

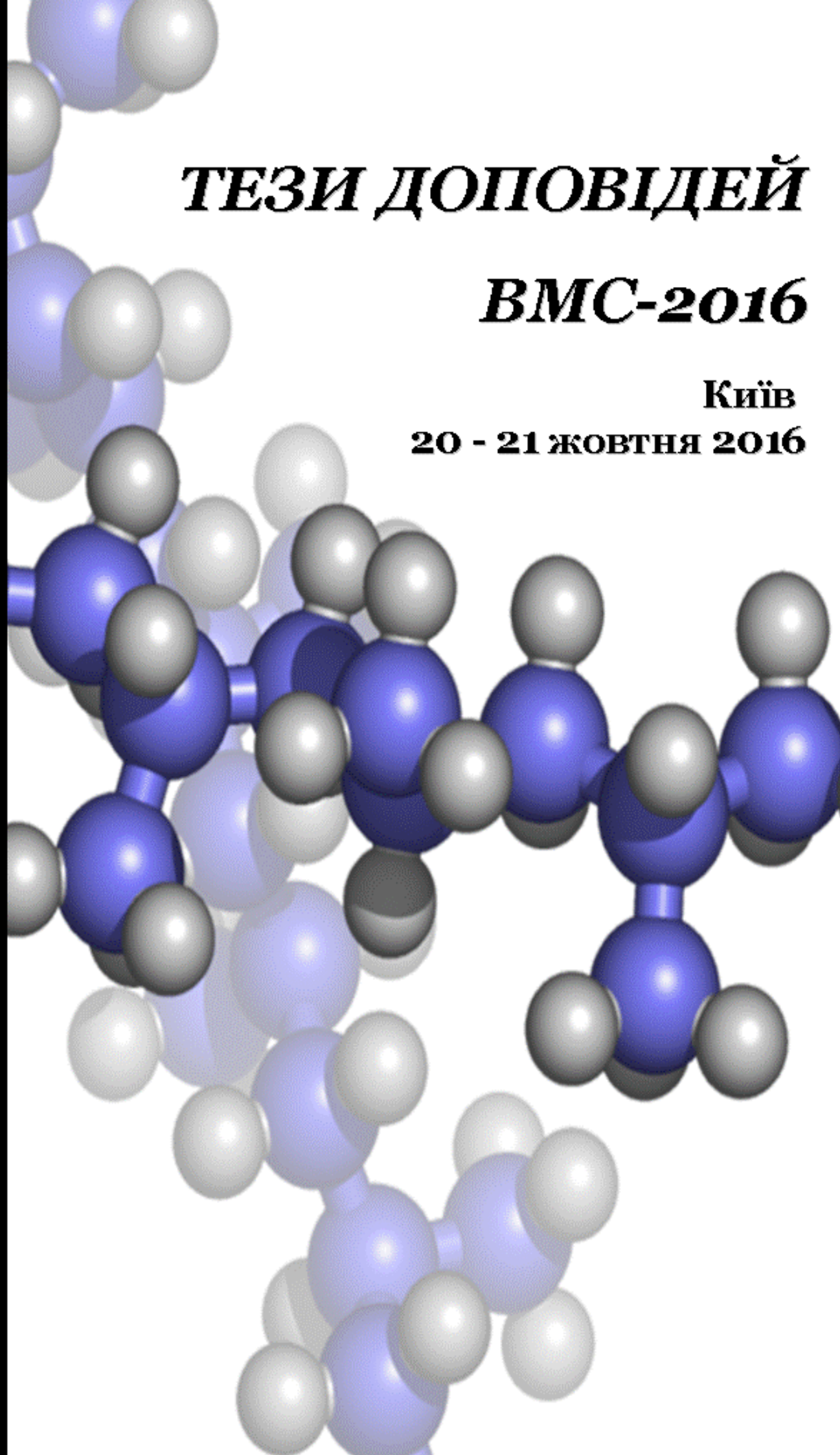
**VIII ВІДКРИТА УКРАЇНСЬКА КОНФЕРЕНЦІЯ МОЛОДІХ ВЧЕНИХ
З ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНИХ СПОЛУК**

ТЕЗИ ДОПОВІДЕЙ

ВМС-2016

Київ

20 - 21 ЖОВТНЯ 2016



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

VIII ВІДКРИТА УКРАЇНСЬКА КОНФЕРЕНЦІЯ МОЛОДИХ ВЧЕНИХ З ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНИХ СПОЛУК

ТЕЗИ ДОПОВІДЕЙ

Київ, 20 - 21 жовтня 2016 року



Програмний комітет

<u>Голова</u>	Савельєв Ю.В., доктор хім. наук, професор
<u>Заст. голови</u>	Клепко В.В., доктор фіз.-мат. наук, професор
	Лебедєв Є.В., академік НАН України, доктор хім. наук, професор
	Шевченко В.В., чл.-кор. НАН України, доктор хім. наук, професор
	Бровко О.О., доктор хім. наук
	Мамуня Є.П., доктор фіз.-мат. наук, професор
	Мишак В.Д., канд. хім. наук
	Рожнова Р.А., доктор хім. наук
	Рябов С.В., доктор хім. наук, професор
	Сергеева Л.М., доктор хім. наук, професор

Організаційний комітет

<u>Голова</u>	Толстов О.Л., канд. хім. наук
<u>Секретар</u>	Бей І.М., канд. хім. наук
	Гудзенко Н.В., канд. хім. наук
	Кулеш Д.В., канд. біол. наук
	Лобко Є.В., канд. хім. наук
	Ткаліч М.Г.
	Ткаченко І.М., канд. хім. наук

Рецензенти:

Клепко В.В., доктор фіз.-мат. наук, професор
Рябов С.В., доктор хім. наук, професор
Сергеева Л.М., доктор хім. наук, професор
Толстов О.Л., канд. хім. наук

VIII Відкрита українська конференція молодих вчених з високомолекулярних сполук: Тези доповідей
Київ, Україна, 20 - 21 жовтня 2016 р. – 120 с.

У текстах тез доповідей, опублікованих у цьому збірнику, збережено оригінальний авторський стиль у поданні матеріалу.

ПРОГРАМА КОНФЕРЕНЦІЇ

1. Полііонени на основі епоксидованих похідних 1,2-епокси-4,7-діоксононен-8 та тетрагідро-1,4- оксазину
О.С. Свердліковська, М.В. Бурмістр, О.О. Феденко
2. Особливості фазової морфології фотоотверднених епокси-акрилатних взаємопроникних полімерних сіток
Т.Ф. Самойленко, Н.В. Ярова, О.О. Бровко
3. Вплив введення модифікаторів на властивості епокси-акрилатних взаємопроникних полімерних сіток на основі циклоаліфатичного епоксиду
Т.Ф. Самойленко, Н.В. Ярова, О.О. Бровко
4. Технологія промислового виробництва композитних сорбентів "силікагель/кристалогідрат"
О.В. Коломієць, К.М. Сухий
5. Гідрофільні полімерні матеріали з циклосерином на основі поліуретансечовин з фрагментами кополімеру *N*-вінілпіролідону з вініловим спиртом
Т.В. Руденчик, Р.А. Рожнова, Н.А. Галатенко, Т.О. Кісельова
6. Вплив добавок компатибілізаторів на морфологію нанонаповнених сумішей поліпропілен/співполіамід
В.Ю. Булах, Н.М. Резанова, А.В. Коршун
7. Синтез поліуретанів з використанням поліізоціанатів. Дослідження їх структури та властивостей
С.А. Лукашевич, Р.А. Рожнова, Н.А. Галатенко, Г.А. Козлова
8. Особливості реологічної поведінки поліуретанових гелів
Г.В. Міщенко, О.О. Венгер, М.В. Костина
9. Поверхностная модификация волокнообразующих полимеров кремнийорганическими олигомерами в присутствии солей d-металлов
А.В. Мищенко, Д.С. Качук, В.В. Назарова
10. Синтез та дослідження структури β -циклодекстринвмісного псевдоротагану
Л.А. Орел, С.І. Сінельников, Л.В. Кобріна, В.І. Штомпель, С.В. Рябов
11. Уретан-силікатні композити
Т.Л. Малишева, О.В. Гресь
12. Композиты поливинилбутираль/ZnO, полученные золь-гель методом
Е.В. Гресь, А.Л. Толстов
13. Дослідження водного балансу у гідрогелях на основі полівінілового спирту та біологічно активних наповнювачів
О.М. Барабаш, В.В. Корсканов, А.Г. Мисюра
14. Протонна провідність композиційних матеріалів на основі метакрилових мономерів
І.В. Семенюк, О.С. Яремкевич, Г.І. Хованець, О.Ю. Макідо

15. Полімер-кремнеземні композити на основі системи МГФ-9 – ТЕОС та їх фізико-хімічні і механічні властивості
Г.І. Хованець, О.Ю. Макидо, І.В. Семенюк, Ю.Г. Медведевських
16. Особливості модифікування поліестерних смол полівінілхлоридом в присутності діестерфталатних пластифікаторів
Д.С. Катрук, Т.В. Гуменецький, В.Є. Левицький
17. Металовмісні полімер-силікатні наповнювачі та термопластичні композити на їхній основі
А.С. Масюк, В.Є. Левицький
18. Структурна організація та антимікробна активність нанокompозитів на основі пектину, поліетиленіміну та наночастинок міді чи срібла
В.Л. Демченко, С.В. Рябов, В.І. Штомпель, Н.П. Рибальченко
19. Nanostructural organization and thermomechanical properties of different types of polyethylene welded joints
A.M. Galchun, M.V. Iurzhenko, A.O. Shadrin, V.L. Demchenko
20. Створення гідрофільних поліуретансечовин медичного призначення
К.В. Сташенко, Т.В. Руденчик, О.С. Карпенко, Р.А. Рожнова, Т.О. Кісельова
21. Эпоксидные композиты катионной полимеризации, наполненные диоксидом титана
М.В. Сайфутдинова, В.М. Михальчук, Р.И. Лыга
22. Аналіз та математичне обґрунтування золь-гель процесу одержання полімер-силікатних (нано)композитів
А.С. Масюк, Х.В. Левицька, В.М. Теслюк
23. Використання полігексаметиленгуанідин гідрохлориду і 4,5-диоксимидазолідинону-2 для надання кератиновмісним виробам перманентних антимікробних властивостей
В.В. Неділько, О.П. Сумська, М.В. Повстяной
24. Нові композиційні металонаповнені матеріали на основі полімерних гідрогелів
А.В. Гайдук, Х.М. Бедльовська, О.М. Грищенко
25. Дослідження умов одержання плівок на основі полівінілового спирту та модифікованого монтморилоніту
В.В. Антонюк, В.В. Красінський
26. Сорбція фенолу системами на основі конжак глюкоманану і блокованих ізоціанатів
К.С. Діденко, Н.В. Козак, В.В. Клепо
27. Вплив органо-неорганічних сполук на властивості епоксидного полімеру
М.Г. Ткаліч, Л.А. Горбач, О.О. Бровко
28. Фізико-хімічні перетворення при отриманні термопластичного крохмалю екструзійним методом
В.Ю. Булах, Н.В. Сова, Б.М. Савченко

29. Вплив армуючих органічних волокон на властивості композиційних матеріалів на основі поліаміду фенілон
О.І. Буря, О.О. Набережна, С.П. Сучиліна–Соколенко, В.А. Чернов
30. Разработка, исследование свойств и применение металлополимеров на основе фенилона
А.И. Буря, Е.А. Ерёмкина
31. Взаємодія в системах полімер-низькомолекулярна речовина-полімер
М.В. Анощенко, Т.М. Базилюк
32. Отримання композиційних біосумісних нетканих матеріалів методом електроформування
І.В. Ресницький, О.В. Іщенко, І.О. Ляшок
33. Полимеризация виниловых мономеров, инициированной системой гидропероксид этилбензола – N,N-диэтилдитиокарбамат меди (II)
Е.В. Чорный, П.А. Иванченко, А.В. Грекова
34. Синтез та властивості амфифільних гіперрозгалужених олігомерних йонних рідин здатних до самоорганізації у водному середовищі
О.О. Собко, О.В. Стрюцький, М.А. Гуменна, Н.С. Клименко, В.В. Шевченко
35. Особливості структури полімерних систем на основі поліетиленгліколю, шаруватих мінералів та вуглецевих нанотрубок
С.І. Бохван, В.В. Клепко, Е.А. Лисенков
36. Функціоналізація поверхні монтморилоніту ізоціанатними групами з метою створення органо-неорганічних полімерних систем
О.М. Гончар
37. Композиційні гідрогелеві мембрани зміцнені розчинами поліаміду
Г.В. Яцульчак, О.В. Суберляк, Ю.Я. Мельник
38. Azo-containing polyhedral oligomeric silsesquioxanes with aliphatic spacers of different length and structure between the inorganic core and the azobenzene branches
І.М. Tkachenko, Ya.L. Kobzar, O.V. Shekera, V.V. Shevchenko
39. Реокинетика в процессе синтеза in situ смесей ПММА/ПУ. Описание при помощи концентрационно-вязкостных моделей
О.В. Бабич
40. Одержання композитів натрій альгінат-магнетит та дослідження їхніх властивостей
К.О. Прокопенко, І.С. Колесник, І.І. Волобаєв, А.Ф. Бурбан
41. Двошаровий плівковий полімерний матеріал медичного призначення
Л.В. Кулик, І.І. Гладир, Р.А. Рожнова, Н.А. Галатенко
42. Синтез перфторароматического полиазометинового эфира, содержащего азогруппы и алифатические фрагменты в основной цепи
А.И. Ковальчук, Я.Л. Кобзарь, И.М. Ткаченко, О.В. Шекера, В.В. Шевченко

43. Вплив органомодифікованого лапоніту на перколяційну поведінку систем поліетер–вуглецеві нанотрубки
Е.А. Лисенков, В.В. Клепко, М.І. Лебовка
44. Іон-провідна система на основі ароматичного та аліфатичного олігомерів і перхлорату літію
Л.К. Матковська, М.В. Юрженко, Є.П. Мамуня, G. Boiteux, A. Serghei
45. Гибридные полимеры на основе полититаноксида, полученного золь-гель методом в различных средах
Т.В. Цебриенко, Т.Т. Алексеева, Л.Н. Яценко
46. Модифіковані гумопласти на основі функціоналізованого севілену
В.Д. Мишак, В.В. Семиног
47. Thermostable cyanate ester resin/ionic liquid networks: viscoelastic properties
A. Vashchuk
48. Вплив нанонаповнювачів на реологічні властивості гідрогелів ксантана
Т.О. Ємельянова, А.В. Губіна, Є.В. Лобко, І.Л. Карпова, В.В. Клепко
49. Органо-неорганические протонообменные мембраны с двумя типами катионактивных центров в своем составе, полученные золь-гель методом
А.В. Стрюцкий, М.А. Гуменная, Ю.В. Яковлев, О.А. Собко, В.В. Кравченко
50. Механічні властивості радіаційно зшитих гідрогелів і автоматизована система “КЕРН-ДП” анізотропії
Ю.А. Онанко, Г.Т. Продайвода, С.А. Вижва, А.П. Онанко, М.П. Куліш, О.П. Дмитренко, О.Ю. Колендо, Н.В. Куцевол
51. Вплив електричного поля на властивості композитів поліуретан/вуглецеві нанотрубки
Є.В. Лобко, Е.А. Лисенков, В.Л. Демченко, З.О. Гаголкіна, В.В. Клепко
52. Вплив способу синтезу полімеру на електричні та механічні властивості композитів сітчастий поліуретан/вуглецеві нанотрубки
З.О. Гаголкіна, Є.В. Лобко, Е.А. Лисенков, Ю.В. Яковлев, В.В. Клепко
53. Наповнені поліуретанові композиції на основі рідких каучуків
П.В. Козяков

