним каталізатором катіонної полімеризації епоксидних олігомерів. Одержана епоксидна система представляє собою органо-неорганычну систему просторової будови, яка містить неорганічні фосфорвольфрамові фрагменти і наповнювач оксид кремнію, тому інтерес представляє вплив суміші епоксидних олігомерів двохфункціонального ароматичного - епоксидіанового олігомера (ЕД-20) і трьохфункціонального аліфатичного і поведінка такої системи за наявності мінерального наповнювача – оксиду кремнію (ОК).

Згідно з даними табл.1 епоксидна композиція, затверднена водним розчином ФВК (ФВК:вода = 3:3 мас.ч.) і наповнена 10 мас.ч. ОК має вищу руйнівну напругу при розтязі (σ_p) порівняно з епоксидною композицією наповненою 5 і 10 мас.ч. ОК і затвердненою ПЕПА Значення σ_p епоксидної композиції, затвердненої 3 мас.ч. ФВК, зменшується при внесенні 3 мас.ч. лапроксиду. Однак при внесенні 5 і 10 мас.ч. ЛП міцність композицій, затверднених 3 мас.ч. ФВК збільшується. Значення руйнівної напруги цих композицій зменшуються при подальшому збільшенні вмісту ЛП до 15 мас.ч. Таке зменшення можна пояснити збільшенням густини просторової сітки при внесенні більше як 10 мас.ч. ЛП в ЕФВП внаслідок створення дифузійних обмежень, про що свідчить зменшення життєздатності епоксидної композиції.

Таблиця 1

Склади епоксидних композицій, наповнених оксидом кремнію, їх адгезійна міцність ($\sigma_{адг}$) і руйнівна напруга при розтязі ($\sigma_р$)

№ п/п	ЕД-20, мас.ч	ЛП, мас.ч.	ФВК, мас.ч.	Вода, мас.ч.	ОК, мас.ч.	$\sigma_{адг.}$, МПа	$\sigma_р$, МПа	Жит., хв.
1	98	-	3	3	10	-	40,9	25
2	90	-	ПЕПА,10	-	5	-	33,6	-
3	90	-	ПЕПА,10		10	-	29,6	-
4	94	3	3	3	10	22,5	36,1	45
5	95	5	3	3	10	16,7	40,8	65
6	87	10	3	3	10	17,6	43,8	140
7	90	10	ПЕПА,10	-	10	18,0	27,0	90
8	82	15	3	3	10	15,80	36,9	180
9	88	10	2	2	10	19,3	36,2	120
10	98	-	2	2	10	15,1-	35,5	75
11	87	10	5	5	10	12,8	28,9	240
12	87	10	3	3	5	16,5	24,6	50
13	82	10	3	3	7	15,5	34,0	55
14	87	10	3	3	15	14,9	35,8	160

Епоксидна композиція з вмістом фосфорвольфрамової кислоти 2 мас.ч. має меншу $\sigma_р$ порівняно з композицією з 3 мас.ч. кислоти з однаковим вмістом ЛП і ОК.

При збільшенні вмісту кислоти і води до 5 мас.ч. значно зменшується її міцність, що свідчить про участь води в обриві макроланцюгів та утворення полімера з меншою густиною полімерної сітки (табл.1). Максимальну міцність має композиція з вмістом ЛП і ОК -10 мас.ч., порівняно з композиціями з вмістом ОК -5; 7 і 15 мас.ч.

Збільшення $\sigma_р$ поліепоксидів, модифікованих ЛП, затверджених ФВК і наповнених ОК, порівняно з поліепоксидами, модифікованими такою ж кількістю лапроксиду і затвердненими ПЕПА, можна пояснити утворенням додаткової просторової сітки водневих зв'язків за рахунок гідроксильних груп, що знаходяться на поверхні наповнювача, ФВК та гідроксильних груп епоксидної полімерної матриці.

Вивчення термічних характеристик зразків ЕФВП проводили методом термогравіметрії (ТГА). Температурні інтервали стадій розкладу оцінювали з диференційних кривих втрати ваги (ДТГ). Результати термогравіметричних досліджень ЕФВП показали, що криві ТГА характеризують наявність стадій розкладу, які характерні для розкладання епоксиамінних композицій.

З даних табл. 2 видно, що температура максимальної швидкості розкладу на першій стадії розкладу епоксидних композицій модифікованих 10 мас.ч. ЛП і наповнених 5 і 10 мас.ч. ОК вища порівняно з ненаповненою композицією. Збільшення наповнювача ОК до 15 мас.ч., як і зменшення вмісту ФВК викликають деяке зниження ваги і температуру максимальної швидкості розкладу на першій стадії розкладу. Однак втрата ваги на першій стадії розкладу цих композицій вдвічі більша порівняно з втратою ваги епоксидної композиції, затвердненої ПЕПА (табл. 2). Коксовий залишок пропорційно зростає із збільшенням частки неорганічних компонентів. Враховуючи одержані дані ТГА і фізико-механічні показники епоксидних композицій, модифікованих лапроксидом і наповнених оксидом кремнію та епоксиамінних можна передбачити, що в першому випадку більш повно реалізується хімічна і фізична взаємодія органічної і неорганічної складових.

Оскільки епоксидні композиції формуються з суміші рідких епоксидних олігомерів ЕД-20 і ЛП та неорганічного компоненту водного розчину ФВК і ОК вони є системою з особливою структурою, що включає органічну - поліепоксидну матрицю та неорганічну, утворену нанорозмірною ФВК, в зв'язку з цим представляє інтерес вивчення сорбційних властивостей отриманих композицій. Результати дослідження сорбції води представлені в таблиці 3.

Таблиця 2

Термогравіметричні характеристики епоксидних композицій наповнених оксидом кремнію

Склад	1стадія $T_п$–$T_к$, °С	Δg, %	$T_{мак}$, °С	2стадія $T_п$–$T_к$, °С	Δg, %	$T_{мак}$, °С	Кокс. зал. при 800°С,%
ЕД:ЛП:ФВК:вода 87:10:3:3	250-400	42	335	400-710	48	570	0
ЕД:ЛП:ФВК:вода:ОК 87:10:3:3:5	250-385	40	340	385-685	47	570	6,8
ЕД:ЛП:ФВК:вода:ОК 87:10:3:3:10	285-365	30	340	365-660	45	570	15
ЕД:ЛП:ФВК:вода:ОК 87:10:3:3:15	240-385	35	335	410-660	39	555	17
ЕД:ЛП:ФВК:вода:ОК 88:10:2:2:10	275-375	34	335	375-650	44	555	15
ЕД:ПЕПА 90:10	250-345	18	300	395-690	59	580	3

Таблиця 3

Склади епоксидних композицій і сорбція води

№ п/п.	ЕД-20, мас.ч.	ЛП, мас.ч.	ФВК, мас.ч.	Вода, мас.ч.	ОК, мас.ч.	Водопоглинання за добу, %
1	97	-	3	3	10	0,26
2	92	5	3	3	10	0,48
3	87	10	3	3	5	0,53
4	87	10	3	3	7	0,60
5	87	10	3	3	10	0,63
6	87	10	3	3	15	0,62
7	88	10	2	2	10	0,58
8	86	10	4	4	10	1,32
9	80	10	ПЕПА, 10	-	10	1,40

Водопоглинання за добу підвищується при внесенні 5 мас.ч. лапроксиду в епоксидну композицію, затверднену водним розчином ФВК (ФВК:вода = 3:3), що містить 10 мас.ч. ОК. Близькі значення водопоглинання мають композиції з вмістом ОК від 5 до 15 мас.ч. Дещо підвищується водопоглинання епоксидної композиції, затвердненої водним розчином ФВК (ФВК:вода = 4:4) з вмістом ЛП і ОК 10 мас.ч. модифікованих лапроксидом (табл. 3). але є нижчим порівняно з епоксиамінним полімером з такими ж модифікаторами. Одержані результати свідчать про те, що водопоглинання епоксидних композицій, затверднених водним розчином ФВК мають нижче водопоглинання порівняно з епоксидною композицією модифікованою лапроксидом і оксидом кремнію.

Результати дослідження епокси-неорганічних полімерів, синтезованих на основі суміші епоксидних олігомерів ароматичного ЕД-20 і аліфатичного – лапроксиду, затверднених водним розчином ФВК за наявності наповнювача оксиду кремнію, показують їх велику здатність до варіювання характеристиками руйнівної напруги при розтязі у широкому діапазоні, можливість отримання більш термостійких епоксидних композицій з нижчим водопоглинанням порівняно з епоксиамінними композиціями.