ПОЛІОНЕНИ НА ОСНОВІ ЕПОКСИДОВАНИХ ПОХІДНИХ 1,2-ЕПОКСИ-4,7-ДІОКСОНОНЕН-8 ТА ТЕТРАГІДРО-1,4- ОКСАЗИНУ

О.С. Сverdlikovska, М.В. Бурмістр, О.О. Феденко

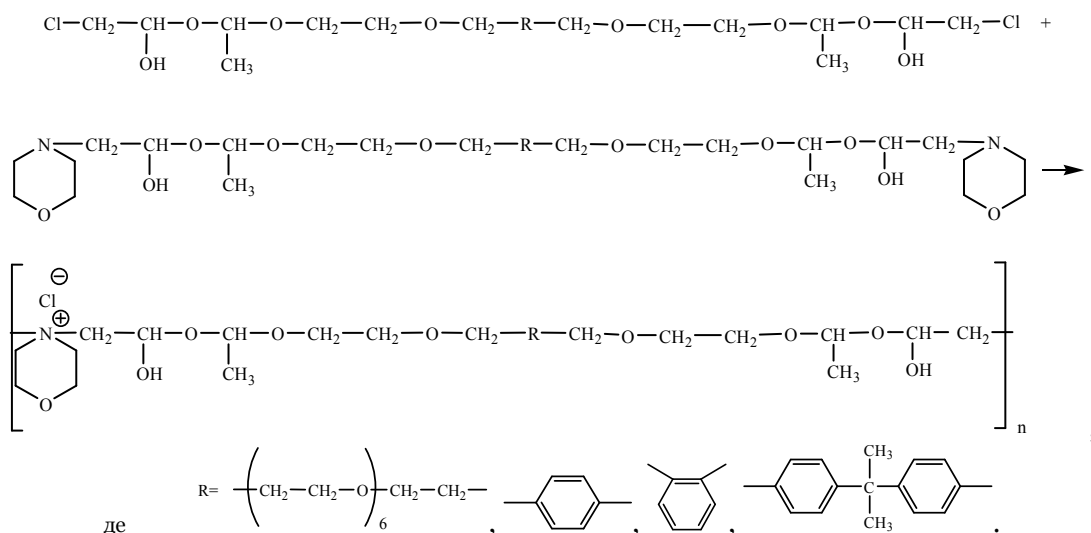
ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»
пр. Гагаріна, 8, 49005, Дніпро, Україна
oksana.fedenko@mail.ru

Проведено синтез нових поліоненів на основі епоксидованих похідних 1,2-епокси-4,7-діоксононен-8 та тетрагідро-1,4-оксазину. Досліджено закономірності проведення реакцій отримання нових поліоненів. Вивчено віскозиметричні та фізико-хімічні властивості синтезованих поліоненів. Показано можливість застосування нових поліоненів як коагулянти, ефективні модифікатори полімерних композицій, іонні рідини.

У роботі досліджено особливості синтезу, фізико-хімічні властивості, можливості застосування нових поліоненів на основі епоксидованих похідних 1,2-епокси-4,7-діоксононен-8 та тетрагідро-1,4- оксазину.

У якості мономерів для синтезу нових поліоненів обрано дигалогеніди на основі

похідних 1,2-епокси-4,7-діоксононен-8 і третинних діамінів на основі похідних тетрагідро-1,4-оксазину (ПІЕТ). Синтез проводили за реакцією Меншуткіна у розчиннику етанол-вода при температурі 50-60°C протягом 25 годин за схемою:



Характеристичні смуги у макромолекулі ПІЕТ відповідають вихідним молекулам мономерів, не враховуючи кінцевих груп і четвертинних атомів азоту. В ІЧ спектрах полімерів зникають характерні для функціональних груп мономерів спектри: 2780-2840 см⁻¹ – валентні коливання N-CH₃ групи, 660 см⁻¹ – валентні коливання C-Cl групи. Поява сильної широкої смуги 3600-3100 см⁻¹ відповідає коливанням хімічно зв'язаної води, що свідчить про гідрофільність синтезованих сполук.

Дослідження розчинності нових ПІЕТ показало, що ацетон, етанол, диметилформамід, ізопропанол легко змішуються з ПІЕТ, що, ймовірно, обумовлено спорідненістю будови полімеру та розчинника, гнучкості ланцюга полімеру, полярністю і діелектричною проникністю розчинника. Практично всі ПІЕТ змішуються з водою з утворенням гомогенної суміші, однак ПІЕТ, макромолекула якого містить

ароматичний фрагмент, частково змішуються з водою.

Коефіцієнт заломлення нових ПІЕТ змінюється в діапазоні 1,296-1,540. Густина нових ПІЕТ складає 1069-1800 кг/см³. Аналіз ряду ПІЕТ показав, що аліфатичний ПІЕТ має меншу густину і більший коефіцієнт заломлення.

Проведено дослідження віскозиметричних властивостей водних і водно-етанольних розчинів ПІЕТ при різних температурах. Показано, що нові ПІЕТ є типовими поліелектролітами. Виявлено аномальну поведінку синтезованих ПІЕТ у водно-етанольних розчинах: в'язкість розчину полімеру нижча, ніж розчинника. Проаналізовано вплив структури макромолекул нових ПІЕТ на характер залежності приведеної в'язкості їх водних та водно-етанольних розчинів. Встановлено, що підвищення температури приводить до зменшення приведеної в'язкості досліджуваних сполук.

Конформація макромолекули змінюється в залежності від складу розчинника. Проведені дослідження показали, що змінюючи концентрацію етанолу в суміші, можна керувати процесом дисоціації полімерів. Встановлено, що більш компакту конформацію полімерного клубка ПІЕТ, макромолекула якого містить два ароматичних фрагмент у пара-положенні.

Проведено системне дослідження впливу зовнішніх факторів, структурних властивостей нових ПІЕТ на їх іонну провідність. Показано, що питома і молярна іонні провідності нових ПІЕТ збільшуються зі зростанням температури. Виявлено, що аліфатичні ПІЕТ мають більшу іонну провідність, ніж алкілароматичні. Встановлено, що ПІЕТ з симетричними радикалами мають більшу іонну провідність, ніж ПІЕТ з асиметричними радикалами. Проведені дослідження показали, що ПІЕТ є перспективними низькотемпературними іонними рідинами з високою іонною провідністю 10^{-2} - 10^{-4} См·см⁻¹.

У роботі вивчено реологічні властивості ПІЕТ як компонент триацетат целюлозних (ТАЦ) композицій. Показано вплив ПІЕТ на динамічну в'язкість композицій ТАЦ. Проведено порівняльну характеристику модифікованих ТАЦ композицій на основі первинної ТАЦ і вторинної ТАЦ. Встановлено, що введення ПІЕТ в діапазоні концентрацій 0,01-0,1% від маси ТАЦ призводить до зниження в'язкості контрольних розчинів ТАЦ. Виявлено, що розчин вторинної ТАЦ має меншу в'язкість в діапазоні температур 22-38°C в порівнянні з розчином первинної ТАЦ. Додавання ряду ПІЕТ приводить як до збільшення в 1,1-1,7 разів, так і до зменшення в 0,5-0,9 разів динамічної в'язкості розчину ТАЦ. Найбільше зменшення в'язкості розчину ТАЦ спостерігається при температурі 38°C. Найбільше збільшення динамічної в'язкості спостерігаються при введенні

ПІЕТ, макромолекула якого має два ароматичні фрагменти в пара-положенні в кількості 0,1% від маси ТАЦ. Встановлено, що введення ПІЕТ в композиції ТАЦ призводить до збільшення міцності при розтягуванні плівок ТАЦ в 1,6-19,6 рази. Введення ПІЕТ у ТАЦ композиції сприяє підвищенню відносної твердості. При концентрації 0,05% від маси ТАЦ ПІЕТ підвищує твердість плівки в 1,6 рази. Встановлено, що полімерні композиції на основі ПІЕТ є міцними, еластичними плівковими матеріалами, нерозчинними у воді і органічних розчинниках. Введення модифікуючих добавок в полімерну композицію призводить до збільшення статичної об'ємної ємності плівок на основі ТАЦ. Встановлено, що найбільш ефективним модифікатором плівок ТАЦ є ПІЕТ, макромолекула якого містить біядерний та ароматичним фрагмент в пара-положенні в кількості 0,01% від маси ТАЦ.

У роботі досліджено можливість застосування нових ПІЕТ як коагулянти при очистці стічних вод. Встановлено, що при введенні алкілароматичних ПІЕТ відбувається більше осадження бентонітової глини у порівнянні з аліфатичними ПІЕТ. Всі досліджувані алкілароматичні ПІЕТ мають стабілізуючі властивості щодо часток бентонітової глини у зваженому стані. При концентрації ПІЕТ 11 г/л спостерігається максимальне світлопропускання (100%) розчину бентонітової глини.

Результати проведених досліджень свідчать про високу активність ПІЕТ у воді та етанолі, що обумовлює можливість їх застосування як компонент електролітів для різних електрохімічних пристроїв; коагулянти для очищення стічних і побутових вод, стабілізатори бурових сумішей; добавки до композиційних матеріалів тощо.

ОСОБЛИВОСТІ ФАЗОВОЇ МОРФОЛОГІЇ ФОТООТВЕРДНЕНИХ ЕПОКСИ-АКРИЛАТНИХ ВЗАЄМОПРОНИКНИХ ПОЛІМЕРНИХ СІТОК

Т.Ф. Самойленко, Н.В. Ярова, О.О. Бровко

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

Одночасні епоксидно-акрилатні взаємопроникні полімерні сітки (ВПС) синтезовано на основі аліфатичного, циклоаліфатичного та діанових епоксидів при УФ-опроміненні. За допомогою методу динамічного механічного аналізу (ДМА) досліджено в'язкопружні властивості та фазову морфологію ВПС. Показано, що при використанні аліфатичного епоксиду формуються фазовоподілені ВПС, циклоаліфатичного – однофазні, а діанових – як фазовоподілені, так і однофазні ВПС залежно від способу їх формування. Теоретичні значення температури склування для однофазних ВПС розраховували за рівнянням Фокса.

На сучасному етапі розвитку хімії високомолекулярних сполук одним з найважливіших підходів при синтезі нових полімерних матеріалів є поєднання характеристик різних речовин завдяки створенню багатокомпонентних систем. Різновидом таких систем є взаємопроникні полімерні сітки (ВПС) – особливий клас полімерних композиційних матеріалів, у яких дві або більше полімерні сітки, поєднані взаємними випадковими переплетеннями, утворюють єдину просторову структуру [1, 2].

Внаслідок термодинамічної несумісності більшості полімерних пар ВПС потенційно схильні до фазового поділу, проте, для фотоотверднених ВПС, які формуються в умовах швидкої одночасної полімеризації, характерне значне часткове або навіть повне суміщення складових (вимушена сумісність) [3, 4]. Головним критерієм термодинамічної сумісності компонентів є від'ємне значення вільної енергії Гіббса, проте на практиці зручніше оцінювати її за допомогою опосередкованих ознак, основною з яких, як відомо, є наявність однієї температури склування ($T_{\text{скл}}$), яка знаходиться між такими для вихідних компонентів [5]. $T_{\text{скл}}$, яка є одним з фундаментальних параметрів полімерних матеріалів, в тому числі і ВПС, може бути визначена і за даними динамічного механічного аналізу (ДМА) [6, 7].

Для формування одночасних епоксидно-акрилатних ВПС як епоксидну складову

використали циклоаліфатичний епоксид 1-(2',3'-епоксипропоксиметил)-1-(2'',3''-епоксипропоксиметил)-3,4-епоксициклогексан (УП-650Т), аліфатичний епоксид 1-(2',3'-епоксипропоксиметил)-1-(2'',3''-епоксипропоксиметил)-циклогекс-3-ен (УП-650Д) або діанові епоксиди ЕД-20 та Епікот 828 (аналог ЕД-24), а як метакрилатну – триетиленглікольдиметакрилат (ТЕГДМ) у масовому співвідношенні епоксид/акрилат 1/1. Як фотоініціатор використали суміш трифенілсульфоній гексафторофосфатних солей у пропіленкарбонаті (ТСГФФС), а як джерело випромінювання – УФ-лампу низької інтенсивності Philips ($I=1,0$ мВт/см² у площині розміщення зразка). Зразки формували як у кисневих, так і безкисневих умовах. Для порівняння також синтезували зразки вихідних сіток.

За допомогою методу ДМА зразки ВПС досліджували при нагріванні в режимі розтягу, використовуючи затискачі Tension film на динамічному механічному аналізаторі Q 800 (TA Instruments, США). Частота вимушених синусоїдальних коливань з амплітудою коливань 15 $\mu\text{м}$ становила 10 Гц, а швидкість нагрівання – 3°/хв. Розміри зразків ВПС становили 40х40х16 мм. Значення $T_{\text{скл}}$ визначали за розташуванням максимуму коефіцієнта механічних втрат ($\text{tg}\delta$).

Спочатку вивчали температурні залежності $\text{tg}\delta$ вихідних полімерних сіток, які наведено на рис. 1.

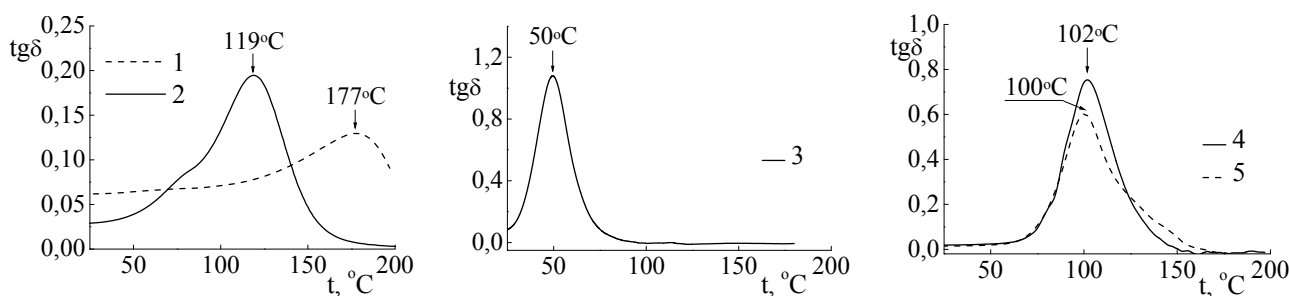


Рисунок 1. Температурні залежності $\text{tg}\delta$ для: 1 – ТЕГДМ; 2 – УП-650Т; 3 – УП-650Д; 4 – ЕД-20; 5 – Епікот 828

Значення $T_{\text{скл}}$, визначене за наведеними залежностями $\text{tg} \delta$ - T , виявилося найнижчим для аліфатичної епоксидної сітки УП-650Д (50°C), на основі якої формуються гнучкі плівки, а найвищим (177°C) – для сітки ТЕГДМ, плівки на основі якої є найбільш жорсткими. Значення $T_{\text{скл}}$ сіток вихідних діанових епоксидних смол дуже близькі та становлять 102 та 100°C для ЕД-20 та Епікот 828 відповідно. Значення $T_{\text{скл}}$ сітчастого полімеру на основі УП-650Т становить 119°C. Наявність невиразного додаткового максимуму

при 80°C на температурній залежності $\text{tg} \delta$ сітки вихідного УП-650Т можна пояснити наявністю двох типів епоксигруп у структурі молекули – аліфатичної та циклоаліфатичної, – які виявляють різну молекулярну рухливість. Слід зауважити, що найвищим значенням $\text{tg} \delta$ серед усіх досліджених зразків характеризується релаксацийний перехід полімерної сітки вихідного УП-650Д (рис. 1, крива 3).