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ФУНЦИОНАЛИЗИРОВАННОГО ПОЛИАКРИЛАМИДА С АЦЕТАТОМ ХРОМА (III) МЕТОДАМИ СПЕКТРОСКОПИИ ЯМР ^{13}C И ИК-ФУРЬЕ СПЕКТРОСКОПИИ

О.В. Шахно, Е.В. Гринюк, Г.В. Бутовская, Л.П. Круль

Белорусский государственный университет
Ленинградская 14, Минск, РБ
shahno1990@mail.ru

В последние десятилетия в различных странах проявляется повышенный интерес к полимерам, способным абсорбировать воду в количествах, в сотни и тысячи раз превышающих их собственную массу. к числу таких полимеров относятся полиэлектролитные гидрогели (ПЭГГ), которые получаются путем сшивания макромолекул полиэлектролитов и находят широкое применение в различных областях, в том числе в медицине, сельском хозяйстве, а также при добыче нефти [1].

Формирование трехмерной структуры в макромолекулах полиэлектролитов осуществляется различными способами. Обычно узлы сетки имеют ковалентную природу, однако возможно и образование поперечных связей координационной природы с участием катиона металла в качестве комплексообразователя и функциональных групп полимера в качестве лигандов [2]. В нефтедобыче часто используются ПЭГГ на основе карбоксилированного (КПАА) и сульфонированного полиакриламида (СПАА), которые формируются в пластовых условиях при взаимодействии исходного полимера со специально вводимыми добавками солей поливалентных металлов, чаще всего ацетата Cr(III) (АХ).

Состав комплексных соединений в ПЭГГ на основе СПАА до настоящего времени достоверно не установлен. В то же время очевидно, что для получения ПЭГГ с заданными свойствами необходимо знать, с какими именно функциональными группами КПАА и СПАА и в каком количестве взаимодействует комплексообразователь.

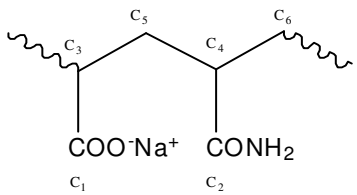
Целью данной работы явилось определение состава комплексных соединений в ПЭГГ на основе КПАА и СПАА, сшитых АХ.

Объектами исследования были КПАА марки Alcoflood 254S производства фирмы BASF (Германия), СПАА марки AN–125 VLM производства фирмы SNF Floerger (Франция) и полиакрилат натрия с $<M_v> = 1 \cdot 10^6$ Да в виде 10%-ных растворов в D_2O, а также ПЭГГ на их основе, полученные при использовании АХ в качестве сшивающего агента. При получении ПЭГГ к раствору полимера добавлялся АХ (в мольном соотношении Cr (III) : COO^-, равном 1 : 3 для КПАА и СПАА, и в мольном отношении Cr (III) : звено полимера равном 1 : 10 для всех полимеров). Смесь перемешивали до однородного состояния, а получившийся раствор нагревали при 90 ^oC в течение времени, соответствующего гелеобразованию. Образцы для ИК использовались в виде пленок, полученных из 10%-ных водных растворов.

КПАА марки Alcoflood 254S является анионным водорастворимым биполимером акриламида с акрилатом натрия с $<M_v> = 5 \cdot 10^5$ Да. СПАА марки AN-125 VLM представляет собой анионный водорастворимый терполимер акриламида с акрилатом натрия и натриевой солью 2-акриламидо-2-метилпропан-сульфокисоты со $<M_v> = 2 \cdot 10^6$ Да. В работе использовали АХ производства ЗАО «Петрохим» (Россия) в виде 44 % - ного водного раствора.

Спектры ЯМР ^{13}C записывали на спектрометре Avance – 500 Bruker с рабочей частотой на ядрах ^{13}C 125,8 МГц. При регистрации спектров ЯМР ^{13}C использовались следующие параметры: SI = 32k, RD = 0,5 с, AQT = 0,5 с, NS = 70000, Inverse gated. Для отнесения линий были записаны также спектры с переносом поляризации (DEPT). Содержание функциональных групп в сополимерах определяли по интегральной интенсивности (I) линий, которые обусловлены химическим сдвигом δ атомов углерода, входящих в состав этих групп. Относительная ошибка определения содержания функциональных групп не превышала 7 % с надежностью 0,95. ИК спектры записывали на ИК-Фурье спектрофотометре Nicolet iS10 со 100 кратным сканированием и разрешением в $1 см^{-1}$.

В цепи КПАА можно выделить 6 разновидностей атомов углерода:



Анализ спектров ЯМР ^{13}C водных растворов КПАА позволил отнести наблюдаемые сигналы к атомам углерода в определенных химических группировок макромолекул КПАА, а также определить содержание различных функциональных групп в исходных КПАА (*таблица 1*). По этим данным в КПАА содержится 3 мол. % карбоксилатных групп.

Таблица 1

Изменения величин химического сдвига и относительной интенсивности сигналов атомов С в спектрах ЯМР ^{13}С 10 %-ных водных растворов КПАА при формировании ПЭГГ (Cr(III) : COO^- = 1 : 3)

Атом С	Группа, в состав которой входит данный атом С	δ, м.д.		I	
		несшитый сополимер	ПЭГГ на его основе	несшитый сополимер	ПЭГГ на его основе
C_1	COO^-	183,9	-	0,03	0,00
C_2	$CONH_2$	180,9	180,9	0,97	0,97
C_3	CH в акрилатном звене	46,0	-	0,03	0,00
C_4	CH в акриламидном звене	43,3	43,3	0,97	0,97
C_{5-6}	CH_2 в главной цепи	36,3; 37,2	36,3; 37,2	0,98	0,94
	COO^- в ацетат-ионе	–	180,0	–	0,03
	CH_3^- в ацетат-ионе	–	23,5	–	0,03

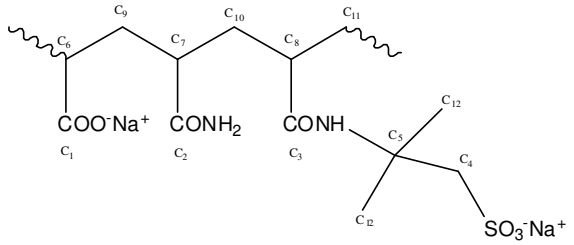
Таблица 2

Изменения величин химического сдвига и относительной интенсивности сигналов атомов С в спектрах ЯМР ^{13}С 10 %-ных водных растворов СПАА при формировании ПЭГГ (Cr(III) : COO^- = 1 : 3)

Атом С	Группа, в состав которой входит данный атом С	δ, м.д.		I	
		Несшитый сополимер	ПЭГГ на его основе	Несшитый сополимер	ПЭГГ на его основе
C_1	COO^-	183,9	-	0,03	0
C_2	$CONH_2$	180,9	180,9	0,74	0,77
C_3	CONHR[1)]	177,2	177,2	0,22	0,22
C_4	CH_2 в R	58,9	58,9	0,22	0,22
C_5	C в R	53,7	53,7	0,27	0,23
C_{6-8}	CH в главной цепи	43,3	43,3	1,02	0,99
C_{9-11}	CH_2 в главной цепи	36,4; 37,5	36,4; 37,5	1,00	0,94
C_{12}	CH_3 в R	27,9	27,9	0,45	0,45
	CH_3^- в ацетат-ионе	–	23,5	–	0,03

Примечание 1 – R = $-C(CH_3)_2CH_2SO_3^-Na^+$

В цепи СПАА присутствуют 12 разновидностей атомов углерода:



Отнесение сигналов и содержание различных функциональных групп представлено в *таблице 2*. По этим данным в СПАА содержится 3 мол. % карбоксилатных групп и 22 мол. % групп CONHR, где R = $C(CH_3)_2CH_2SO_3^-Na^+$.

Таким образом, карбоксилатные группы в составе макромолекул исследуемых сополимеров присутствуют в количестве, значительно меньшем по сравнению с количеством других функциональных групп. Однако вследствие большой длины полимерной цепи число карбоксилатных групп, приходящихся на одну макромолекулу, достигает нескольких сотен.

Спектры ЯМР ^{13}С ПЭГГ на основе КПАА и СПАА существенно отличаются от спектров исходных несшитых сополимеров. Во-первых, отсутствуют линии, относящиеся к атомам углерода C_1 в карбоксилатной группе, а в случае ПЭГГ на основе КПАА – и линии, относящиеся к атомам С в соседней СН группе акрилатного звена. Во-вторых, в спектре ЯМР ^{13}С ПЭГГ на основе КПАА появляются новые слабо интенсивные линии при 180,0 и 23,5 м.д. В спектре ЯМР ^{13}С ПЭГГ на основе СПАА также появляется линия при 23,5 м.д., однако линия при 180,0 м.д. не наблюдается. В-третьих, отмечается уширение тех линий, которые присутствовали в спектрах несшитых сополимеров и сохранились в этих же областях спектров ПЭГГ.