Залежності $\text{tg} \delta$ - T для ВПС, отриманих у кисневих і безкисневих умовах, наведено на рис. 2.

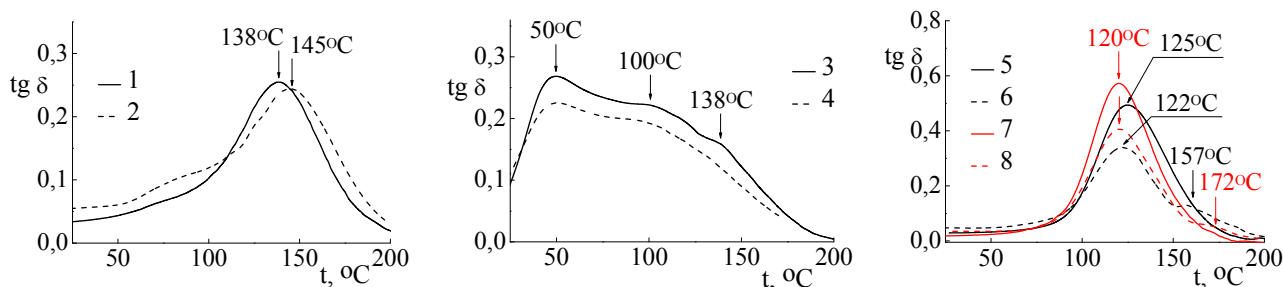


Рисунок 2. Температурні залежності $\text{tg} \delta$ для:

- 1 – УП-650Т/ТЕГДМ (б/к); 2 – УП-650Т/ТЕГДМ (к.); 3 – УП-650Д/ТЕГДМ (б/к); 4 – УП-650Д/ТЕГДМ (к.); 5 – ЕД-20/ТЕГДМ (б/к); 6 – ЕД-20/ТЕГДМ (к.); 7 – Епікот 828/ТЕГДМ (б/к); 8 – Епікот 828/ТЕГДМ (к.)

Значення $T_{\text{скл}}$ ВПС займають проміжне положення між $T_{\text{скл}}$ вихідних компонентів, що свідчить про зближення $T_{\text{скл}}$ обох складових внаслідок їхнього суміщення при одночасній фотополімеризації [8]. Для ВПС на основі УП-650Д характерна наявність дуже широкого складного релаксацийного максимуму на усьому проміжку між $T_{\text{скл}}$ обох компонентів, водночас найвузчий максимум притаманний ВПС на основі діанових епоксидів. Температурні залежності $\text{tg} \delta$ ВПС на основі аліфатичного епоксиду (криві 3, 4) істотно відрізняються від інших ВПС та являють собою суперпозицію трьох температурних переходів, які відповідають вихідним компонентам і міжфазової області, утвореній внаслідок їх часткового суміщення. На залежності $\text{tg} \delta$ - T ВПС на основі УП-650Д, отриманій у кисневих умовах, температурний перехід акрилату проявляється слабо. Можна припустити, що в умовах інгібування киснем вільнорадикальна полімеризація уповільнюється, виникає індукційний період, внаслідок чого формується дефектна акрилатна сітка. Усі інші ВПС, отримані у безкисневих умовах, внаслідок вимушеної сумісності є однофазовими (рис. 2, криві 1, 2, 5, 7), оскільки характеризуються наявністю одного релаксацийного переходу, а ВПС на основі діанових епоксидів, отримані у кисневих, є фазовоподіленими слабкосегрегованими системами, на що вказує наявність невеликого додаткового максимуму $\text{tg} \delta$ в температурному інтервалі 150-180°C [9]. Причини такої відмінності у фазовій морфології можуть бути пов'язані з кінетичними особливостями формування ВПС за різних умов. Так, у безкисневих умовах при одночасній швидкій полімеризації складових виникає вимушена сумісність, зумовлена різким

зростанням в'язкості системи, яке запобігає фазовому поділу [10]. Натомість у кисневих умовах, коли полімеризація ТЕГДМ, швидше за все, є уповільненою, незавершений фазовий поділ встигає відбутися.

Для однофазних ВПС отримані результати співставили з отриманими за рівнянням Фокса [11]:

$$\frac{1}{T_{\text{скл}}} = \frac{\omega_1}{T_{\text{скл1}}^o} + \frac{\omega_2}{T_{\text{скл2}}^o},$$

де ω_1 і ω_2 – масові частки полімерів 1 і 2 відповідно,

$T_{\text{скл1}}^o$ і $T_{\text{скл2}}^o$ – температури склування індивідуальних компонентів 1 і 2.

Отримані експериментальні та теоретично розраховані (за рівнянням Фокса) значення $T_{\text{скл}}$ ВПС, які характеризуються наявністю одного релаксацийного переходу, для порівняння наведено у таблиці.

Таблиця
Температура склування ВПС і сіток вихідних компонентів

Склад ВПС	Експериментальна $T_{\text{скл}}$, °C	Розрахована $T_{\text{скл}}$, °C
УП-650Т	119	–
ЕД-20	102	–
Епікот 828	100	–
ТЕГДМ	177	–
УП-650Т/ТЕГДМ	138	141
ЕД-20/ТЕГДМ	125	129
Епікот 828/ТЕГДМ	120	125

Теоретичні значення $T_{\text{скл}}$ є дуже близькими до експериментальних (різниця складає 3-5°C), що є ознакою сумісності компонентів у даних ВПС [12].

Оскільки вклад доменів з розмірами менше 5-10 нм на теплофізичні характеристики мікрофазоворозділеної системи є непомітним, то наявність однієї $T_{\text{скл}}$ може свідчити про сумісність компонентів лише на цьому масштабному рівні [13].

Отже, результати дослідження фазової морфології показують, що в даних умовах залежно від хімічної будови використаного епоксиду й умов формування утворюються як однофазні, так і фазовоподілені фототвердні одночасні епокси-акрилатні ВПС. Так, ВПС на основі аліфатичного епоксиду є фазовоподіленими, циклоаліфатичного – однофазовими, а ВПС на основі діанових епоксидів – однофазовими лише при синтезі у безкисневих умовах. Як було підтверджено за допомогою рівняння Фокса, теоретичні й експериментальні значення $T_{\text{скл}}$ практично збігаються.

1. Сперлинг Л. Взаимопроникающие полимерные сетки и аналогичные материалы. Пер. с англ. / Л. Сперлинг. – Москва: Мир, 1984. – 328 с.
2. Sangermano M. UV-cured interpenetrating acrylic-epoxy polymer networks: preparation and characterization / M. Sangermano, W. Carbonaro, G. Malucelli, A. Priola // *Macromolecular Materials and Engineering* – V. 293, No 6. – 2008. – P. 515–520.
3. Lipatov Yu. S. Synthesis and properties of interpenetrating networks / Yu. S. Lipatov, L. M. Sergeeva // *Russian Chemical Review*. – 1976. – No 45. – P. 63–74.
4. Frisch H. Interpenetrating polymer networks / H. Frisch // *British Polymer Journal*. – 1985. – Vol. 2, No 17. – P. 149–153.
5. Duan J. On-line monitoring of cycloaliphatic epoxy/acrylate interpenetrating polymer networks formation and characterization of their mechanical properties / J. Duan, C. Kim, P. K. Jiang // *Journal of Polymer Research*. – 2009. – No 16. – P. 45–54.
6. Uhl F. M. UV curable epoxy acrylate-clay nanocomposites / F. M. Uhl, D. C. Webster, S. P. Davuluri, S.-C. Wong // *European Polymer Journal*. – 2006. – No 42. – P. 2596–2605.
7. Menard K. P. Dynamic mechanical analysis: a practical introduction / K. P. Menard. – U.S.A.: CRC Press, 2008. – 218 p.
8. Бабкин О. Э. Полимерные покрытия УФ-отверждения / О. Э. Бабкин – СПб.: СПбГУКИТ, 2012. – 47 с.
9. Бровко О. О. Епокси-акрилатні взаємопроникні полімерні сітки: синтез, мікрофазова структура та властивості / О. О. Бровко, Л. А. Гончарова, В. І. Штомпель, Л. М. Сергеева, О. О. Кочетов, П. О. Бондаренко // *Полімерний журнал*. – 2005. – Т. 27, № 1. – С. 45–50.
10. Lipatov Yu. S. Peculiarities of self-organization in the production of interpenetrating polymer networks / Yu. S. Lipatov // *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews*. – 1990. – Vol. 30 No 2. – P. 209–232.
11. Fox T. G. Influence of diluents and of copolymer composition on the glass temperature of a polymer system / T. G. Fox // *Bulletin of American Physical Society*. – 1956. – Vol. 1, No 2. – P. 123.
12. Ярова Н. В. Вплив просторових обмежень на теплофізичні властивості послідовних напіввзаємопроникних полімерних сіток / Н. В. Ярова, Т. Т. Алексеева, Л. А. Сорочинська // *Полімерний журнал*. – 2010. – Т. 32, № 1. – С. 56–61.
13. Couchman P. R. A classical thermodynamic discussion of the effect of composition on glass-transition temperatures / P. R. Couchman, F. E. Karasz // *Macromolecules*. – 1978. – Vol. 11, No 1. – P. 117–125.

ВПЛИВ ВВЕДЕННЯ МОДИФІКАТОРІВ НА ВЛАСТИВОСТІ ЕПОКСИ-АКРИЛАТНИХ ВЗАЄМОПРОНИКНИХ ПОЛІМЕРНИХ СІТОК НА ОСНОВІ ЦИКЛОАЛІФАТИЧНОГО ЕПОКСИДУ

Т.Ф. Самойленко, Н.В. Ярова, О.О. Бровко

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

До складу одночасних фотоотверднених епоксидно-акрилатних взаємопроникних полімерних сіток (ВПС) на основі циклоаліфатичного епоксиду УП-650Т з метою зниження крихкості було введено такі модифікатори як бутилметакрилат, лапроксид 703 та аліфатичний епоксид УП-650Д. Аналіз основних властивостей синтезованих ВПС показав, що оптимальним є використання УП-650Д як модифікатора епоксидної складової ВПС, яке не призводить до погіршення їхніх характеристик і дозволяє поєднати високу твердість та ударостійкість покриттів на основі ВПС.

Фотополімеризація є зручним і ефективним методом синтезу полімерних матеріалів, в тому числі і взаємопроникних полімерних сіток (ВПС), передусім одночасних, при якому два або більше багатофункційні мономери полімеризуються незалежно один від одного за окремими механізмами [1, 2]. У випадку формування епоксидно-акрилатних ВПС акрилати полімеризуються за вільнорадикальним механізмом, а епоксиди – за катіонним [3, 4].

Одночасні епоксидно-акрилатні ВПС-ЦА формували на основі циклоаліфатичного епоксиду 1-(2',3'-епоксипропоксиметил)-1-(2'',3''-епоксипропоксиметил)-3,4-епоксидциклогексану (УП-650 Т) і триетилглікольдиметакрилату (ТЕГДМ) у масовому співвідношенні 1:1. Суміш трифенілсульфоній гексафлуорофосфатних солей у пропіленкарбонаті (ТСГФФС) використали як

фотоініціатор катіонної та вільнорадикальної полімеризації. Джерелом випромінювання була УФ-лампа низької інтенсивності Philips з інтенсивністю випромінювання 1,0 мВт/см² у площині розміщення зразка.

До цієї ВПС з метою зниження крихкості вводили додаткові епоксидні компоненти – аліфатичний епоксид 1-(2',3'-епоксипропоксиметил)-1-(2'',3''-епоксипропоксиметил)-циклогекс-3-ен (УП-650Д) і тригліцидиловий етер поліоксипропілентріолу (лапроксид 703), де а, b, c у формулі (табл. 1)=1-3, а також додатковий акрилатний компонент бутилметакрилат (БМА) з формуванням ВПС-ЦА-А, ВПС-ЦА-Л і ВПС-ЦА-Б відповідно. Для порівняння також синтезували ВПС на основі аліфатичного епоксиду УП-650Д – ВПС-А.

Таблиця 1

Хімічна будова компонентів ВПС

ТЕГДМ	УП-650Т
УП-650Д	ТСГФФС
БМА	Лапроксид 703

Температурні залежності модуля пружності (E') у логаритмічних координатах і $\tan \delta$ для ВПС з введенням УП-650Д, БМА та лапроксиду 703 як модифікаторів наведено на рис. 1, а, б та в.

Як видно з таблиці 2, ударостійкість ВПС з вмістом додаткових компонентів істотно поліпшується порівняно з ВПС-ЦА. Це означає, що усі використані модифікатори ефективно зменшують крихкість ВПС, підвищуючи їх еластичність і, відповідно, міцність при ударі. Проте, виконуючи свою основну функцію, у деяких випадках модифікатори можуть погіршувати інші властивості ВПС. Так, введення до складу ВПС-ЦА БМА та особливо лапроксида 703 погіршує їх стійкість до старіння, в

той час як введення УП-650Д – змінює її неістотно. Використання лапроксида 703 також істотно погіршує адгезію, особливо до скляної підкладки, знижуючи її зі 100 до 82,67%.

Внаслідок інгібувального впливу кисню на перебіг вільнорадикальної полімеризації [9] твердість ВПС істотно залежить від умов формування, тому результати визначення твердості для ВПС, отриманих як у кисневих (к.), так і безкисневих умовах (б/к), наведено у таблиці 3.

Таблиця 3

Вплив модифікаторів на твердість зразків ВПС

Умови формування	Склад ВПС			
	ВПС-ЦА	ВПС-ЦА-Б	ВПС-ЦА-Л	ВПС-ЦА-А
б/к	7Н	5Н	5Н	6Н
к.	3Н	3В	3Н	3Н

При введенні модифікаторів твердість ВПС дещо знижується, найбільше при введенні БМА – на 7 пунктів за олівцевою шкалою. Зважаючи на отримані результати, встановлено, що для ВПС-ЦА як додатковий компонент оптимально вводити УП-650Д, який не призводить до погіршення властивостей ВПС – стійкості до старіння, адгезії та твердості як у випадку

використання лапроксида 703 та БМА. Навпаки, при комбінації аліфатичного та циклоаліфатичного епоксидів у складі ВПС вдається поєднати високу твердість з високою ударостійкістю, яку забезпечують УП-650Т і УП-650Д відповідно (табл. 4), що є особливо важливим для створення захисних покриттів.

Таблиця 4

Вплив введення УП-650Д на властивості ВПС на основі УП-650Т

Властивості	Склад ВПС		
	ВПС-ЦА	ВПС-ЦА-А	ВПС-А
Твердість	3Н	3Н	2В
Ударостійкість, см	15	33	>50

Отже, результати досліджень показують, що найліпшим модифікатором ВПС-ЦА є УП-650Д.