Исчезновение линий, относящихся к атомам углерода карбоксилатной группе и в соседней с ней СН группы акрилатного звена, обусловлено сильным изменением величин химического сдвига соответствующих атомов углерода в результате взаимодействия катиона Cr(III) с атомом кислорода карбоксилатной группы. Подобное явление наблюдалось ранее в системе Co(II) – поли(D–глутаминовая кислота) и объяснялось формированием макромолекулярного металлокомлекса (ММК) с участием карбоксилатной группы боковой цепи полиаминокислоты [3]. Появление двух новых линий с δ = 180,0 и 23,5 м.д., которые могут быть отнесены к атомам углерода карбоксилатной и метильной групп ацетат-иона, вызвано введением в систему АХ. Отсутствие сигнала атома углерода карбоксилатной групп ацетат-иона в спектре ЯМР ^{13}С ПЭГГ на основе СПАА связано, по-видимому, с тем, что соответствующая линия перекрывается с линией атома C_2 амидной группы несшитого СПАА, которая отличается от линии атома C_2 в карбоксилатной группы СПАА большей

шириной. Наконец, уширение линий указывает на неспецифические взаимодействия, приводящие только к изменению времен релаксации углеродных атомов. Амидная группа, а также группа CONHR, где R = $C(CH_3)_2CH_2SO_3^-Na^+$, не участвуют в формировании ММК, о чем свидетельствует отсутствие изменений химического сдвига соответствующих атомов углерода при добавлении АХ к растворам исследуемых сополимеров.

Исчезновение линии в спектре ЯМР ^{13}C, принадлежащей атому C_1 карбоксилатной группы, при неизменности величин химического сдвига и интенсивности сигналов, относящихся к атомам углерода других функциональных групп, свидетельствует о том, что ММК, который выполняет функцию узла трехмерной сетки, включает катион Cr (III) и карбоксилатные функциональные группы сополимера. Другие функциональные группы КПАА или СПАА в формировании ММК не участвуют. Возможной причиной лучшей комплексообразующей способности карбоксилатной группы по сравнению с сульфогруппой может быть то, что карбоксилатная группа в макромолекуле расположена на более коротком расстоянии от главной цепи, что снижает ее подвижность и обусловливает меньшую потерю энтропии при комплексообразовании.

Характер изменений в спектрах ЯМР ^{13}C, происходящих в результате превращения исходных КПАА и СПАА в ПЭГГ, зависит от исходного соотношения Cr (III) : COO^- в растворе. При отношениях Cr (III) : COO^- в растворе, отличающихся от того 1 : 3, полное исчезновение сигнала атома C_1 при гелеобразовании не наблюдаться (ПЭГГ на основе полиакрилата натрия). Так, при значительном избытке карбоксилатных групп (в нашем случае при низкой концентрации АХ) в состав ММК войдет только некоторая их часть. Поэтому в спектре ЯМР ^{13}C линия, отвечающая атому C_1 в карбоксилатной группе, сохранится, однако ее интенсивность уменьшится.

Результаты выполненного эксперимента показали, что при исходном отношении Cr(III) : COO^- в растворе, равном 1 : 3, после гелеобразования в спектре ЯМР ^{13}C наблюдается полное исчезновение линии, относящейся к атому C_1 в карбоксилатной группы КПАА или СПАА. Исходя из этого, а также учитывая данные, представленные в *таблице 1* и *таблице 2*, можно сделать вывод о том, что состав образующегося ММК входят один атом Cr(III) и три карбоксилатные группы. Такой же состав ММК сохранится и при исходном отношении Cr(III) : COO^-, меньшем 1 : 3. При формировании ПЭГГ при отношении Cr(III) : COO^-, большем 1 : 3 амидные, замещенные амидные и сульфогруппы также не входят в состав ММК.

В ИК спектрах максимум линии карбоксилатной группы наблюдается при 1550 $см^{-1}$, амидной при 1660 $см^{-1}$. При образовании ПЭГГ не наблюдается линий карбоксилатной группы при 1600 $см^{-1}$ (монодентатной) и 1700 $см^{-1}$ (мостиковой) карбоксилатной группы.

Наиболее вероятная схема формирования ПЭГГ заключается во взаимодействии комплекса Cr(III), содержащего шесть молекулы воды, с карбоксилатными группами трех различных макромолекул. Связывание двух карбоксилатных групп одной макромолекулы с одним и тем же катионом Cr(III) маловероятно, поскольку исходные цепи находятся в распрямленной конформации. В предложенной схеме формирования ПЭГГ карбоксилатные группы выступают в качестве бидентатного лиганда.

Возможно также равновесие между бидентатной и монодентатной формой карбоксилатной группы макромолекул, входящей в состав ММК на основе катиона Cr(III), обусловленное лигандным обменом под действием молекул воды. Участие карбоксилатной группы в качестве бидентатного лиганда более вероятно, поскольку в этом случае будет проявляться хелатный эффект [4].

Работа выполнена при финансовой поддержке БРФФИ (Х13К-059).
Авторы выражают искреннюю признательность к.х.н. Е. Д. Скаковскому и Л.Ю. Тычинской за ценные замечания при обсуждении результатов.

1. Куренков В. Ф. Водорастворимые полимеры акриламида // Соросовский образовательный журнал. 1997. № 5. С. 48–53.
2. Л.П. Круль [и др.]. Полиэлектролитные гидрогели на основе гидролизата полиакрилонитрильного волокна // Ж. прикл. химии. 2003. Т. 76, вып. 7. С. 1172–1175.
3. Iwaki O., Hikichi K., Kaneko M. An NMR study of a poly(glutamic acid) metal comlex // Polym. J. 1973. Vol. 4, № 6. P. 623–627.
4. Золотов Ю. А. Основы аналитической химии. // М: Высшая школа, 2007. Т.2. 359 с.

ВПЛИВ АНІОННОЇ СКЛАДОВОЇ СОЛЕЙ ПЕРЕХІДНИХ МЕТАЛІВ НА ФОТОЧУТЛИВІСТЬ ПОЛІВІНІЛПІРОЛІДОН-2-ГІДРОКСІЕТИЛМЕТАКРИЛАТНИХ КОМПОЗИЦІЙ

М.Л. Шекета, І.А. Тимків

Національний університет "Львівська політехніка"
вул. С. Бандери, 12, 79013, Львів, Україна
mariya.sheketa@yandex.ru

Серед відомих на сьогоднішній день рідких фотополімеризаційноздатних композицій (РФПК) особливої уваги заслуговують системи на основі водорозчинних полімерів, зокрема полівінілпіролідону (ПВП), і вінільних мономерів, (ко)полімери яких знайшли успішне застосування в біомедичній практиці, для технологій розділювання, склеювання, вимірювання та ін. Методом фотоколориметрії досліджена комплексна здатність систем 2-гідроксіетилметакрилат(ГЕМА)-полівінілпіролідон-солі металів та її вплив на процеси фотозатвердження даних композицій [1]. Одержані результати дали можливість передбачити, що ефективність впливу комплексу ПВП-йон металу (Me^{n+}) на фотополімеризацію ГЕМА і фотоактивність досліджуваної композиції можуть залежати від їх спектральної чутливості, насамперед, в ультрафіолетовій області. Попередні дослідження виявили майже пропорційну залежність ступеня конверсії композиції ГЕМА-ПВП-Me^{n+} від її світлочутливості в ультрафіолетовій області [2]. У вказаних дослідженнях основна увага була звернена на залежність світлочутливості таких систем від природи катіону солі перехідного металу. Однак, відомим фактом є те, що заміна аніонної складової в комплексі на основі перехідного металу приводить до зміни фотохімії неорганічної сполуки, і, відповідно, світлочутливості РФПК, до складу якої вона входить. У даній роботі подані результати вивчення впливу аніонної складової солей перехідних металів на фоточутливість полівінілпіролідон-2-гідроксіетил-метакрилатних композицій. Дослідження світлочутливості комплексів ПВП-Fe^{3+}, утворених солями $FeCl_3$ і $Fe_2(SO_4)_3$, показали, що при заміні аніону SO_4^{2-} на аніон Cl^- поглинання ПВП-ГЕМА-композиції в ультрафіолетовій області різко зростає і в максимумі (λ=340 нм) досягає майже 100%. При використанні солей Co(II) встановлено, що інтенсивність поглинання ультрафіолетового світла з врахуванням аніонної складової зменшується в ряду Cl^- > SO_4^{2-} > NO_3^{2-}. Спектральні дослідження композицій ПВП-ГЕМА в присутності солей Cu (II) показали вищу інтенсивність поглинання УФ-світла для композицій із солями $CuCl_2$ і $Cu(NO_3)_2$ при довжині хвилі λ=315 нм. Композиції ПВП-ГЕМА із солями нікелю при їх вмісті 0,02 % мас. виявили високу світлочутливість в УФ-області при використанні $NiSO_4$ і $Ni(NO_3)_2$. Для всіх досліджуваних солей, крім солей Ni(II), найвищу світлочутливість зафіксовано для аніонної складової Cl^-, а найнижчу - для всіх, без виключення, композицій, які містять нітрати. Одержані результати дозволили зробити висновок про пряму залежність світлочутливості композицій ГЕМА-ПВП-солі перехідних металів від спорідненості до електрону атому неметалу аніонної складової. Встановлено, що вплив кількості аніону різної природи на фоточутливість комплексів ПВП-Me^{n+} різний. Результати вивчення УФ-поглинаючої здатності систем ПВП-ГЕМА-сіль металу в межах однотипного аніону передбачають її можливу залежність від електронної конфігурації катіону, що, в першу чергу, визначає стійкість комплексу, в даному випадку з ПВП, а також окисно-відновного потенціалу для системи $Me^{n+} \rightarrow Me^{n+1} + e$. На прикладі композицій ГЕМА- ПВП- Fe^{3+} з аніонами різної природи вивчений вплив фоточутливості на конверсію досліджуваних РФПК, структуру і фізико-механічні властивості кополімерів на їх основі. Виявлена пропорційна залежність конверсії досліджених РФПК від їх фоточутливості.

1. Шекета М.Л., Сенюра О.І. Комплексоутворення в композиціях 2-гідроксіетилметакрилат-полівініл-піролідон-солі металів та його вплив на фотоактивність даних систем. // Вісник НУ "ЛП" Хімія, технологія речовин та їх застосування. – Львів: Вид-во НУ "ЛП". – 2011. - № 667. С. 412.
2. Невидомська Н.Ю., Шекета М.Л. Взаємозв'язок світлочутливості та фотореакційної здатності систем 2-гідроксіетилметакрилат-полівінілпіролідон-солі металів // Тези доповідей VII Відкритої української конференції молодих вчених з високомолекулярних сполук ВМС-2012, – Київ, – 15-18 жовтня 2012. – С. 88.

ЕФЕКТ ГІДРОФОБНОЇ ВЗАЄМОДІЇ У БІНАРНИХ РОЗЧИНАХ ПОЛІМЕТАКРИЛОВА КИСЛОТА – ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНІ РЕЧОВИНИ

З.М. Яремко, М.М. Солтис, Л.Б. Федушинська, О.А. Бурка, Р.С. Петришин

Львівський національний університет імені Івана Франка
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
zyaremko@franko.lviv.ua

Сучасний етап розвитку науково-технічного прогресу характеризує стрімкий розвиток нанотехнологій, які вимагають цілеспрямованого регулювання властивостей композиційних матеріалів на мікро- та нанорівнях. Одним із ефективних способів такого регулювання є використання бінарних розчинів поліелектролітів та поверхнево-активних речовин (ПАР), властивості яких останнім часом активно вивчають. Дослідження міжмолекулярної взаємодії у бінарних розчинах поліелектролітів та ПАР охоплюють дуже широке коло питань, але найчастіше вони зосереджені на вивченні взаємодії макромолекул поліелектролітів у водних розчинах з протилежно зарядженими ПАР, виокремлюючи як головну кулонівську взаємодію.

У цьому повідомленні обговорюють вплив гідрофобної взаємодії на об'ємні та поверхневі властивості водних бінарних розчинів поліметакрилової кислоти (ПМАК) – розчинного у воді аніонного поліелектроліту з молярною масою 30 000 г/моль, і ПАР різної хімічної природи:

- неіонної ПАР – нонілфеноксиполі-(етокси)етанолу, $C_9H_{19}C_6H_4O(CH_2CH_2O)_5H$, (Triton X-100) з ККМ = 2,77 ммоль/л;
- аніонної ПАР – лауретсульфонату натрію, $R(OC_2H_4)_2OSO_3Na$, де $R=C_{12}\div C_{14}$, (Emal-270D) з ККМ = 3,84 ммоль/л;
- катіонної ПАР – N-алкіл-1,3-пропілдіаміну, $C_nH_{2n+1}NH(CH_2)_3NH_2$, де n= 10÷18, (Dinoram) з ККМ = 2,50 ммоль/л.

Вибір ПМАК як поліелектроліту зумовлений тим, що її макромолекули містять одночасно як гідрофільні групи –COOH, так і гідрофобні – CH_3, що відкриває добрі можливості для регулювання гідрофобно-гідрофільного балансу.

Досліджувані речовини не піддавали додатковому очищенню, а для приготування їхніх розчинів використовували бідистильовану воду з питомою електропровідністю не більше 0,275 мСм/м. Для досягнення рівноваги розчини термостатували за температури 25 °C протягом часу не менше однієї години. Досліджені концентраційні залежності pH середовища та оптичної густини бінарних розчинів у концентраційних межах для ПМАК від 0,55 до 55 ммоль/л та ПАР від 0,03 до 10 ммоль/л. Оптичну густину вимірювали фотоелектроколориметром КФК-3 за довжини хвилі 540 нм, а pH середовища – pH-метром pH-150M із скляним та хлорсрібним електродами.

За результатами проведених досліджень та аналізу рівноваг, які встановлюються у бінарних розчинах поліметакрилової кислоти та поверхнево-активних речовин, обгрунтовано, що критерієм визначення переважного вкладу гідрофобної взаємодії у міжмолекулярну взаємодію у бінарних розчинах поліметакрилова кислота–Dinoram є максимум на залежності різниці pH індивідуальних розчинів Dinoram і бінарних розчинів поліметакрилова кислота–Dinoram від логарифму добутку їхніх концентрацій [1]. Для бінарних розчинів поліметакрилової кислоти та Triton X-100 таким критерієм є перегин на залежності різниці pH індивідуальних розчинів Triton X-100 і бінарних розчинів поліметакрилова кислота–Triton X-100 від логарифму співвідношення їхніх концентрацій [2], а для бінарних розчинів поліметакрилова кислота– Emal-270D – перегин на залежності різниці pH індивідуальних розчинів Emal-270D і бінарних розчинів поліметакрилова кислота–Emal-270D від логарифму концентрації поліелектроліту [3].

1. Яремко З.М. Межмолекулярные взаимодействия полиметакрыловой кислоты с N-алкил – 1,3 – пропилдиамином в водных растворах / З.М. Яремко, О.А. Бурка, Л.Б. Федушинская, М.Н. Солтыс // Журн. физ. химии. – 2012. – Т. 86, № 2. – С. 280 – 285.
2. Яремко З.М. Межмолекулярное взаимодействие полиметакрыловой кислоты нонилфеноксиполи(этокси)этанолом в водных растворах / З.М. Яремко, О.А. Бурка, Л.Б. Федушинская, М.Н. Солтыс // Журн. общей химии. – 2012. – Т. 82, № 9. – С. 1517 – 1522.
3. Яремко З.М. Асоціативні взаємодії поліметакрилової кислоти з аніонною поверхнево-активною речовиною у водних розчинах / О.А. Бурка, З.М. Яремко, Л.Б. Федушинська, М.М. Солтис // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім. Вип. 52. – 2011. – С. 374–381.

СТРУКТУРА КОМПОЗИТІВ ПОЛІАНІЛІН/ГЛАУКОНІТ

М.М. Яцишин[1], З.В. Ільків[1], В.М. Струк[1], О.В. Решетняк[1,2], П.Ю. Демченко[1]

[1]Львівський національний університет імені Івана Франка
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
m_yatsyshyn@franko.lviv.ua
[2]Кафедра хімії, Академія сухопутних військ імені гетьмана Петра Сагайдачного
вул. Гвардійська, 32, 79012 Львів, Україна

Хімічним окисненням аніліну пероксодисульфатом амонію у водних розчинах 0,5 М хлоридної кислоти за наявності дрібнодисперсного природного мінералу глауконіту синтезовано гібридні композити поліанілін/глауконіт за різних співвідношень вихідних компонентів анілін:глауконіт, а саме: 8:1, 4:1, 2:1, 1:1, 1:2, 1:4, 1:8. За допомогою дифрактометра марки STOE Powder Diffraction System (пропускання) з Си-Кα випромінюванням (λ=1,54 Å) та спектрометра марки NICOLET IS 10 досліджено структуру одержаних композитів. Показано, що поліанілін у композиті перебуває в аморфно кристалічній структурі. Збільшення вмісту глауконіту призводить до впорядкування поліанілінових шарів на поверхні дисперсних частинок мінералу. Встановлено, що між макромолекулами полі аніліну та поверхнею глауконіту наявна слабка між фазова взаємодія за рахунок утворення водневого зв'язку.

Електропровідні полімери (ЕПП) та природні мінерали (ПМ) останнім часом використовують для створення гібридних композитних матеріалів, які поєднуючи у собі фізико-хімічні властивості двох складових, посилюють властивості полімеру, впорядкованість полімерних шарів на поверхні ПМ, проявляючи в багатьох випадках синергічний ефект [1, 2]. Серед ЕПП найбільш досліджуваним є поліанілін (ПАн), а серед природних мінералів чи глин – пемза [3], галоїзит [4], каолін [5], бентоніт [6], діатоміт [7], перовськіт [8], смектит [9], пористі цеоліти, морденіт, монтморилоніт [10], [11, 12] та монтморилоніти в числі і органомонтморилоніти [13, 14], кремнезем (вермикуліт) [15], кремнезем-глауконіт [16], глауконіт-кремнезем [17], глауконіт (Гл) [18] та інші. Поєднання властивостей ПАн та ПМ призводить до покращення деяких фізико-хімічних властивостей ПАн, зокрема, термічної стійкості, сорбційної ємності, електропровідності, намагнічування тощо. Структури гібридних полімер-мінеральних композитів можуть бути високовпорядкованими, кристалічними, аморфно-кристалічними, мікро- чи нанорозмірними. При цьому полімер може утворювати на поверхні різнорозмірних частинок глин чи мінералів як плівки з розвинутою морфологією поверхні, так і наноструктуровані утворення у виді фібрил, дротиків, сіток тощо.