- De Brito M. Kinetic study of photoinduced quasi-simultaneous interpenetrating polymer networks / M. de Brito, X. Allonas, C. Croutxe-Barghorna, M. Palmieria, C. Dietlin, S. Agarwal, D. Lellinger, I. Alig // Progress in Organic Coatings. – 2012. – No 73. – P. 186-193.
- Benfarhi S. Synthesis of clay nanocomposite materials by light-induced crosslinking polymerization / S. Benfarhi, C. Decker, L. Keller, K. Zahouily // European Polymer Journal. – 2004. – No 40. – P. 493-501.
- Decker C. Photoinitiated cationic polymerization of multifunctional systems / C. Decker, D. Decker, T. N. T. Viet, H. L. Xuan // Macromolecular Symposium – 1996. – No 102. – P. 63-71.
- Sangermano M. Interpenetrating polymer networks of hydrocarbon and fluorocarbon polymers: epoxy/fluorinated acrylic macromonomers / M. Sangermano, W. Carbonaro, R. Bongiovanni, R. R. Thomas, C. M. Kausch // Macromolecular Materials and Engineering. – 2010. – No 295. – P. 469-475.
- Самойленко Т. Ф., Ярова Н. В., Бровко О. О., Воронцова Л. О. Дослідження структурних особливостей епокси-акрилатних взаємопроникних полімерних сіток // Міжнародна науково-практична конференція «Проблеми механіки та фізико-хімії конденсованого стану речовини». – Миколаїв, 2015. – С. 141-142.
- ГОСТ 4765-73 «Материалы лакокрасочные. Метод определения прочности при ударе». – Москва: Издательство стандартов. – 7 с.
- ASTM D-3363-00 «Standard test method for film hardness by pencil test». – U.S.A. West Conshohocken. – 2 p.
- ГОСТ 15140-78 «Материалы лакокрасочные. Методы определения адгезии». – Москва: Издательство стандартов. – 10 с.
- Cai Y. Decreased oxygen inhibition in photopolymerized acrylate/epoxide hybrid polymer coatings as demonstrated by Raman spectroscopy / Y. Cai, J. L. P. Jessop // Polymer. – 2006. – No 47. – P. 6560-6566.

ТЕХНОЛОГІЯ ПРОМИСЛОВОГО ВИРОБНИЦТВА КОМПЗИТНИХ СОРБЕНТІВ "СИЛІКАГЕЛЬ/КРИСТАЛОГІДРАТ"

О.В. Коломієць, К.М. Сухий

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»
49600 м. Дніпро, пр. Гагаріна 8, тел/факс (0562)47-33-25
lenysik_kol@mail.ru

Економія енергії та зменшення викидів шкідливих речовин в навколишнє середовище – дві основні задачі, що стоять перед енергетиками всього світу. Одним із шляхів економії палива та використання поновлювальних джерел є акумулювання тепла композитними сорбентами "силікагель/кристалогідрат", синтез яких в лабораторних умовах та їх експлуатаційні характеристики наведено в [1]. Так як синтезований матеріал добре зарекомендував себе в роботі як на опалення приміщень так і на охолодження, то було розроблено технологічну схему для його виробництва в промислових масштабах.

Технологічний процес виробництва композитних сорбентів складається з чотирьох стадій:

– змішування силікатного скла з ПЧАС та нагрів отриманої суміші до 35°C;

– додавання до отриманої суміші, по краплях, відповідну кислоту (сірчану або оцтову) до необхідного значення рН; нагрів отриманого розчину протягом години до температури 95°C;

– при інтенсивному перемішуванні одночасне додавання по краплях розчинів кислоти та силікатного скла, рівень рН при цьому повинен бути сталим;

– фільтрація та сушка до постійної маси.

Промислову технологічну схему виробництва композитних сорбентів "силікагель/кристалогідрат" яка втілює всі вищеперераховані стадії зображено на рисунку.

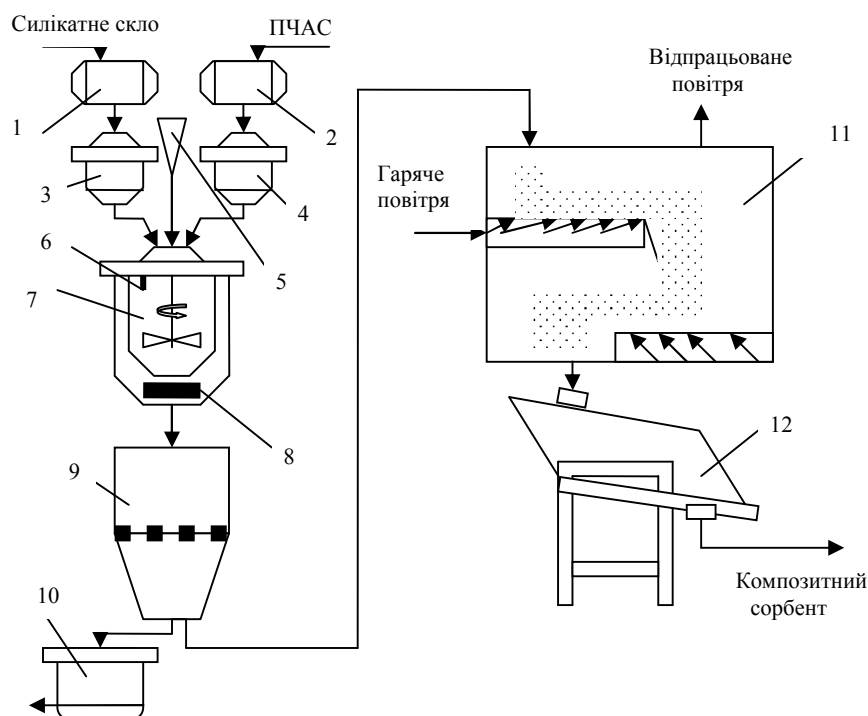


Рисунок. Технологічна схема промислового виробництва композитних сорбентів "силікагель/кристалогідрат"

1 – ємність із силікатним склом; 2 – ємність із ПЧАС; 3, 4 – мірники; 5 – мірник для крапельної подачі кислоти; 6 – термометр; 7 – реактор-змішувач; 8 – Нагрівальний елемент; 9 – фільтр; 10 – ємність для зливу рідини; 11 – сушарка з киплячим шаром; 12 – вібраційне сито

1. Structure and adsorption properties of the composites 'silicagelesodium sulphate', obtained by solegel method/ Kostyantyn M. Sukhyi, Elena A. Belyanovskaya, Yaroslav N. Kozlov, Elena V. Kolomyets, Mikhaylo P. Sukhyi // Applied Thermal Engineering. – 2014. – № 64. – p. 408–412.

ГІДРОФІЛЬНІ ПОЛІМЕРНІ МАТЕРІАЛИ З ЦИКЛОСЕРИНОМ НА ОСНОВІ ПОЛІУРЕТАНСЕЧОВИН З ФРАГМЕНТАМИ КОПОЛІМЕРУ N-ВІНІЛПРОЛІДОНУ З ВІНІЛОВИМ СПИРТОМ

Т.В. Руденчик, Р.А. Рожнова, Н.А. Галатенко, Т.О. Кісельова

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

Отримано гідрофільні полімерні матеріали з циклосерином, на основі ПУС, що містять у своїй структурі кополімер ВП-ВС. Методом ІЧ-спектроскопії встановлено, що іммобілізація циклосерину відбувається за рахунок фізичних зв'язків (фізична іммобілізація). Синтезовані матеріали характеризуються міцністю 2,3-5,2 МПа та відносним подовженням при розриві 15-90 %, а також гідрофільністю, що становить 19,4-64,9 %.

Особливе значення серед полімерних матеріалів медичного призначення мають поліуретансечовини (ПУС) з фрагментами кополімеру N-вінілпролідону з вініловим спиртом (ВП-ВС), які є біосумісними, мають підвищену гідрофільність і здатні до більш повного та пролонгованого вивільнення лікарської речовини (ЛР) за рахунок введення до їхньої структури гідрофільного кополімеру. Так, на основі поліуретану, який містить фрагменти кополімеру ВП-ВС синтезовано полімерні матеріали з амізонам, що проявляють пролонговану протизапальну дію [1], плівкові матеріали з декаметоксину для лікування ран та опіків з протимікробною дією [2]. Проте отримання плівкових матеріалів з пролонгованим вивільненням ЛР залишається актуальним.

Важливим етапом при створенні біологічно активного полімерного матеріалу є вибір ЛР. Особливої уваги заслуговує лікарський препарат циклосерин – (R)-4-Amino-3-isoxazolidone, 4-Amino-3-isoxazolidinone – антибіотик широкого спектра дії, є конкурентним антагоністом D-аланіну. Він активний по відношенню до ряду грампозитивних і грамнегативних мікроорганізмів. В залежності від концентрації може проявляти як бактеріостатичний, так і бактерицидний ефект [3]. Відома бактеріостатична дія циклосерину на швидко ростучі штамми мікобактерій туберкульозу, стійкі до ізоніазиду і стрептоміцину [4].

Таким чином, синтез полімерних матеріалів на основі гідрофільних ПУС, їх модифікація циклосерином відкриває перспективу отримання нових біологічно активних полімерних матеріалів. Метою роботи є синтез гідрофільних полімерних матеріалів з циклосерином на основі ПУС, з фрагментами кополімеру ВП-ВС у структурі, синтезованих за різного співвідношення компонентів, а також дослідження їхньої структури та властивостей.

Гідрофільні ПУС (рис. 1) отримували у чотири стадії за методикою описано в [2]. Для отримання ПУС за різного співвідношення подовжувача макроланцюга до кополімеру ВП-ВС реакцію між ДФП та ДАДФ проводили до досягнення різного вмісту вільних NCO-груп (30, 40, 50, 60, 70 % конверсії). Біологічно активні полімерні матеріали отримували введенням до складу синтезованих ПУС лікарської речовини циклосерину (1 мас. %) Наповнення здійснювали шляхом безперервного механічного перемішування полімерної основи та розчину циклосерину в ДМАА.

Для вибору полімерного матеріалу з оптимальними фізико-механічними показниками, отримано ряд ПУС, синтезованих за різного співвідношення ДАДФ:ВП-ВС (40:60; 50:50; 60:40; 70:30).

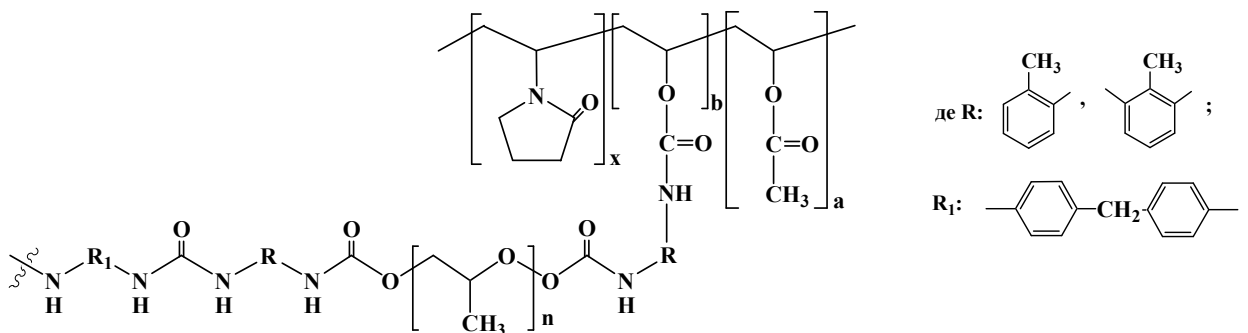


Рисунок 1. Вузли розгалуження ПУС з фрагментами кополімеру ВП-ВС

За результатами фізико-механічних випробувань міцність та відносне подовження при

розриві отриманих ПУС, залежить від складу та співвідношення компонентів при синтезі.

Найвищими значеннями фізико-механічних показників характеризуються ПУС та ПУС з циклосерином, що не містять у своїй структурі кополімеру ВП-ВС ($\sigma = 11,2$ МПа, $\varepsilon = 208$ % та $\sigma = 9,4$ МПа, $\varepsilon = 150$ % відповідно) (табл. 1). Проте, оскільки дані зразки не можуть володіти

необхідною гідрофільністю і, як наслідок, пролонговано вивільняти ЛР через відсутність у їх складі гідрофільної складової, вони не представляють особливого інтересу для використання в медичній практиці.

Таблиця 1

Властивості ПУС та ПУС з циклосерином

Зразки	ДАДФ/ВП-ВС	σ , МПа	ε , %
ДФП+ДАДФ+ВП-ВС	40:60	2,3	30
	50:50	3,2	38
	60:40	3,8	105
	70:30	4,3	91
ДФП+ДАДФ	–	11,2	208
ДФП+ДАДФ+ВП-ВС+ циклосерин	40:60	2,5	15
	50:50	3,3	18
	60:40	5,0	87
	70:30	5,2	90
ДФП+ДАДФ+циклосерин	–	9,4	150

Для ПУС, що містять у структурі кополімер ВП-ВС зменшення його кількості приводить до підвищення фізико-механічних властивостей. Найбільшими значеннями міцності та відносного подовження при розриві серед ПУС з кополімером ВП-ВС у структурі характеризуються полімерні матеріали, синтезовані за співвідношення ДАДФ:ВП-ВС = 70:30 як ненаповнені, так і наповнені циклосерином ($\sigma = 4,3$ МПа, $\varepsilon = 91$ % та $5,2$ МПа, $\varepsilon = 90$ % відповідно).

Показники міцності при розриві ПУС з кополімером ВП-ВС у структурі знаходяться у діапазоні 2,3–4,3 МПа, а показники відносного подовження при розриві – у діапазоні 30–105 % та 2,5–5,2 МПа і 15–90 % для ПУС з циклосерином відповідно. Тому можна зробити висновок, що

введення циклосерину до складу ПУС спричиняє підвищення міцності, а також зниження відносного подовження при розриві, яке пов'язано з наявністю в структурі подовжувача макроланцюга ароматичної будови, що, ймовірно, приводить до різної щільності упакування макроланцюгів ПУС, зумовленої ускладненням орієнтації полімерних ланцюгів при розтягуванні.

ПУС, що не містять у своїй структурі кополімеру ВП-ВС характеризуються низькими значеннями водопоглинання – 3,2 % (табл. 2). Введення до структури ПУС кополімеру ВП-ВС та збільшення його концентрації приводить до підвищення значень водопоглинання до 64,9 % для ПУС, синтезованих за співвідношення ДАДФ:ВП-ВС 40:60.

Таблиця 2

Водопоглинання ПУС

ПУС	ДФП+ДАДФ	ДФП+ДАДФ+ВП-ВС, співвідношення ДАДФ/ВП-ВС			
	–	70:30	60:40	50:50	40:60
Водопоглинання, %	3,2	19,4	29,7	48,3	64,9

Були проведені ІЧ-спектроскопічні дослідження ПУС та ПУС з циклосерином, синтезованих за різного співвідношення ДАДФ:ВП-ВС. На ІЧ-спектрах ПУС в частотному інтервалі валентних коливань NH-груп 3000–3700 cm^{-1} смуга поглинання ν_{OH} 3432 cm^{-1} кополімеру ВП-ВС (рис. 2, крива 1) відсутня, що свідчить про взаємодію OH-груп кополімеру з NCO-групами ДФП з появою смуг поглинання $\nu_{\text{NH-зв'яз.}}$ – 3295 cm^{-1} і $\nu_{\text{NH-вільн.}}$ з приблизним максимумом 3521 cm^{-1} (рис. 2, крива 3–5). В діапазоні спектрів ПУС, що містять у своїй структурі фрагменти кополімеру ВП-ВС 1500–1800 cm^{-1} спостерігається поява смуги поглинання $\nu_{\text{C=O}}$ вінілпіролідинового кільця 1660 cm^{-1} (рис. 2, крива 3–5).