З огляду розширення меж застосування ПМ для створення гібридних композитів нами проведено синтез та дослідження деяких фізико-хімічних властивостей композитів на основі поліаніліну та глауконіту. Зразки композитів поліанілін/глауконіт (ПАн/Гл) синтезували у водних розчинах хлоридної кислоти шляхом окиснення аніліну (Ан) амоній пероксодисульфатом $(NH_4)_2S_2O_8$ за наявності дрібнодисперсної (≤20 мкм) суспензії Гл згідно з описаною раніше методикою [16]. Використовували глауконіт із родовища Адамівське-2, Хмельницької області. Співвідношення компонентів (ваг.) у вихідних реакційних сумішах складало Ан/Гл: 8:1, 4:1, 2:1, 1:1, 1:2, 1:4, 1:8. Структуру композитів досліджували за допомогою дифрактометра марки STOE Powder Diffraction System (пропускання) з Cu-Kα випромінюванням (λ=1,54 Å) та ІЧ-спектрометра марки NICOLET IS 10.

На рис.1 зображені дифрактограми досліджених зразків. Для зразка поліаніліну характерна аморфно-кристалічна структура – наявне гало в межах 2θ=12–32° з характеристичними піками середньої інтенсивності при 2θ=14,6, 20,7° та 25,9° (рис. 1, дифрактограма *1*).

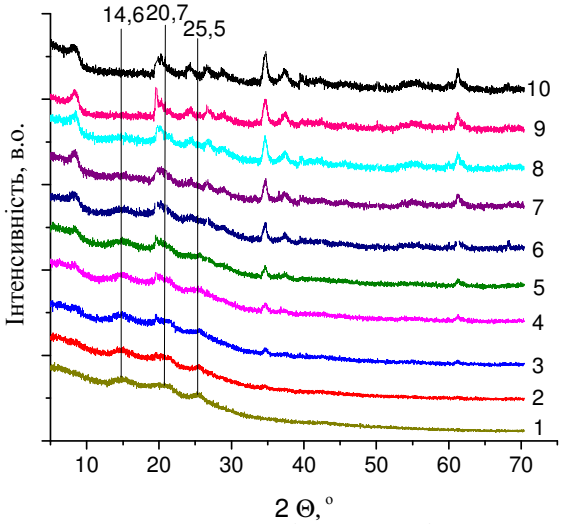


Рисунок 1. Дифрактограми досліджених зразків: *1* – ПАн, *2* – ПАн/Гл (8:1), *3* – ПАн/Гл (4:1), *4* – ПАн/Гл (2:1), *5* – ПАн/Гл (1:1), *6* – ПАн/Гл (1,3:1), *7* – ПАн/Гл (1:2), *8* – ПАн/Гл (1:4), *9* – ПАн/Гл (1:8), *10* – Гл.

Пік при 2θ=20,7°, вказує на вищу періодичність ділянок з паралельною орієнтацією ланцюгів макромолекул у полімері, тоді як пік при 2θ=25,9° – на періодичність ділянок з перпендикулярною орієнтацією ланцюгів у аморфно-кристалічній структурі

макромолекул [3–18]. Аморфні гало дифрактограм досліджених зразків практично однакові за шириною і знаходяться в межах 2θ = 12–32° та накладаються одна на другу в частині, що відповідає аморфному стану полімеру. Для зразка Гл властива кристалічна структура (рис. 1, дифрактограма *10*) наявна велика кількість піків. Як видно з рис. 1, дифрактограми *2–9*, всі композити містять значну кількість кристалічної фази поліаніліну, а те що смуги, які характерні для мінералу глауконіту простежуються в синтезованих ПАн/Гл композитах, засвідчує наявність неорганічних частинок у структурі синтезованого композиту.

На дифрактограмах зразків ПАн і ПАн/Гл (рис. 1, дифрактограми *1–9*) в межах 2θ = 10–40° простежується відмінність, що зумовлено відмінністю їхніх структур. Наявність двох характеристичних піків при 2θ = 20,7° та 25,9°, а також їх практично ідентична інтенсивність, засвідчує, що зразки ПАн є легованими HCl приблизно на 50%, тобто перебувають у формі емеральдинової солі та емеральдинової основи.

В цілому, надмолекулярна структура зразків ПАн характеризується співіснуванням аморфних та кристалічних ділянок. Зі зростанням вмісту глауконіту в композиті зменшується інтенсивність піка при 2θ = 14,6° який притаманний кристалічній фазі поліаніліну і зумовлений наявністю HCl у структурі ПАн як допуючого компонента. Із співставлення площ аморфного гало та піків, які відповідають кристалічному стану ПАн, видно, що вміст аморфної фази дещо переважає над вмістом кристалічної складової в одержаних нами зразках.

Полімеризати є композитами, які складається з частинок Гл з нанесеним на їхню поверхню шаром поліаніліну. 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. Про підвищення кристалічності ПАн свідчить зростання інтенсивності характеристичних піків властивих для поліаніліну, а саме при 2θ = 14,6°, 20,7° та 25,5° (див. рис. 1). Водночас дифрактограми Гл та композиту ПАн/Гл при вихідному співвідношенні компонентів 1:8 є подібними, адже товщина шару поліаніліну в цьому випадку є дуже малою і практично не впливає на характер дифрактограми композиту ПАн/Гл (1:8).

ІЧ-ФП-спектри досліджених зразків зображені на рис. 2. Форма ІЧ-ФП спектра ПАн (рис. 2, спектр *1*) в діапазоні 500-4000 см$^{-1}$ і набір характеристичних смуг відповідає поліаніліну [3–15]. Форма ІЧ-ФП спектра глауконіту (рис. 2, спектр *10*) відповідає спектрам подібних матеріалів, основною ознакою яких є наявність широкої інтенсивної характеристичної смуги при 959 см$^{-1}$ властивої Me=O зв'язкам [3-15]. Дві широкі смуги при 3584 і 3397 см$^{-1}$ відповідають наявності поверхневих гідроксильних групу та водневим зв'язкам, відповідно.

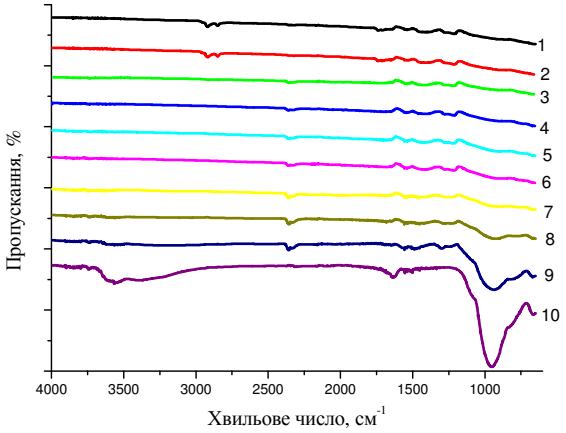


Рисунок 2. ІЧ-ФП спектри зразків: *1* – Гл, 2 – ПАн/Гл (8:1), *3* – ПАн/Гл (4:1), *4* – ПАн/Гл (2:1), *5* – ПАн/Гл (1,3:1), *6* – ПАн/Гл (1:1), *7* – ПАн/Гл (1:2), *8* – ПАн/Гл (1:4), *9* – ПАн/Гл (1:8), *10* – Пан.

Як видно із рис. 2, на ІЧ-ФП спектрах зразків композитів ПАн/Гл (рис.2, *2-9*) наявні характеристичні смуги при 3724±11, 2956±30, 1614±40, 1436±20, 1205±10, 759±11 см$^{-1}$. Характеристичні смуги поглинання в межах 3400-2800 см$^{-1}$ (рис. 2, *2-9*) під назвою "Н-піки" приписують водневим зв'язкам, що утворюють аміно (–NH–) та іміно (NH$^+$) групи, які приєднали протон, між регулярно розміщеними ПАн ланцюгами. Дві характеристичні смуги при хвильових числах 1546±40 і 1416±20 см$^{-1}$ є невід'ємною ознакою поліаніліну і відповідають коливанням хіноїдного і бензоїдного кілець, і є визначальними смугами для ідентифікації ПАн, як структури із чергуванням хіноїдних і бензоїдних кілець у макромолекулярному ланцюгу. Інтенсивна смуга при 1205±10 см$^{-1}$ відповідає емеральдиновій солі і вказує на її високий ступінь легування. Смуги при ~959 та 666 см$^{-1}$ відповідають смугам властивим для Гл.

Смуги при 1089-871 см$^{-1}$ віднесені до площинних деформаційних коливань С–Н зв'язку, а при 891 см$^{-1}$ до позаплощинних С–Н деформаційних коливань. Смузі при 1212 см$^{-1}$ відповідають валентні коливання С–N зв'язку вторинного ароматичного аміну. Валентні смуги C=N, C=C, і C–N при 1545±11, 1436±20, і 1205±10 см$^{-1}$ у композитах зміщуються в сторону більших хвильових чисел, що є ознакою зміцнення цих зв'язків у композитах ПАн/Гл. Це, очевидно, відбувається за рахунок утворення водневого зв'язку між поверхнею електронегативних частинок глауконіту і

іонізованих груп NH^+ в макромолекулах поліаніліну. Аналіз ІЧ-ФП спектрів композитів показує, що мономерні ланки аніліну приєднуються в основному в *пара*-положення зростаючого макромолекулярного ланцюга.

Хімічне окиснення Ан за наявності високого вмісту Гл в реакційному середовищі відбувається в основному на поверхні частинок глауконіту, на яких був попередньо адсорбований Ан при витримуванні суспензії Гл в розчині аніліну в хлоридній кислоті. При збільшенні концентрації аніліну зростає число макромолекулярних утворень в об'ємі розчину до складу яких можуть бути не включені частинки глауконіту. Частина поліаніліну за цих умов осаджується на поверхні дисперсних частинок мінералу.

1. Malinauskas A. // Polymer. – 2001. – V. 42, Is. 9. – P. 3957-3972.
2. Яцишин М., Лиходід А. // Вісн. Львів. у-ту. Сер. хім. – 2009. –Вип. 50. – С. 324-329.
3. Gök A., Göde F., Türkaslan B.E. // Mater. Sci. Engineer. – 2006. – V. B 133. – P. 20-25.
4. Zhang L. Wang T., Liu P. // Appl. Surf. Sci. – 2008. – V. 255. – P. 2091-2097.
5. Duran N., Karakışla M., Aksu L., Saçak M. // Mater. Chem. Phys. – 2009. – V. 118. – P. 93-98.
6. Sudha J.D., Sivakala S., Prasanth R. et al. // Composit. Sci. Technology. – 2009. – V. 69. – P. 358-364.
7. Li X., Li X., Dai N., Wang G. // Appl. Surf. Sci. – 2009. – V. 255. – P. 8276-8280.
8. Uma S., J Gopalakrishnan // Mater. Sci. Engineer. – 1995. – V. B34. – P. 175-179.
9. Rajapakse R.M.G., Krishantha D.M.M., Tennakoon D.T.B., Dias H.V.R. // Electrochim. Acta. – 2006. –V. 51. – P. 2483-2490.
10. Densakulprasert N., Wannatong L., Chotpattananont D. et al. // Mater. Sci. Engineer. B – 2005. – V. 117. – P. 276-282.
11. Vitoratos E., Sakkopoulos S., Dalas E. et al. // Curr. Appl. Phys. – 2007. – V. 7**.** – P. 578-581.
12. Do Nascimento G.M., Temperini M.L.A. // Eur. Polymer J. – 2008. – V. 44. – P. 3501-3511.
13. Wu Q., Xue Z., Qi Z., Wang F. // Polymer. – 2000. – V. 41. – P. 2029-2032.
14. Salahuddin N., Ayad M.M., Ali M. // J. Appl. Polym. Sci. – 2008. – V. 107. – P. 1981-1989.
15. Liu P. // Curr. Op. Sol. Stat. Mater. Sci. – 2008. – V. 12. – P. 9-13.
16. Яцишин М., Гринда Ю., Кунько А., Думанчук Н. // Вісн. Львів. ун-ту. Серія хім. – 2011. – Вип. 52. – С. 268-276.
17. Яцишин М.М., Гринда Ю.М., Кунько А.С. та ін. // Патент України на корисну модель № 62888 за заявкою № u 2010 15550 від 23.12.2010. Бюл. 18.
18. Яцишин М.М., Ковальчук Є.П., Турба З.Б. та ін. // Патент України на корисну модель № 78462 за заявкою № u 2012 08592 від 11.07.2012. Бюл. № 6.

АВТОРСЬКИЙ ПОКАЖЧИК

AUTHOR INDEX

Amirova A.I. <**39**, **131**>

Beginn U. <111>
Bershtein V. A. <65>
Bikhovtsova Yu.V. <467>
Boiteux G. <44, 264, 361, 364, 408>
Bondaruk O.M. <198>
Brovko O.O. <490>
Brovko O. <**382**, 406>

Chervakov O.V. <44>

Darie R. <61>
Drobota M. <61>
Dudkina M.M. <39>
Dulebova L. <469>

Elska G. <406>

Fainleib A.M. <408, 420>
Fainleib O.M. <539>
Filippov A.P. <39, 131>

Gaillet C. <93>
Garbacz T. <469>
Gomza Yu.P. <198>
Gorbach L. <382, **406**>
Grande D. <93, 408, 420, 539>
Grigoras C.V. <61>
Grigoryeva O.P. <**408**, 420>
Grishin D.F. <**8**, 56>
Grishin I.D. <**56**>
Grygoryeva O.P. <539>
Gudyma Iu.V. <**414**>
Gusakova K.G. <408, **420**, 539>

Honcharova L. <382, 406>

Iurzhenko M.V. <**44**>
Ivashko V.V. <414>

Jachowicz T. <469>

Kania N. <359>
Karabanova L.V. <**65**, **198**>
Kobzar Ya.L. <320>
Kotelnikova N.E. <**467**>
Kudaibergenov S.E <**68**>
Kulish N.P. <279>

Lebedev E.V. <44>
Lloyd A.W. <65>
Lutsyk O. <382, 406>
Lyashenko I.O. <279>
Lyashenko O.V. <279>

Maksymov A.Iu. <414>
Mamunya Ye.P. <44>
Mikhailidi A.M. <467>
Mikhalovsky S.V. <65>
Mishurov D.O. <**490**>
Monflier E. <359>

Nesin S.D. <198>
Nosach L.V. <198>

Okay O. <13>
Onanko A.P. <**279**>
Onanko Y.A. <279>

Prodayvoda G.T. <279>

Roshal A.D. <490>

Saiter J.-M. <408, 420>
Saprikina N.N. <467>
Sergeeva L. <382, 406>
Sergeyeva T. <382, 406>
Serghei A. <44, 264>
Shekera O.V. <320>
Sheremetyeva N.A. <131>
Shevchenko V.V. <320>
Starostenko O.M. <**539**>
Starostenko O.N. <408, 420>
Stompel V.I. <44>
Sverdlikovs'ka O.S. <44>

Tanasa F. <**38**, 61>
Tatykhanova G.S. <68>
Tenkovtsev A.V. <39>
Titika T.U. <131>
Tkachenko I.M. <**320**>
Turmina E.S. <56>

Voronin E.F. <198>
Vyzhva S.A. <279>

Whitby R.L.D. <65>

Yakushev P.N. <65>

Zanoaga M. <38, **61**>

Авраменко В.Л. <**355**, 444>
Агеева В.В. <293>
Агеєва В.В. <270>
Адрющенко Л.А. <**132**>
Аксеновська О.А. <158, 161>
Аксіментьєва О.І. <503>
Алексеева Т.Т. <120, 259>
Анісімов Ю.А. <**358**>
Анісімов Ю.М. <358>
Антоненко О.І. <222>
Астахова О.Т. <367, 542>
Ахранович О.Р. <**134**, **136**>

Бабич І.В. <**359**>
Бабкина Н.В. <**138**>
Базаров Ю.М. <117>
Бакиров А.В. <111>
Балла І.А. <518>
Бальон Я.Г. <518>
Баран Н.М. <402>
Баранцова А.В. <**141**, 153, 411>
Бардадим Ю.В. <**84**, 100>
Бардаш Л.В. <**361**, **364**>
Бардаш Н.А. <53>
Башта Б.Б. <**367**>
Бедрик О.І. <96>
Безгин В.С. <**369**, **371**>
Безродный В.И. <313>
Бей И.Н. <533>
Бей І.М. <**373**>
Белов Н.А. <**29**, 323>
Белошенко В.А. <106>
Березненко С.М. <432>
Берштейн В.А. <52>
Беспалько Ю.М. <341>
Бєляновська О.А. <456, 459>
Бойко В.В. <100, 192>
Бойко В.П. <193, 270, **376**>
Бордюк М.А. <**379**>
Борисенко М.С. <438>
Братичак М.М. <367, 542>
Бровко О.О. <107, 171, 174, 290, 319, **381**>
Брыкова А.Н. <**144**>
Бубнова А.С. <411>
Будзінська В.Л. <**147**, **150**>
Будішевська О.Г. <435>
Булавін Л.А. <25>
Бурбан А.Ф. <237>
Бурка О.А. <581>
Бурховецький В.В. <329>
Буря А.И. <**383**>
Бусько Н.А. <141, **153**, 411>
Бутовская Г.В. <577>