При введенні кополімеру ВП-ВС у структуру ПУС та із збільшенням його вмісту на ІЧ-спектрах

(рис. 2, крива 3–5) спостерігається перерозподіл інтенсивностей смуг поглинання вільних та зв'язаних NH-груп (слабке зниження інтенсивності смуги поглинання $\nu_{\text{NH-зв'яз.}}$ 3295 cm^{-1} та збільшення інтенсивності смуги поглинання $\nu_{\text{NH-вільн.}}$ 3521 cm^{-1}), збільшення інтенсивності смуги поглинання $\nu_{\text{C=O}}$ 1725 cm^{-1} COO-груп, що пов'язано з підсумуванням двох смуг поглинання $\nu_{\text{C=O}}$ кополімеру та $\nu_{\text{C=O}}$ полімерної матриці, збільшення інтенсивності смуги поглинання $\nu_{\text{C=O}}$ вінілпіролідинового кільця 1660 cm^{-1} , а також зміщення смуги поглинання $\nu_{\text{C=O}}$ 1732 cm^{-1} кополімеру ВП-ВС у бік менших частот (1725 cm^{-1}), що свідчить про появу більш зв'язаних водневими зв'язками C=O-груп.

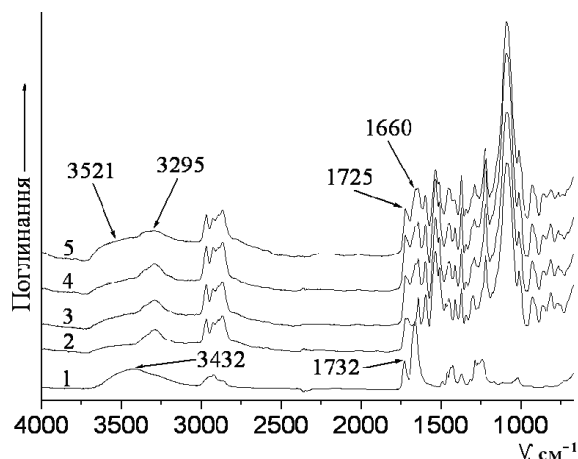


Рисунок 2. ІЧ-спектри кополімеру та ПУС, синтезованих за різного співвідношення ДАДФ:ВП-ВС:

1 – кополімер ВП-ВС; 2 – ДФП+ДАДФ; 3 – ПУС (70:30); 4 – ПУС (60:40); 5 – ПУС (40:60)

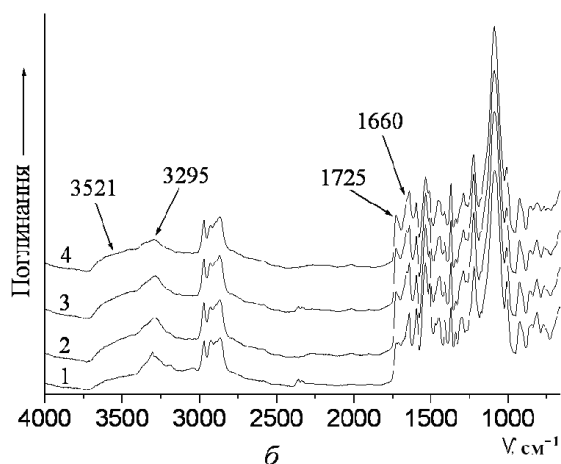


Рисунок 3. ІЧ-спектри ПУС з циклосерином, синтезованих за різного співвідношення ДАДФ:ВП-ВС:

1 – ДФП+ДАДФ; 2 – ПУС (70:30); 3 – ПУС (60:40); 4 – ПУС (40:60)

На ІЧ-спектрах ПУС наповнених циклосерином, синтезованих за різного співвідношення компонентів (рис. 3б) із збільшенням вмісту кополімеру ВП-ВС у структурі полімерних матеріалів спостерігаються ідентичні зміни ІЧ-спектрам ПУС ненаповнених (рис. 2а, рис. 2б): підвищення інтенсивності смуги поглинання $\nu_{\text{C=O}}$ 1725 cm^{-1} СОО-груп і смуги поглинання $\nu_{\text{C=O}}$ вінілпіролідонового кільця 1660 cm^{-1} , а також перерозподіл міжмолекулярних водневих зв'язків NH-груп (слабке зниження інтенсивності смуги $\nu_{\text{NH-зв'яз.}}$ 3295 cm^{-1} та збільшення інтенсивності смуги $\nu_{\text{NH-вільн.}}$ 3521 cm^{-1}).

Отже, відсутність нових смуг поглинання на ІЧ-спектрах ПУС з циклосерином дає змогу зробити висновок про відсутність хімічної взаємодії ЛР з полімерною матрицею.

Таким чином, отримано гідрофільні полімерні матеріали з циклосерином, на основі ПУС, що містять у своїй структурі кополімер ВП-ВС. За результатами ІЧ-спектроскопічних досліджень підтверджено проходження реакцій уретаноутворення між кополімером ВП-ВС і полімерною матрицею з утворенням ПУС, що містять у своїй структурі фрагменти кополімеру ВП-ВС та встановлено, що іммобілізація

циклосерину відбувається за рахунок фізичних зв'язків (фізична іммобілізація). Отримані полімерні матеріали характеризуються достатніми фізико-механічними властивостями, підвищеною гідрофільністю, що буде сприяти пролонгованому вивільненню циклосерину з полімерної матриці в умовах *in vitro*. Тому наповнені циклосерином ПУС, що містять у структурі кополімер ВП-ВС можуть бути запропоновані для медико-біологічних випробувань.

1. Мазур Л.М. Синтез і дослідження нових поліуретанів, створення композицій на їх основі як носіїв лікарських речовин: дисс. ... кандидата хим. наук: 02.00.06 / Мазур Лариса Михайлівна. – К., 2007. – 154 с.
2. Рожнова Р.А., Карпенко О.С., Руденчик Т.В., Галатенко Н.А., Кісельова Т.О. Розробка плівкових матеріалів з декаметоксином на основі поліуретансечовин, які містять у своїй структурі фрагменти кополімеру N-вінілпіролідону з вініловим спиртом // Наукові записки НаУКМа. – 2016. – Т. 183. – С. 54–59.
3. Бородулін Б.Е., Вакурова Н.В., Бородулина Е.А., Азовскова Т.А. Клиническая фармакология противотуберкулезных лекарственных средств и принципы химиотерапии больных туберкулезом. – Самара: ООО «Офорт», 2013. – 182 с.
4. Яковлев В.П., Яковлев С.В. Рациональная антимикробная фармакотерапия. – М.: Литтерра, 2003. – 1008 с.

ВПЛИВ ДОБАВОК КОМПАТИБІЛІЗАТОРІВ НА МОРФОЛОГІЮ НАНОНАПОВНЕНИХ СУМІШЕЙ ПОЛІПРОПІЛЕН/СПІВПОЛІАМІД

В.Ю. Булах, Н.М. Резанова, А.В. Коршун

Київський національний університет технологій та дизайну
вул. Немировича–Данченка, 2, 01011, Київ, Україна
mfibers@ukr.net

Встановлено, що введення компатибілізаторів у нанонаповнені суміші поліпропілен/співполіамід (ПП/СПА) дозволяє регулювати структуру чотирикомпонентних систем в напрямку мінімізації діаметрів ПП мікрОВОЛОКОН. Позитивний ефект досягається завдяки зменшенню величини міжфазного натягу, підвищенню часу життя та зниженню коефіцієнта нестабільності рідких струменів ПП в матриці СПА.

Фізико-механічні властивості розплавів сумішей полімерів та виробів із них визначаються, в першу чергу, термодинамічною сумісністю (взаєморозчинністю) або несумісністю їх компонентів. Як правило, полімери несумісні, а при їх змішуванні утворюються гетерофазні системи – дисперсії одного полімеру в матриці іншого. В залежності від в'язкості, еластичності та вмісту компонентів суміші полімер дисперсної фази може утворювати різні типи структур: краплі, циліндри, шари, мультиплетні дисперсії, взаємопроникні структури (сітки) або їх поєднання. Одним із дієвих чинників, що дозволяє регулювати процеси структуроутворення, є забезпечення відповідного ступеню спорідненості компонентів на межі поділу фаз. Цього можна досягти вибором полімерів, між макромолекулами яких реалізуються специфічні взаємодії, або введенням спеціальних речовин – компатибілізаторів. Останні забезпечують зменшення міжфазної поверхневої енергії, сприяють тонкому диспергуванню компонента дисперсної фази, стабілізують полімерні дисперсії, запобігають процесу розділення компонентів та підвищують ступінь адгезивної взаємодії між фазами. На сьогодні встановлена компатибілізуюча дія нанодобавок в сумішах полімерів, яка

пояснюється підвищенням спорідненості між макромолекулами компонентів на межі поділу фаз [1-3]. Значний вплив нанодобавок на властивості розплавів полімерів та сумішей обумовлений тим, що навколо наночастинок (НЧ) утворюється міжфазний шар на межі поділу НЧ/полімер, властивості якого різко відрізняються від аналогічних характеристик розплаву в об'ємі [4]. Введення нанодобавок в розплав суміші полімерів дозволяє регулювати протяжність та властивості міжфазного перехідного шару. Показано, що введення аеросилу в суміш поліуретан/полістирол призводить до зростання долі міжфазної фази та підвищення сумісності компонентів суміші [5].

Мета роботи – дослідження сумісної дії нанонаповнювача і компатибілізатора на процеси структуроутворення в розплаві суміші поліпропілен/співполіамід (ПП/СПА).

Об'єкти дослідження: промислові зразки ПП та СПА (співполімер капролактаму і солі АГ у співвідношенні 50/50 мас.%), властивості яких описані в роботі [6] та їх суміш ПП/СПА складу 30/70 мас. %. Як нанодобавки використані біфункціональні речовини в наностані – срібло/кремнезем (Ag/SiO_2) та срібло/глинозем ($\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$), характеристики яких наведені в табл. 1.

Таблиця 1

Характеристики нанодобавок

Назва	Розмір частинок, нм	Вміст Ag, мкг/м ²	Питома поверхня, м ² /г
Ag/SiO_2	17	16,3	296
$\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$	1-20	9,5	134

Концентрація Ag/SiO_2 і $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ в сумішах складала 0,5 мас. % від маси ПП. Компатибілізаторами були олеат натрію та бактерицидна речовина полігексаметиленгуанідин хлорид (ПГГХ), їх вміст в суміші складав 3,0 і 1,0 мас.% від маси ПП відповідно.

Змішування полімерів та введення добавки здійснювали за допомогою комбінованого черв'ячно-дискового екструдера марки ЛПП-25. Кінетику розпаду струменів ПП (мікрОВОЛОКОН) в матриці СПА вивчали за допомогою мікроскопа, обладнаного нагрівальним столиком, на якому

розміщували поздовжні зрізи екструдатів сумішей та фотографували різні стадії процесу руйнування струменів при нагріванні. З мікрофотографій визначали радіуси струменів (R) і крапель (r), що утворилися та відстань між їх центрами. Одержані результати обробляли за класичною теорією Томотіки та розраховували коефіцієнт нестабільності (q), час життя (розпаду) ($t_{\text{ж}}$), приведений час розпаду ($t_{\text{ж}}/R$) струменів та величину міжфазного натягу (γ_{af}). Процеси структуроутворення в екструдатах сумішей досліджували за допомогою мікроскопу МБД-15 –

визначали розміри та кількість всіх типів структур у залишку ПП після екстракції матричного полімеру та розраховували середній діаметр мікрОВОЛОКОН (d) і масову долю кожного типу структури.

Експериментальні результати щодо впливу модифікаторів нанодобавка/компатибілізатор на

розпад рідких циліндрів ПП в матриці СПА свідчать про їх суттєвий вплив на величини міжфазного натягу в усьому діапазоні досліджених концентрацій: $\gamma_{\alpha\beta}$ падає від 2,6 мН/м для вихідної суміші до 0,55 і 0,27 мН/м для сумішей, наповнених Ag/SiO_2 та $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ відповідно (табл.2).

Таблиця 2

Характеристики кінетики розпаду ПП мікрОВОЛОКОН в матриці СПА

Добавки		$\gamma_{\alpha\beta}$, мН/м	r/R	q	$t_{ж}$, с	$t_{ж}/R$ с/мкм
назва	вміст, мас.%					
без добавок		2,60	1,7	0,0348	32,6	24,5
$\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$	0,5	0,27	1,7	0,0187	52,4	46,3
$\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ПГТХ}$	0,5/1,0	0,18	1,7	0,0117	63,7	58,3
Ag/SiO_2	0,5	0,55	1,6	0,0188	57,5	39,9
$\text{Ag}/\text{SiO}_2/\text{олеат натрію}$	0,5/3,0	0,42	1,6	0,0169	65,4	70,1

Із табл.2 видно, що ефективність нанодобавок залежить від їх хімічної природи: максимальне зниження $\gamma_{\alpha\beta}$ проявляється, коли в розплав суміші вводиться нанодобавка на основі глинозему. Отриманий результат пов'язаний з тим, що в сумішах полімерів ефект компатибілізації визначається можливістю локалізації наночастинок на межі поділу фаз. При цьому вміст НЧ в міжфазній зоні тим вищий, чим більша різниця в полімерофільності (здатності змочувати) між компонентами суміші. Висока гідрофільність і полярність поверхні силкатів ускладнює їх взаємодію з неполярним ПП та сприяє виштовхуванню їх на межу поділу компонентів. Одночасне використання суміші модифікаторів обумовлює подальше покращення термодинамічної спорідненості між компонентами, що проявляється в зниженні поверхневого натягу. При цьому добавка $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ПГТХ}$ є найбільш ефективною: $\gamma_{\alpha\beta}$ складає 0,18 мН/м.

Аналіз даних кінетики розпаду струменів ПП свідчить, що при використанні нанопоповнювачів різної хімічної природи та їх сумішей з компатибілізаторами величини співвідношення радіусів крапель, які утворилися, та вихідного циліндра (r/R) є практично сталими і складають $1,6 \div 1,7$. Це дозволяє зробити висновок про спільність механізму руйнування ПП мікрОВОЛОКОН у матриці СПА для вихідної і модифікованих сумішей.

Рідкий циліндр (струмінь) є термодинамічно нестійким та розпадається на краплі при

виникненні на його поверхні збуджень хвильового характеру за умови, що амплітуда хвилі за величиною співпадає з радіусом струменя. Час розпаду рідкого струменя прямо пропорційний діаметру вихідного циліндра і обернено пропорційний величині поверхневого натягу. Отже, за інших однакових умов, зниження величини міжфазного натягу забезпечить стабільність струменів менших діаметрів, тобто сприятиме утворенню більш тонких мікрОВОЛОКОН. Дані, наведені в табл. 2, підтверджують істотне зростання часу життя ($t_{ж}$) і приведенного часу життя ($t_{ж}/R$) ПП мікрОВОЛОКОН та зменшення коефіцієнта нестабільності (q) для модифікованих сумішей ПП/СПА. Вказаний ефект є ще більш вираженим за умови введення компатибілізаторів.

Відомо, що морфологія полімерних дисперсій може регулюватися за рахунок збільшення або зменшення міжфазного натягу між компонентами. Виконані кількісні дослідження залишків ПП після екстракції СПА із екструдатів вихідної та модифікованих сумішей показали, що сумісне використання нанодобавки і компатибілізатора суттєво впливає на процеси структуроутворення полімеру дисперсної фази в матриці (табл.3). Одержані дані свідчать про утворення різних типів структур ПП: мікрОВОЛОКНА, частинки, плівки, зовнішня тонковолокниста оболонка. При цьому співвідношення між типами структур та діаметри мікрОВОЛОКОН визначаються наявністю в суміші досліджених модифікаторів.