Вакулюк П.В. <237, 323>
Варваренко С.М. <**386**>
Вельможна О.С. <**96**>
Верцимаха Я.І. <305>
Виленский В.А. <212>
Вильданова Р.Р. <299>
Віленський В.О. <84, **100**>
Возняк А.В. <106>
Возняк Ю.В. <**106**>
Волошановский И.С. <344>
Волошановський І.С. <345>
Волошинець В.А. <**157**, 262>
Волянюк К.А. <510>
Воробьева Т.Н. <230>
Воронов А.С. <17, 213, 386>
Воронов С.А. <213, 386, 435>
Воронцова Л.О. <114>
Вортман М.Я. <**158**, **161**, 237>
Вострес В.Б. <386>
Вретік Л.О. <**390**>
Вэргун Л.Ю. <**164**>

Гаврилова И.И. <516>
Гаголкіна З.О. <**114**>

Галатенко Н.А. <126, 201, 242, 472>
Галишин О.З. <317>
Ганчо А.В. <481>
Гаранина О.А. <53>
Гаргай Х.І. <435>
Гафурова Д.А. <272>
Гетьманчук І.П. <335>
Гладир І.І. <242>
Гладій А.І. <**392**>
Гладкий Е.П. <351>
Глієва Г.Є. <**394**, 506>
Глоба А.И. <**396**>
Глухов Е.А. <71>
Гнатів З.Я. <**399**>
Гнатчук Н.М. <**402**>
Гомза Ю.П. <**35**, 114, **166**, 338, 456>
Гончар О.М. <**77**, **170**>
Гончарова Л.А. <**171**, **174**, 381>
Горбач Л.А. <319, 381, **405**>
Горбенко Ю.Ю. <503>
Гордиенко В.П. <452>
Горчев В.Ф. <16>
Гоцульский В.Я. <527>
Грабовський Ю.Є. <282>
Грекова А.В. <440>
Грекова Ю.К. <440>
Григор'єва О.П. <361, 364, 417, 557>
Григоренко Т.И. <369, 371>
Григорьева О.П. <52, 93, **97**, 524, 536>
Гринюк Е.В. <577>
Гриценко О.М. <402>
Грищенко В.К. <141, 153, 193, 270, 293, 307, 376, 411, 560>
Грузевич А.Б. <376>
Губарев А.С. <516>
Губина А.В. <**123**>
Гудзенко Н.В. <141, 153, **411**>
Гулеватий С.В. <518>
Гуменная М.А. <**177**, 314>
Гусакова К.Г. <97, **417**>

Давиденко В.В. <**180**, 572>
Данилова Г.П. <488>
Данільцев А.Г. <444>
Демченко В.Л. <**183**, **186**, 349>
Демченко П.Ю. <582>
Демчина О.І. <**423**>
Денисенко В.Д. <150>
Джужа О.В. <158, 161>
Дзяман І.З. <426>
Диренко Д.И. <144>
Діденко К.С. <**189**>
Дінжос Р.В. <**59**>
Дмитренко О.П. <278, 282>
Дмитрієва Т.В. <**192**, **193**>
Долгошей В.Б. <195>
Дончак В.А. <435>
Драган К.С. <335, 338>
Дронь І.А. <386>
Дубцов І.М. <132>
Дудок Г.Д. <**426**, 528>
Дутка В.С. <**427**, **430**>
Дутка Ю.В. <427, 430>

Егорова Л.М. <52>
Ермольчук Л.В. <560>

Євчук І.Ю. <423>

Жарская Т.А. <230>
Жданова О.А. <**432**>
Желтоножська Т.Б. <**16**>
Жигір О.М. <**195**>
Жильцова С.В. <510>
Жмурін П.М. <96>
Жолобко О.Ю. <**435**>
Журавлева М.В. <**82**, 230>

Забашта Ю.Ф. <**25**>
Загній В.В. <390>
Задорожній П.В. <501>
Зайдуллин И.С. <299>
Зайцева В.В. <40, 329>
Заскальна А.В. <297>
Захарова Н.В. <**438**, **439**>
Захряпа А.В. <49>
Зінченко О.В. <267, 572, 574>
Зубкова Г.А. <518>

Иванов М.Г. <228>
Иванова Т.А. <82>

Іванова Т.С. <158, 161, 237>
Іванченко П.О. <440>
Ігнатова Т.Д. <222>
Ільків З.В. <582>

Калкаманова О.С. <441>
Камнев А.А. <97>
Карандашов О.Г. <**444**>
Каратєєв А.М. <441>
Карими Язди А.Э. <355>
Карпенко О.С. <**201**>
Карпік Е.Н. <472>
Карпова І.Л. <195, **203**, 335>
Качук Д.С. <492>
Керча Ю.Ю. <212, 349>
Кириллов Д.В. <47>
Киріяк А.В. <74>
Кисельов В.В. <501>
Кісельова Т.О. <201>
Кічура Д.Б. <**446**, **449**>
Клепко В.В. <35, 74, 79, 114, 129, 166, 189, 216, 338, 456, 563>
Клименко Н.С. <166, 177, 314>
Климчук Д.О. <174>
Клімчук Д.О. <16>
Книжникова І.С. <305>
Кобзарь Я.Л. <**206**>
Кобилінський С.М. <183, **209**>
Кобрина Л.В. <**212**>
Кобріна Л.В. <192>
Ковалёва Г.Н. <**452**>
Коваленко А.Є. <518>
Коваленко И.В. <452>
Ковалишин Я.С. <508>
Коваль З.М. <423>
Ковальський Я.П. <262, 427, 430>
Когут А.М. <**17**, **213**>
Козак Н.В. <74, 114, 189>
Козлов Я.М. <456, 459>
Козлова Г.А <376>
Кокшарова Т.В. <440>
Колесник Д.Ю. <557>
Колесов С.В. <**22**, 71, 299>
Коломієць О.В. <**456**, **459**>
Колупаев Б.Б. <**216**>
Колупаєв Б.С. <235>
Кононевич Ю.Н. <346>
Корабельников Д.В. <32, 87, **461**>
Корсканов В.В. <195, 203, **219**>
Коршун А.В. <569>
Косіцина О.С. <**464**>
Костів У.В. <528>
Косянчук Л.Ф. <**222**, 313>
Кочергин Ю.С. <369, 371>
Кочетова Я.В. <153>
Кочубей В.В. <423>
Красінський В.В. <**469**>
Кременицкий В.В. <536>
Кримовська С.К. <192>
Крівцов В.В. <**226**>
Круль Л.П. <577>
Крутикова И.В. <**228**>
Крутько Э.Т. <82, **230**, 396>
Кузьминська Л.А. <518>
Куковинец О.С. <299>
Кулєш Д.В. <**472**>
Кулинич П.В. <480>
Куліш М.П. <278, 282>
Курдиш И.К. <144>
Куриптя Я.А. <**475**>

Ларук М.М. <392>
Ларук Ю.В. <**478**>
Ласковенко Н.М. <**232**>
Лебедев А.Ф. <212>
Лебедев В.В. <**480**>
Лебедев Е.В. <232, 293, 295>
Лебедєв Є.В. <147, 216, 264, 267, 351>
Левицький В.Є. <478, **481**, 486>
Левкина Н.Л. <482>
Левченко В.В. <278, 282>
Левчук В.В. <**235**>
Левчук Н.І. <518>
Лемешко В.М. <158, **237**>

Ленский М.А. <**32**, 87, 461>
Леонов Д.В. <**482**>
Леонова Н.Г. <**107**>
Лига Р.І. <107>
Липин А.А. <47, **117**>
Липин А.Г. <**47**, 117>
Лисенков Е.А. <**79**>
Литвяков В.И. <286>
Литвяков В.І. <136>
Літвінов Д.О. <**441**>
Лобко Є.В. <**74**, 114>
Лобок С.И. <376>
Лобок С.І. <158, 161>>
Ложичевская Т.В. <527>
Лозинский В.И. <**13**, 283>
Лохмитко Г.Ю. <390>
Луговая А.А. <**483**>
Лурье Е. <482>
Луцик О.Д. <381>
Лыга Р.И. <483>
Лысин В.И. <452>
Ляшук Т.Г. <**240**>

Макеєва Л.В. <**242**>
Максимцев Ю.Р. <235>
Малиновський Є.В. <226>
Малышева Т.Л. <**245**, **248**>
Мамуня Є.П. <107, 264, 267, 278, 282, 351>
Манченко О.В. <**251**>
Марковская Л.А. <288>
Марковська Л.А. <134, 136, **253**, **256**>
Мартынюк И.С. <**120**, **259**>
Маршалок Г.О. <262>
Маршалок О.І. <**262**>
Маслак Ю.В. <222>
Масюк А.С. <**486**>
Матковська Л.К. <**264**>
Матковська О.К. <264, **267**>
Медведевских Ю.Г. <**62**>
Мельник І.А. <**488**, 569>
Мельник Ю.Я. <317>
Менжерес Г.Я <290, 334>
Мешкова С.Б. <74>
Миненко Н.Н. <166>
Михайлова Н.А. <513>
Михальчук В.М. <107, 483, 510>
Мишак В.Д. <193, 270, 307>
Мищук Е.А. <326>
Міщенко Г.В. <492>
Мужев В.В. <**270**>
Мустяца О.Н. <452>
Мухамедиев М.Г. <**272**>
Мышак В.Д. <293, 295>