Таблиця 3

Характеристики мікроструктури екструдатів модифікованих сумішей

Добавки		Типи структур					
назва	вміст, мас.%	безперервні мікрОВОЛКНА		короткі волокна, мас.%	частинки, мас.%	плівки, мас.%	зовнішня оболонка
		d, мкм	мас. %				
без добавок		3,8	85,1	12,9	0,1	1,0	0,9
Ag/Al ₂ O ₃	0,5	1,9	90,5	3,3	0,9	3,0	2,3
Ag/Al ₂ O ₃ /ПГГХ	0,5/1,0	1,2	97,2	1,4	0,6	0,1	0,7
Ag/SiO ₂	0,5	3,0	91,5	6,6	0,3	1,0	0,6
Ag/SiO ₂ /олеат натрію	0,5/3,0	2,3	92,8	4,9	1,0	0,8	0,5

Важливим чинником впливу наночастинок є зниження середнього діаметра мікріволокон, підвищення однорідності розподілу та збільшення їх загальної кількості. Синергічна дія суміші добавок Ag/Al₂O₃ і ПГГХ забезпечує одержання мікріволокон з мінімальним середнім діаметром – 1,2 мкм, що майже втричі менше, ніж для вихідної суміші. Цей ефект можна пояснити зниженням поверхневого натягу на межі полімер-полімер і наночастинка-полімер та підвищенням спорідненості між компонентами за рахунок утворення специфічних зв'язків між функціональними групами СПА, наночастинок Ag/Al₂O₃ та молекул ПГГХ.

Підсилення впливу нанодобавок на формування матрично-фібрилярної структури в термодинамічно несумісних сумішах в присутності компатибілізаторів описано в раніше виконаних дослідженнях. Так, в роботі [7] вивчено компатибілізуючу дію добавок оксиду титану і ПП зі щепленим малеїновим ангідридом в розплавах сумішей поліетилентерефталат/поліпропілен (ПЕТФ/ПП) і показано, що вони підсилюють деформацію крапель компоненту дисперсної фази (ПЕТФ) у рідкі струмені та дозволяють регулювати діаметри і довжину фібрил поліефіру в матриці ПП. Зменшення діаметру і зростання довжини ПЕТФ фібрил забезпечує покращення механічних властивостей композиційних ниток.

Таким чином, можна зробити висновок про те, що введення компатибілізаторів у нанонаповнені суміші полімерів є дієвим чинником направленої регулювання процесів структуроутворення за їх течії.

1. А.Е. Заикин, Т.Б. Бобров. Компатибилизация смесей несовместимых полимеров наполнением // Высокомолекул. соедин. – 2012. – Т. 54, №8. – С. 1275 – 1282.
2. Tsebrenko M. V., Rezanova V. G., Tsebrenko I. O. Polypropylene microfibers with filler in nano state // Chemistry & Chemical Technology. – 2010. – V.4, №3. – P.253-260.
3. Li W., Burkhart T. Preferential Location of TiO₂ Particles in PET/PP Blend // Proceeding of 19 Congress Francais de Mecanique, August, 2009, Marseille.
4. Pukanszky B. Interfaces and interphases in multicomponent materials: past, present, future // European Polymer Journal. – 2005. – V.41, №4. – P. 645 - 662.
5. Косянчук Л.Ф., Яровая Н.В., Бабкина Н.В. Особенности теплофизического и вязкоупругого поведения сформированных in situ наполненных смесей линейных полиуретана и полистирола // Полімерний журнал. – 2013. – №4. – С. 362-368.
6. Вплив добавок компатибілізаторів на мікро- і макрореологічні властивості розплавів сумішей поліпропілен/співполіамід/вуглецеві нанотрубки / Резанова Н.М., Мельник І.А., Цебренко І.О., Готфрід А.О., Цебренко М.В., Картель М.Т., Приходько Г.П. // Вісник КНУТД. – 2011. – №6. – С 134-139.
7. Li W., Karger-Kocsis J., Schlarb A.K. Dispersion of TiO₂ Particles in PET/PP/TiO₂ and PET/PP/PP-g-MA/TiO₂ Composites Prepared with Different Blending Procedure //Macromol. Mater. Eng. – 2009. – V. 294. – P.582-589.

СИНТЕЗ ПОЛІУРЕТАНІВ З ВИКОРИСТАННЯМ ПОЛІІЗОЦІАНАТІВ. ДОСЛІДЖЕННЯ ЇХ СТРУКТУРИ ТА ВЛАСТИВОСТЕЙ

С.А. Лукашевич, Р.А. Рожнова, Н.А. Галатенко, Г.А. Козлова

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
Харківське шосе, 48, 02160, Київ, Україна
lsa2010new@ukr.net

На основі поліоксипропіленгліколю, ТДІ (2,4-;2,6-толуїлендіізоціанату), ізоціанураути ТІТГМІ (2,4,6-триізоціанат (трисгексаметилен)ізоціанураути) синтезовано нові полімерні матеріали з ізоціануратними вузлами розгалуження. Вивчено вплив ізоціануратної складової на фізико-механічні властивості отриманих поліуретанів та встановлено залежність від співвідношень вихідних компонентів.

Одним з напрямів для розробки нових полімерних матеріалів є модифікація відомих полімерів наповнювачами і модифікаторами різної природи і, як результат, отримання нових матеріалів з комплексом необхідних заданих властивостей. Завдяки різноманітності просторової будови, яка зумовлює кінцеві експлуатаційні властивості, здатності до біодеградації та біосумісності, поліуретани є одними з найбільш застосовуваних матеріалів в медицині [1-3].

Вибір нової поліуретанової (ПУ) матриці для створення біологічно активного композиційного матеріалу обумовлено біосумісністю поліуретанової складової, за рахунок близькості будови уретанової групи з пептидною групою білків (амідний зв'язок). Відомо ряд ПУ матеріалів для виготовлення імплантатів тривалого використання. Також на основі цих матриць можна розробити біологічно активні матеріали, які здатні пролонговано вивільняти лікарські речовини і місцево чинити лікувальну дію в місці імплантації [3].

Для оптимізації використання поліуретанів, покращення їх фізико-механічних властивостей, підвищення біосумісності та надання біологічної активності використовують методи структурної та хімічної модифікації полімерної матриці шляхом ведення до її структури та складу різних модифікаторів властивостей. Одними з таких речовин можуть бути біологічно активні матеріали та лікарські речовини з широким спектром дії.

Варіюванням вмісту ізоціанатних складових при синтезі полімерної матриці, зокрема толуїлендіізоціанату (ТДІ) та 2,4,6-триізоціанат (трисгексаметилен)ізоціанураути можна отримати нові полімерні матеріали з різною структурою та властивостями.

Метою роботи є синтез розробка методу синтезу нових поліуретанових носіїв розгалуженої будови з ізоціануратними фрагментами на основі ізофорполімеру (ІФП), ТІТГМІ.

Актуальним є розробка методу синтезу нових поліуретанів розгалуженої будови на основі поліоксипропіленгліколю за варіювання ізоціанатних складових, зокрема ТДІ та ізоціанураути, які в подальшому можуть бути використані як основа при створенні біологічно активних імплантатів м'якої тканини. Варіюванням вмісту компонентів в синтезованому матеріалі можна змінювати його кінцеві властивості [4].

Поліуретанові матеріали синтезували на основі поліоксипропіленгліколю (ПОПГ, ММ = 1002), та ізоціанатів — толуїдендіізоціанату (ТДІ 80/20) та 2,4,6-триізоціанат (трисгексаметилен)ізоціанураути.

Синтез ПУ- матриці проводили в 3 стадії. На першій стадії отримували ізоціанатний форполімер на основі ПОПГ та ізоціанатів — толуїдендіізоціанату (ТДІ 80/20) та 2,4,6-триізоціанат (трисгексаметилен)ізоціанураути за різного мольного співвідношення ТДІ/ТІТГМІ (табл. 1). Синтез проводили в хлороформі за температури $50 \pm 5^\circ\text{C}$ протягом 4 год. Вміст вільних NCO-груп визначали титриметричним методом.

Таблиця 1
Мольне співвідношення компонентів при синтезі ряду поліуретанів з ізоціануратними вузлами розгалуження

Склад полімеру	ПОПГ, моль	ТДІ, моль	ТІТГМІ, моль
ПОПГ+ТДІ+ТІТГМІ+ДАК	4	1,75	0,25
	4	1,5	0,5
	4	1,25	0,75
	4	0,75	1,25

За даними ІЧ-спектроскопії було виявлено, використання хлороформу як розчинника приводить до більш інтенсивного уретанотворення (смуги 3523 см^{-1} і 3293 см^{-1}), ніж в зразках з ДМФА.

Таким чином, CHCl_3 , є більш оптимальним розчинником для синтезу даних композиційних матеріалів, бо має відносно невелику $T_{\text{кип}}$ ($T_{\text{кип}}=61^\circ\text{C}$) в порівнянні з ДМФА ($T_{\text{кип}}=153^\circ\text{C}$), тому легше піддається процесу дегазації.

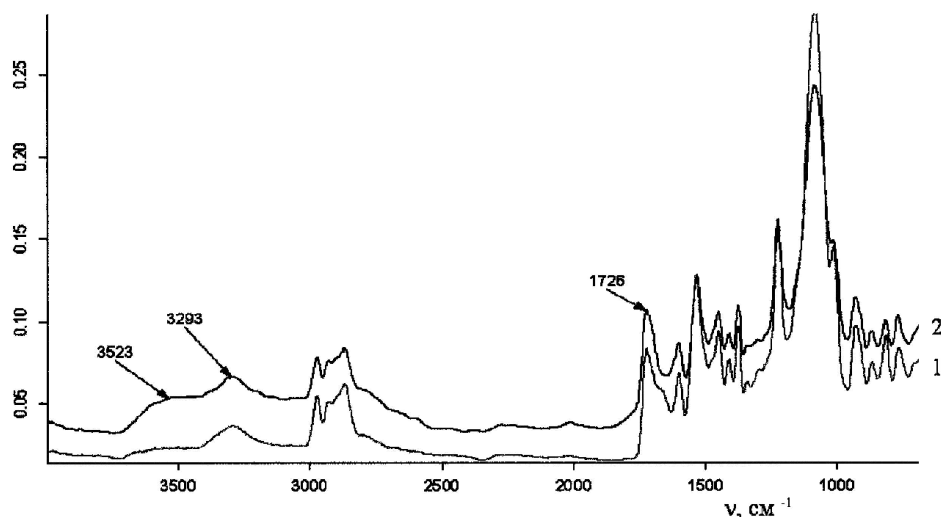


Рисунок. ІЧ спектри зразків поліуретанів ПУ+ДАК+ ТІТГМІ (контроль) синтезованих в середовищі хлороформу і ДМФА
1 - ПУ, синтезовані в ДМФА
2 - ПУ, синтезовані в хлороформі

Просторова будова блоків у полімері ПОПГ–ДІ, ПОПГ–ТІТГМІ, визначає властивості даного полімерного матеріалу. Кількість вільних та зв'язаних NH–груп в блоках визначає фізико-механічні властивості матеріалу. В свою чергу наявність вільних та зв'язаних NH – груп пов'язані з екрануванням блоків ПОПГ–ТДІ та ПОПГ–ТІТГМІ одним одного.

Кількість зв'язаних NH–груп зростає зі збільшенням кількості ТІТГМІ в зразках, що пов'язано з просторовими затрудненнями обертання атома Гідрогену навколо Нітрогену через підвищення електронної густини π-зв'язків в цьому атомі.

Диференціацію вільних та зв'язаних NH–груп і OH–груп неможливо чітко провести, тому що смуги поглинання знаходяться в близьких областях (3540–3480 cm^{-1} для NH і 3200–3650 cm^{-1} для OH–груп.)

Зміщення смуги 1726 cm^{-1} в сторону менших частот до 1685 cm^{-1} , що відповідає валентним коливанням C=O пов'язана зі збільшенням кількості ТІГМІ, який містить кетонні групи в ізоціануратному циклі.

Спостерігається розширення смуги валентних коливань зв'язаних NH– і OH– груп за 3523 cm^{-1} в область менших частот, що свідчить про появу більш зв'язаних водневим зв'язком цих груп.

Таким чином, можна сказати, що кількість зв'язаних NH–груп зростає зі збільшенням кількості ТІТГМІ в отриманих полімерах, що безпосередньо впливає на його фізико-механічні властивості.

Згідно даних фізико-механічних досліджень було встановлено, що при збільшенні кількості ТІТГМІ міцність при розриві синтезованих полімерних матеріалів зростає (табл. 2).

Таблиця 2

Фізико-механічні показники ПУ матеріалів

№ п/п	ТДІ/ТІТГМІ	Міцність при розриві, МПа	Відносне подовження, %
1	1,75/0,25	2,05±0,03	250±0,6
2	1,5/0,5	2,15±0,02	210±0,4
3	1,25/0,75	2,55±0,03	175±0,4
4	0,75/1,25	3,48±0,04	130±0,3

Встановлено, що залежність міцності при розриві і відносного подовження в ПУ розгалуженої будови залежить від співвідношення ТДІ/ТІТГМІ та носить лінійний характер. Найбільше значення міцності при розриві спостерігається у зразках синтезованих за мольного співвідношення ТДІ/ТІТГМІ – 0,75/1,25.

Отже, в ряду синтезованих матеріалів, мольне співвідношення ТДІ/ТІГМІ як 0,75/1,25, є найбільш оптимальним з точки зору створення нових ПУ матеріалів медичного призначення, зокрема імплантатів м'якої тканини. Отриманий ефект може бути пов'язаний зі зростанням

розгалуженості полімеру, збільшення кількості зв'язаних та зменшення кількості вільних водневих зв'язків, що в свою чергу приводить до додаткового структурування полімерної матриці.

За даними ІЧ-спектроскопії було виявлено, що використання хлороформу як розчинника при синтезі полімерної матриці приводить до більш інтенсивного уретаноутворення ніж в ДМФА. Було показано зміни в структурі полімеру за рахунок перерозподілу та утворення нових міжмолекулярних водневих зв'язків. Встановлено, що співвідношення вільних та зв'язаних NH–груп

в полімерній матриці визначає фізико-механічні властивості даного матеріалу.

Згідно фізико-механічних властивостей досліджуваних матеріалів, які містять в своєму складі ізоціануратні фрагменти можуть бути використані для створення нових імплантатів у медичних цілях.

1. Маланчук В.А., Астапенко Е.А., Галатенко Н.А., Рожнова Р.А. Результаты исследования физико-механических свойств биodeградируемого полимера, используемого в реконструктивно-восстановительной

хирургии костей челюстно-лицевой области // Вісник проблем біології і медицини. – 2013. – 2, №100. - С. 304-308.

2. Горбунова Н.А., Галатенко Н.А., Рожнова Р.А., Куksин А.Н.// Новые наноструктурированные биоактивные композиционные материалы медицинского назначения / Междунар. науч.-техн. конф. "Полимерные композиты и трибология", 22-25 июня. 2009 г. – Беларусь, Гомель, 2009. – С. 62.
3. Resiak I., Rokicki G. Modyfikowane poliuretany do zastosowań medycznych // Polimery. – 2000. – № 9. - St. 592–602.
4. Горбатенко В.И. Изоцианаты. Методы синтеза и физико-химические свойства алкил-, арил-, и гетерилизоциантов. К.: Наукова думка, 1987, 444с.