Надтока О.Н. <548>
Назарова В.В. <492>
Нартов А.С. <461>
Насибуллин И.И. <71>
Невмержицька Г.Ф. <192>
Негрейко А.М. <313>
Несін С.Д. <35>
Нестерова О.Ю. <**275**, 464>
Нетреба Е.Е. <**495**>
Нижник В.В. <251>
Никулишин І.Є. <399>
Ничипоренко О.С. <**278**, 282>
Ніколаєва О.А. <390>
Ніколенко А. С. <282>
Новак Д.С. <475>
Новиченко В.Н. <536>
Носова Г.И. <513>
Носова Н.Г. <386>

Овчаров В.І. <**498**, **501**>
Ожогин А.В. <32, **87**, 461>
Окатова О.В. <516>
Олійник М.М. <341>
Опайнич І.Є. <**503**>
Опанасенко О.А. <394, **506**>
Орлов О.Л. <571>
Остапович Б.Б. <**508**>
Остапюк С.М. <161>
Охтіна О.В. <498, 501>

Павлій П.М. <**510**>
Павлов Г.М. <**513**, **516**>
Панарин Е.Ф. <516>
Паращенко І.М. <351>
Пархоменко Н.И. <288>
Пархоменко Н.Й. <253, 256>
Парцевська С.В. <16>
Пастер І.П. <**518**>
Пахаренко В.О. <521, 530>
Пенчук В.В. <180>
Переймак В.М. <96>
Петренко А.Ю. <283>
Петренко Ю.А. <283>
Петришин Р.С. <11, 581>
Підгорна Л.П. <444>
Пінчук-Ругаль Т.М. <278, **282**>
Піх З.Г. <399, 446>
Платохіна О.В. <498>
Погребняк І.Л. <**521**>
Подорожко Е.А. <**283**>
Поліщук Т.А. <349>
Полушин С.Г. <**49**>
Попов А.Ю. <527>
Праздникова Т.А. <439>
Прокопчук Н.Р. <230, 396>
Пузырев И.С. <228>
Пурикова О.Г. <**93**, **524**>

Рагуліна М.Є. <571>
Рарата С.В. <282>
Резанова Н.М. <488, 569>
Рехтета М.А. <59>
Решетняк О.В. <582>
Рипка А.М. <399>
Рій У.І. <503>
Робота Л.П. <134, 170, **286**, **288**, 297, 326>
Рогожин В.Б. <49>
Рогульская Е.Ю. <283>
Рожнова Р.А. <126, 201, 242>
Романкевич О.В. <**53**>
Романюк Г.В. <423>
Руденко Л.І. <158, 161>
Руденко О.П. <332>
Руденчик Т.В. <**126**>
Рыжов В.А. <52>
Рюмцев Е.И. <49>
Рябов С.В. <183, 192, 209, 212, 359, 394, 506>

Савельев Ю.В. <**7**, 144, 286, 288, 326>
Савельева О.А. <288>
Савельєв Ю.В. <77, 134, 136, 170, 253, 256, 297>
Савельєва О.О. <253, 256>
Савин С.Н. <**527**>
Савченко Б.М. <521, 530>
Самарик В.Я. <386>
Самойленко Т.Ф. <**290**>
Сафронов А.П. <29>
Сахно В.І. <557>
Свечникова О.С. <164>
Свечнікова О.С. <25>
Святненко Г.П. <144>
Семенюк Н.Б. <426, 528>
Семиног В.В. <**293**, **295**>
Сергеєва Л.М. <171, 174, 381>
Серов В.Г. <286, 288>
Сєров В.Г. <**297**>
Сигаева Н.Н. <22, **71**, **299**>
Сидоренко А.В. <**302**>
Сировець Г.П. <180, 572>
Сиромятніков В.Г. <**305**, 390>
Сідлецький В.О. <226>
Сільченко Ю.О. <153>
Сінельникова М.А. <341>
Сінельніков С.І. <359, 394, 506>
Сірик О.М. <**307**>
Скорохода В.Й. <317, **528**>
Скорохода Т.В. <**310**>
Слєпцов О.О. <**530**>
Слисенко О.В. <**533**>
Сова Н.В. <521, 530>
Соколов М.Ю. <170>
Соколова Л.О. <498>
Соловская Н.А. <513>
Соловский М.В. <438, 439>
Сологуб Н.В. <518>
Соломко Н.Ю. <435>
Солтис М.М. <**11**, 581>
Старостенко О.Н. <52, 97, **536**>
Стаценко О.А. <518>
Стеценко С.А. <332>
Страп Г.М. <**542**>
Стратилат М.С. <**313**>

Стрельчук В.В. <282>
Стрижачук А.В. <367>
Струк В.М. <582>
Стрюцкий А.В. <166, 177, **314**>
Суберляк О.В. <**317**, 402>
Суворова Ю.О. <**103**>
Сухий К.М. <456, 459, **545**>
Сухий М.П. <456, 459>
Счастливец А.С. <344>
Счастливець А.С. <345>
Сыромятников В.Г. <548>

Тарабукина Е.Б. <438, 439>
Тарасенко В.В. <**548**>
Тарасов В.А. <132>
Тарнавський А.Б. <566>
Тарнавчик І.Т. <386>
Телиман К.Ю. <164>
Терещенко В.Н. <138>
Тимків І.А. <580>
Тихомирова Т.С. <**551**>
Тицька В.Д. <96>
Тищенко Р.І. <518>
Ткаліч М.Г. <171, **319**>
Ткач В.М. <282>
Ткаченко И.М. <206, 302, **323**, 346>
Ткаченко Э.В. <383>
Тодосийчук Т.Т. <138, 313>
Тодосійчук Т.Т. <334>
Токарев В.С. <26, 571>
Толстов А.Л. <**553**>
Топілова З.М. <74>
Травинская Т.В. <144, **326**>
Тригуб С.О. <158, 161, 237>
Тронько М.Д. <518>
Тугарова А.В. <97>
Тымчук А.Ф. <**556**>
Тюрин А.В. <527>
Тюріна Т.Г. <**40**, **329**>

Ульянова Н.Н. <516>
Усенко А.А. <195>
Устинова Т.П. <482>

Фазылова Г.Р. <299>
Файнлейб А.М. <**52**, 93, 97, 524, 536>
Файнлейб О.М. <361, 364, 417, **557**>
Фальченко З.В. <141>
Федушинська Л.Б. <581>
Филипович А.Ю. <**560**>
Фіалко Н.М. <59>
Фігурка Н.В. <386>
Філіпович А.Ю. <141>
Фоменко А.А. <177>
Фоменко А.О. <338, **563**>
Фризен А.К. <22>
Фурдуй С.М. <358>
Фуртат І.М. <237>

Хованец Г.И. <62>
Хорольський О.В. <**332**>
Хром'як У.В. <**566**>

Цебренко І.О. <569>
Цебренко М.В. <488, **569**>
Цюпко Ф.І. <392>

Чабан Н.Й. <486>
Чвалун С.Н. <90, 111>
Черваков О.В. <103>
Черкашина Г.М. <444>
Чобіт М.Р. <**571**>
Чопик Н.В. <426>
Чорна В.М. <**334**>
Чумикова Г.Н. <286>

Шандрук М.І. <267, **572**, **574**>
Шанталій Т.А. <**335**, **338**, 563>
Шароватова Т.В. <275>
Шахно О.В. <**577**>
Швед О.М. <**341**>
Швидченко В.С. <472>
Шевченко В.В. <**12**, 158, 161, 166, 177, 206, 237, 302, 314, 323, 346>
Шевченко О.В. <**344**, **345**>
Шевчук О.М. <**26**>
Шевчук Т.М. <379>
Шекера О.В. <206, 302, 323, **346**>
Шекета М.Л. <**580**>
Шепінько А.І. <157>
Шищак О.М. <542>
Шлапацька В.В. <278, 282>
Шостак Т.С. <432, 475>
Штомпель В.І. <126, **349**>
Шумський В.П. <335>

Щербина М.А. <**90**, **111**>

Юрженко М.В. <107, 264, **351**>
Якиманский А.В. <513>

Якимечко Я.Б. <157>
Яковлев Ю.В. <**129**, 314>
Якушев П.Н. <52>
Ямпольский Ю.П. <323>
Янович І.В. <134>
Яремко З.М. <**581**>
Ярова Н.В. <290>
Яровая Н.В. <259>
Ятчишин Й.Й. <262, 392>
Яцишин М.М. <**582**>
Ященко Л.Н. <138>