ОСОБЛИВОСТІ РЕОЛОГІЧНОЇ ПОВЕДІНКИ ПОЛІУРЕТАНОВИХ ГЕЛІВ

Г.В. Міщенко, О.О. Венгер, М.В. Костина

Херсонський національний технічний університет
73008, м. Херсон, Бериславське шосе, 24

В роботі виявлено явище зсувного загушення гелів на основі поліуретану, які можна використовувати у якості загусників текстильних друкарських фарб, та досліджено причини його виникнення. Показано, що модифікація загустки на основі поліуретанових гелів сіллю металу виключає небажане явище зсувного загушення і покращує реологічні властивості загустки.

Гелі уретанової природи використовують для загушення водних дисперсій поліуретанів [1] та фарб, що призначені для розквічування текстильних матеріалів шляхом друкування, зокрема пігментами [2].

Пігменти фіксуються на поверхнях текстильних матеріалів спеціальними плівками, що формуються полімерними зв'язуючими, які додають до складу фарб. В останній час асортимент полімерних зв'язуючих поповнився водними дисперсіями поліуретанових іономерів [3]. Застосування зв'язуючих поліуретанової природи вимагає використання загущувачів поліуретанового типу, оскільки мало сумісні з термодинамічної точки зору полімери формують не зовсім прозорі плівки, що впливає на інтенсивність пофарбувань на готових тканинах.

Загущувачі текстильних друкарських фарб повинні характеризуватися псевдопластичним характером течії, що забезпечує зниження в'язкості при збільшенні швидкості зсуву і перехід загущеної фарби у фарбувальний розчин при друкуванні.

Але виконані нами раніше дослідження [2] з вивчення реологічної поведінки загусток, виготовлених з поліуретанових загущувачів, запропонованих в роботі [1], показали, що загустки на їх основі, одержані шляхом погіршення якості розчинника, володіють псевдопластичним характером течії лише на високих швидкостях зсуву.

На рис. 1 наведено реологічну криву 10 %-вої загустки, виготовленої з 25 %-вого розчину в органічних розчинниках поліетоксилату, модифікованого діізоціанатом та жирним спиртом [1]. Видно, що на низьких швидкостях зсуву на реологічних кривих, одержаних на приладі «Rheotest 2» (Німеччина), має місце рідкісне явище – збільшення в'язкості загустки в області, де логарифм швидкості зсуву $\ln \dot{\gamma}$ дорівнює $2 \div 4$.

Після ділянки з підвищенням в'язкості, крива набуває вид, що характерний для псевдопластичних середовищ, тобто саме такий, що є вимоговим для речовин, що використовуються у ролі загусників текстильних друкарських фарб.

Такий характер реологічної поведінки уретанового гелю не дозволяє його

використовувати в умовах друкування при низьких швидкостях.

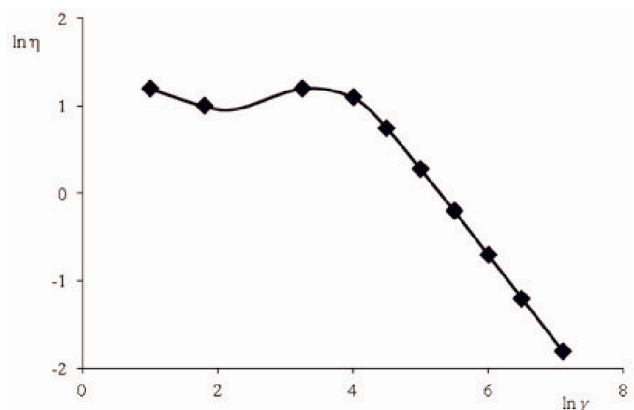


Рисунок 1. Реологічна крива поліуретанового гелю

З метою виключення явища зсувного загушення гелю на відрізок, де логарифм швидкості зсуву $\ln \dot{\gamma}$ дорівнює $2 \div 4$, нами було проведено модифікацію гелю, для цього перш за все було встановлено причини, з яких виникає явище зсувного загушення гелю.

При вивченні причин зсувного загушення у дисперсних системах, до яких належить гелі на основі поліуретану, нами було перш за все виділено здатність до конформаційних змін макромолекул полімерів під дією напруження зсуву, а також можливість утворення нової архітектури системи з фрагментів макромолекул та формування нової сітки зв'язків між окремими ділянками ланцюжків макромолекул. При цьому виходили з того, що гелі наслідують надмолекулярну структуру полімеру.

Полімер гелю являє собою поліуретан, в ланцюжку макромолекул якого чергуються рухливі гнучкі та жорсткі блоки, що є особливістю полімеру уретанового типу, завдяки якій він розглядається як блоксополімер. В ньому формується просторова сітка зв'язків, де головна роль належить фізичним зв'язкам. Ця сітка характеризується високою рухливістю і здатністю до перебудови при механічному впливі [4].

При напруженні зсуву в системі відбувається переміщення макромолекул одна відносно одної,

в результаті чого можуть виникати умови для виникнення нових зв'язків.

Кількість утворених зв'язків може бути більша, як показано на рис. 2, внаслідок чого збільшується в'язкість системи і при її руйнуванні виникає потреба у збільшенні напруження зсуву.



Рисунок 2. Зміна сітки фізичних зв'язків між макромолекулами в поліуретані:

- – уретанова група, жорсткий блок;
- ~~~~~ – гнучкий блок (вуглеводневий ланцюг);
- – ізоціанатний залишок;
- ● ● – фізичний зв'язок

Виходячи зі схеми, наведеної на рис. 2, для того, щоб виключити ймовірність зміцнення системи і збільшення числа зв'язків між уретановими групами жорстких фрагментів макромолекул необхідно здійснити їх блокування.

З цією метою можуть бути використані солі металів, здатних до утворення координаційних зв'язків.

На рис. 3 наведено реологічні криві загусток на основі поліуретанового гелю, до складів яких додано сульфат магнію.

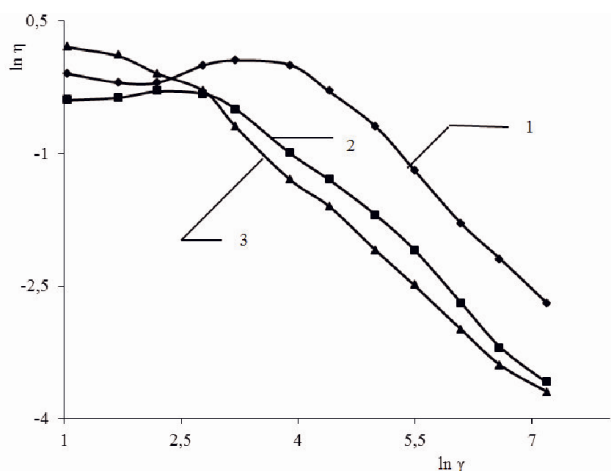


Рисунок 3. Реологічні криві загусток на основі поліуретанового гелю:

1 – без добавок; 2 – з добавкою сульфату магнію в процесі приготування загустки; 3 – з добавкою сульфату магнію до готової загустки

Виходячи з рис. 3, добавки йонів металу до системи виключають явище зсувного загущення загустки.

Механізм дії можна пояснити тим, що катіони металу, здатні до утворення координаційних зв'язків, зв'язують неподілену пару електронів атому Нітрогену уретанової групи, тобто здійснюють блокування уретанових груп.

У цих умовах утруднюється трансформація вузлів сітки гелю. Заблоковані йоном металу уретанові групи за умов орієнтації вздовж осі потоку сегментів при зсуві не можуть утворювати зв'язки один з одним, внаслідок чого реалізація схеми, наведеної на рис. 2, виключається.

Відмічене вище можна показати схемою, наведеною на рис. 4.

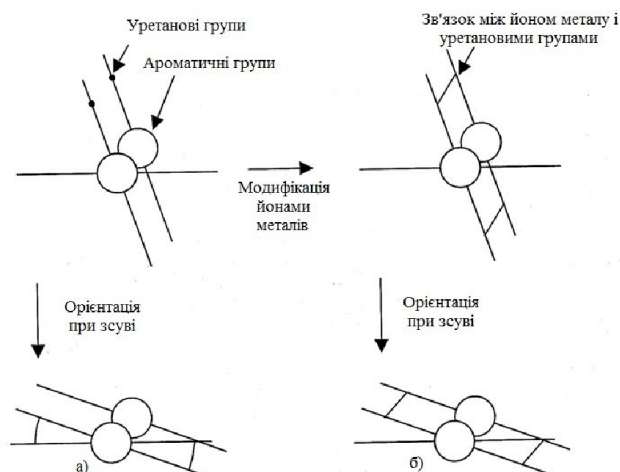


Рисунок 4. Схема зміни зв'язків між макромолекулами полімеру під впливом напруги зсуву в гелі:

а – до його модифікації;
б – після модифікації йонами металу

Внаслідок такої модифікації загустки сіллю металу виключено явище зсувного загущення загустки і фарби для друкування на її основі, а також такий вид браку друкування тканин як «непродруковування», що викликається підвищенням в'язкості системи для друкування.

1. Антоненко Т. А. Лапрол ДЗ – олигомерный загуститель для водных систем // Информационный листок № 116. – Серия Р.61.65.09. – Владимир: ЦНТИ, 1993.
2. Міщенко Г. В. Гелі на основі поліуретанів як загустники пігментних друкових складів / Г. В. Міщенко, В. В. Назарова, Д. С. Качук // Тези доповідей XIII Української конференції з високомолекулярних сполук. – Київ, 2013. – С. 492-494.
3. Сухорукова С. А., Левченко Н. И., Греков А. П., Храновский В. А. Синтез и исследование анионоактивных полиуретанов // Высокомолекулярные соединения. – Сер. А. – 1984. – Т. 26. – № 5. – С. 932-938.
4. Липатов Ю. С., Керча Ю. Ю., Сергеева Л. М. Структура и свойства полиуретанов. – Київ: Наукова думка, 1970. – 280 с.

ПОВЕРХНОСТНАЯ МОДИФИКАЦИЯ ВОЛОКНООБРАЗУЮЩИХ ПОЛИМЕРОВ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИМИ ОЛИГОМЕРАМИ В ПРИСУТСТВИИ СОЛЕЙ d-МЕТАЛЛОВ

А.В. Мищенко¹, Д.С. Качук¹, В.В. Назарова²

¹Херсонский национальный технический университет
73008, г. Херсон, Бериславское шоссе, 24

²Херсонская государственная морская академия
73000, г. Херсон, проспект Ушакова, 20

Рассмотрены физико-химические особенности формирования низкоэнергетических поверхностей волокон при обработке текстильных материалов составами на основе кремнийорганических олигомеров, в том числе содержащими добавки соли d-металла. Показано, что в присутствии солей d-металлов может быть сформирована более низкоэнергетическая поверхность, что позволяет повысить эффект водоотталкивания тканей, обработанных кремнийорганическими гидрофобизаторами.

В качестве препаратов для гидрофобной модификации поверхностей текстильных материалов (ТМ) широкое практическое применение получили полимеры-гидрофобизаторы. Полимерные препараты, применяемые в процессе заключительной отделки тканей, способны формировать на поверхности волокон ТМ пленки, свойства которых зависят от поверхностных свойств полимера-пленкообразователя. При этом поверхность волокон приобретает свойства, характерные для полимера, использованного для отделки текстильного материала. Для того, чтобы полимерные пленки эффективно выполняли водоотталкивающую функцию, они должны соответствовать основному требованию – иметь относительно низкую критическую поверхностную энергию (КПЭ). Такие пленки формируют кремнийорганические олигомеры (КОО) и фторорганические соединения.

В работе показано, что в присутствии солей d-металлов может быть сформирована из КОО полимерная пленка со значениями КПЭ, которые являются более низкими чем те, которые характерны для полимера-гидрофобизатора. Соответственно этому и эффект водоотталкивания может быть получен более высокий, чем это принято считать на основании свойств кремнийорганических олигомеров и опыта их использования.

Для обработки поверхности ТМ использованы КОО, эмульсии которых наиболее широко применяются для модификации свойств волокон в процессе сообщения тканям водоотталкивания. Эмульсии готовили из кремнийорганических жидкостей, в частности из олигометилгидридсилоксановой жидкости 136-157 М производства ООО «Кремнийполимер».

При этом готовили пропиточные ванны, содержащие разные количества 50 %-ной водной кремнийорганической эмульсии: от 15 мл/л до 50 мл/л.

Образцы хлопчатобумажной ткани, подготовленной по типовой технологии [1],

пропитывали растворами кремнийорганической эмульсии, отжимали до привеса 80 %, после чего сушили.

На высушенных образцах ткани после их кондиционирования определяли показатель КПЭ, который оценивали по методике Зисмана [2].

Оценка КПЭ образцов ткани, обработанной КОО в отсутствие соли металла, показала, что этот показатель находится в пределах 20-22 мДж/м², что соответствует значению, характерному для пленок на основе кремнийорганических олигомеров [3].

Ниже, на рис. показано, как изменяется критическая поверхностная энергия волокна, обработанного эмульсией КОО в присутствии соли d-металла (цинк ацетата).

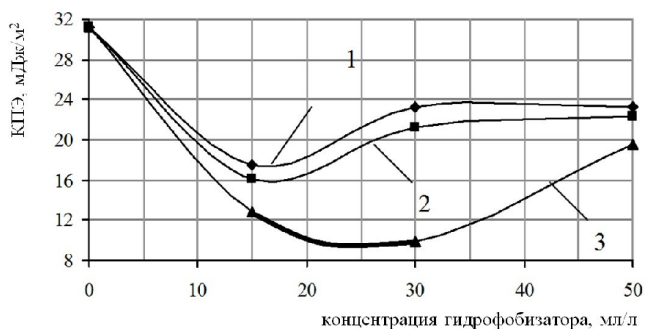


Рисунок. Влияние добавок соли d-металла на КПЭ хлопчатобумажной ткани при обработке олигометилгидридсилоксаном в присутствии соли d-металла при ее разных концентрациях:

1 – 7 мл/л; 2 – 10 мл/л; 3 – 15 мл/л

Из рис. видно, что добавки в пропиточную ванну с КОО соли металла позволяют снизить КПЭ до уровня показателей, которые не достигаются обработкой только КОО. Как отмечено выше критическая поверхностная энергия ткани, обработанной кремнийорганическим олигомером в отсутствие соли, составляет 20-22 мДж/м². При обработке ткани раствором, содержащим только цинк ацетат, удается получить более низкое значение КПЭ. Однако

получаемый при этом эффект гидрофобизации недостаточно устойчив. При совместном присутствии в пропиточной ванне КОО и цинк ацетата достигается снижение КПЭ и одновременно повышается устойчивость эффекта водоотталкивания.

Очевидно, что при совместном присутствии обоих компонентов создаются условия для реализации двух типов связей, к которым способны соли d-металлов: химических и координационных, характерных для комплексных соединений. По-видимому, увеличение числа внутренних связей, реализующихся в комплексе «полимер – металл – полимер», обеспечивает компенсацию избытка поверхностной энергии как полимера волокна, так и полимера-гидрофобизатора.

Вследствие этого поверхностная энергия обработанной ткани снижается, а эффект гидрофобизации повышается.

После введения в пропиточный состав соли d-металла прочность фиксации полимера на волокне существенно возрастает и обеспечивается не только увеличение гидрофобности волокна до максимально возможной величины – до 100 у.е., но и значительное повышение устойчивости полученного эффекта к физико-механическим воздействиям в процессе эксплуатации изделия. Высокий гидрофобный эффект формируется в процессе применения раствора с более низкой концентрацией полимера-гидрофобизатора в пропиточной ванне – 15 мл/л, что в 3-4 раза ниже общепринятой при гидрофобизации КОО концентрации.

Более высокий эффект гидрофобности достигается при определенном соотношении количеств гидрофобизатора и соли d-металла. Увеличение количества гидрофобизатора в пропиточной ванне до 30 мл/л при сохранении добавки соли в количестве 7-10 мл/л приводит к снижению эффекта гидрофобизации. При этом поверхностная энергия ткани повышается. При увеличении концентрации КОО до 50 мл/л показатель КПЭ обработанной поверхности увеличивается до значения, соответствующего поверхностной энергии самого кремнийполимера (порядка 21-22 мДж/м²), несмотря на присутствие соли металла. То есть, практика повышения количеств КОО в пропиточной ванне для достижения эффекта водоотталкивания не оправдана.

Таким образом, добавка соли d-металла при гидрофобизации КОО позволяет снизить поверхностную энергию волокна ткани в процессе ее гидрофобизации до значений ниже тех, которые характерны для полимера-гидрофобизатора. При этом значительно уменьшается расход полимера-гидрофобизатора по сравнению с типовой технологией и увеличиваются гидрофобный эффект, а также его устойчивость.

1. Кричевский Г. Е. Химическая технология текстильных материалов / Кричевский Г. Е., Корчагин М. В., Сенахов А. В. – М.: Легпромбытиздат, 1985. – 512 с.
2. Zisman W. A. Relation of the equilibrium contact angle to liquid and solid constitutions / W. A. Zisman // Adv. Chem. Ser. – 1964. – No. 1. – pp. 1 – 17.
3. Энциклопедия полимеров. – М.: Советская Энциклопедия, 1974. – Т. 3. – 604 с.

СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ СТРУКТУРИ β -ЦИКЛОДЕКСТРИНВІСНОГО ПСЕВДОРОТАКСАНУ

Л.А. Орел, С.І. Сінельников, Л.В. Кобріна, В.І. Штомпель, С.В. Рябов

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
Харківське шосе, 48, 02160, Київ, Україна
orel-ludmila@mail.ru

В останні роки сформувався та інтенсивно розвивається новий науковий напрям – супрамолекулярна хімія. Дослідження у цьому напрямі дали можливість отримати сполуки з новою незвичною структурою та цікавими властивостями – поліротаксани, катенани, дендримери та ін.

Ротаксани – це комплекси, що складаються з циклічних молекул (Ц), нанизаних на лінійні молекули (Л). Їх характерною рисою є відсутність ковалентного зв'язування між компонентами Ц і Л. Для запобігання дисоціації комплексу на складові частини використовують блокатори (Б) – об'ємні молекули, ковалентно приєднані до кінців лінійних молекул. Аналогічні структури, в яких молекули Б відсутні, називаються псевдоротаксанами.

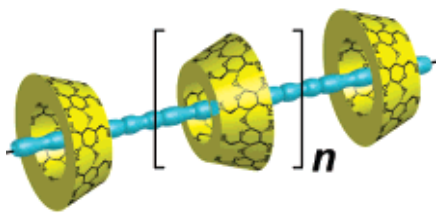


Рисунок 1. Схематичне зображення β -ЦД-псевдоротаксану

β -циклодекстрин(ЦД)-псевдоротаксани (ПР) є перспективними матеріалами для використання в якості регульованих молекулярних перемикачів, іон-селективних сенсорів і мембран, а також носіїв лікарських препаратів.

В нашій роботі було отримано ПР на основі β -циклодекстрину (β -ЦД) у якому як молекулу-«гостя» використано поліоксипропілендіметакрилат (ПОПДМ) (мольне співвідношення β -ЦД до ПОПДМ = 3:1) та досліджено його структуру, зокрема, рентгеноструктурним аналізом.

При порівнянні рентгенівських дифрактограм ПР, синтезованого на основі β -ЦД і ПОПДМ, з механічною сумішшю β -ЦД і ПОПДМ, взятих в такому ж, як і в ПР, мольному співвідношенні (рис. 2), встановлено, що частково кристалічна структура ПР зовсім інша, ніж частково кристалічна структура механічної суміші β -ЦД і ПОПДМ. На це вказує прояв лише кількох синглетних і мультиплетних дифракційних максимумів на рентгенівській дифрактограмі ПР у порівнянні з β -ЦД та сумішшю.

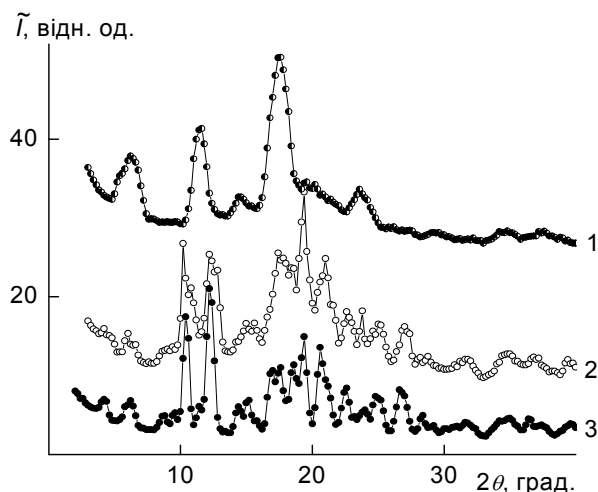


Рисунок 2. Ширококутові рентгенівські дифрактограми: ПР (1), механічної суміші β -ЦД з ПОПДМ (2) та β -ЦД (3)

Змінюється і відносний рівень кристалічності. Так, якщо відносний рівень кристалічності механічної суміші β -ЦД і ПОПДМ, як і вихідного β -ЦД, становить близько 85%, то для ПР він дорівнює приблизно 55%.

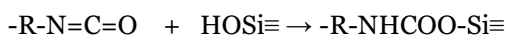
УРЕТАН-СИЛІКАТНІ КОМПОЗИТИ

Т.Л. Малишева, О.В. Гресь

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
Харківське шосе, 48, 02160, Київ, Україна
h_gres@mail.ru

Серед гібридних систем важливу роль відіграють органо-неорганічні композити (ОНК) на основі ізоціанатвмісних сполук і силікату натрію (СН), які отримують сумісною поліконденсацією органічної та неорганічної складових. При формуванні композитів з використанням макродіізоціанату (МДІ) і СН утворюється структура, яка представляє собою органічну полімерну матрицю з наночастинками неорганічної складової. Модифікування МДІ дозволяє в широких межах регулювати структуру органічної фази та властивості ОНК. Реакційна здатність і концентрація ізоціанатних груп в органічній складовій суттєво впливає на механічні та сорбційні властивості ОНК. Отримані уретан-силікатні композити по міцності та водостійкості перевищують відомі ОНК.

Окреме місце серед відомих гібридних систем посідають органо-неорганічні композити (ОНК) на основі ізоціанатвмісних сполук і силікату натрію (СН), які отримують сумісною поліконденсацією органічної та неорганічної складових. При формуванні композитів з використанням макродіізоціанату (МДІ) і СН утворюється структура, яка представляє собою органічну полімерну матрицю з включенням нанорозмірних частинок неорганічної складової полікремнієвої кислоти. Композити, які отримують з використанням низькомолекулярного поліізоціанату (ПІЦ) і СН, характеризуються жорсткістю, низькою міцністю і сорбційною ємністю та високою стійкістю до агресивних середовищ і радіації [1]. Модифікування МДІ ПІЦ дозволяє в широких межах регулювати структуру органічної фази та властивості ОНК. Утворення уретан-силікатного шару підтверджується методами ІЧ-спектроскопії [1] і динамічного механічного аналізу [2]. Реакція протікає за схемою:



Реакційна здатність і концентрація ізоціанатних груп в органічній складовій суттєво впливає на міжфазні взаємодії. При збільшенні концентрації реакціоноздатних ізоціанатних груп 2,4-толуїлендіізоціанату (2,4-ТДІ) в МДІ посилюються ковалентні взаємодії на межі поділу фаз з утворенням гідрофобного уретан-силікатного шару, що приводить до зменшення водопоглинання і поліпшення механічних властивостей ОНК, отриманих на основі як не модифікованого, так і модифікованого поліакриловою кислотою силікату натрію [1].

Метою даної роботи є дослідження впливу концентрації ізоціанатних груп 2,4-толуїлендіізоціанату та 4,4-дифенілметандіізоціанату (ДФМДІ) в органічній складовій на механічні та адсорбційні властивості ОНК.

Як органічну складову в ОНК використовували суміші МДІ з ПІЦ марки Д (склад: 48 % мас. 4,4-дифенілметандіізоціанату, 52 % - поліізоціанатів з ММ 1070-1100, густина - 1,2405 г/см³, масова частка ізоціанатних груп - 29 %). Для синтезу МДІ з концентрацією ізоціанатних груп від 3,6 до 11,7 % використовували поліоксипропіленгліколь (ОПГ) молекулярної маси 1000, 2000 і суміш 2,4 і 2,6 ізомерів толуїлендіізоціанату у співвідношенні 65:35 (ТДІ-65) і 80:20 (ТДІ-80). МДІ-1 синтезували на основі ОПГ-1000 і ТДІ-65 з концентрацією NCO-груп 6,6 % (МДІ-1-6,6), 8,0 % (МДІ-1-8), 9,0 % (МДІ-1-9), 10,6 % (МДІ-1-10,6); МДІ-2 – на основі ОПГ-1000 і ТДІ-80 з концентрацією NCO-груп 6,2 % (МДІ-2-6,2), 8,5 % (МДІ-2-8,5), 10,6 % (МДІ-2-10,6), 11,7 % (МДІ-2-11,7); МДІ-3 – на основі ОПГ-2000 і ТДІ-80 з концентрацією NCO-груп 3,6 % (МДІ-3-3,6), 6,3 % (МДІ-3-6,3), 9,0 % (МДІ-3-9).

Як неорганічну складову для приготування ОНК використовували силікат натрію загального складу $nSiO_2 \cdot mNa_2O \cdot wH_2O$ з силікатним модулем $m=2,95$ та вмістом води 60 ± 3 мас. %. З реакційної суміші зі вмістом 40 % (ваг.) СН отримували плівкові зразки ОНК товщиною 400 мкм і 15-20 мкм.

Раніше було встановлено, що в системі 2,4ТДІ і СН за відсутності каталізатора, протікають реакції сечовиноутворення та циклотримеризації і концентрація ізоціануратних груп в ІЧ-спектрі продукту реакції залежить від вмісту ізоціанатних груп і при концентрації NCO-груп 0,72 % на 1 г СН співвідношення сечовинних і ізоціануратних груп складає 96 % і 4 %, відповідно [3], а в системі на основі ПІЦ і СН – 98 % і 2 % [4]. Оскільки вміст NCO-груп у досліджуваних системах значно нижче (0,09 – 0,15 % на 1 г СН), можна припустити, що при надлишку ТДІ в МДІ реакція циклотримеризації протікає у незначній мірі; в органічній фазі суміші МДІ з ПІЦ (функціональність ПІЦ 2,3) буде утворюватися сітчастий полімер, розгалужена поліуретансечовина, ді-N-заміщена сечовина, полісечовина [1].

Концентрація гель-фракції в органічній складовій (ОФ), отриманої з використанням 25 в.ч ППЦ на 100 в.ч. МДІ-1-6,6 ППЦ через 2 місяці після його формування, досягає 73 %. На рис.1 наведені ІЧ-спектри плівок ОНК через 2 і 18 місяців після синтезу та витримуванні зразків на повітрі за кімнатної температури. Як можна спостерігати, присутність смуг 1640 см^{-1} ($\nu\text{ C=O}$), 3296 см^{-1} (νNH) та 1539 см^{-1} ($\delta\text{ NH}$) і 1464 см^{-1} свідчить про перебіг реакції сечовиноутворення в ОФ, а

наявність смуги 2272 см^{-1} – про певну кількість NCO-груп, що не прореагували, причому їх вміст зростає при збільшенні в складі ОФ ППЦ з 25 до 50 м.ч. на 100 м.ч. МДІ (рис.1а). Їх участь в хімічних взаємодіях в системі, яка знаходиться у твердому агрегатному стані, істотно ускладнена внаслідок зниження молекулярної рухливості. Незначна кількість залишкових реакційноздатних груп спостерігається в спектрах ОНК і через 18 місяців після їх синтезу (рис.1б).

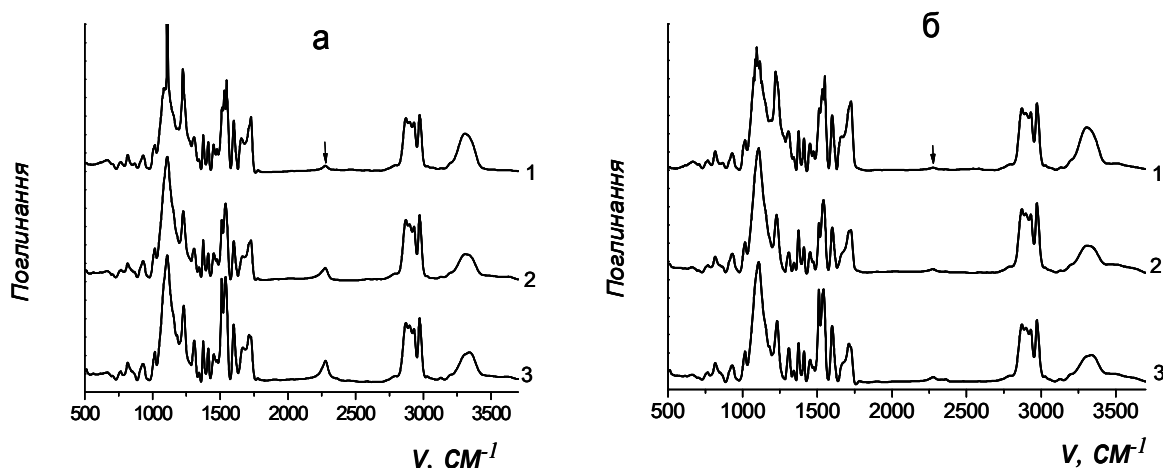


Рисунок 1. ІЧ-спектри ОНК на основі МДІ-2-10,6/25ППЦ (1), МДІ-3-9/25 ППЦ і МДІ-3-3,6/50ППЦ через 2 (а) і 18 (б) місяців після синтезу

Відомо, що сорбційні властивості ОНК залежать від гідрофільності (на поверхні полікремнієвої кислоти розташовані катіони Na^+ та аніони SiO_2^- , OH^- і $\text{OH-Si}\equiv$, які є центрами адсорбції води) і морфологічних особливостей (площі питомої поверхні і пористості) неорганічної складової, яка розташована у полімерній матриці. В роботі [1] також встановлено значний вплив гідрофобного міжфазного уретан-силікатного шару на сорбційні

властивості композитів. Кінетику сорбції води визначали шляхом зважування зразків ОНК через певні проміжки часу, які витримували у водному середовищі за температури $18 \pm 2^\circ\text{C}$ за методикою [1]. Тривалість експозиції зразків 50 діб. Кінетичні криві водопоглинання зразків ОНК в залежності від концентрації ізоціанатних груп в МДІ-1 з вмістом 25 м.ч. ППЦ через місяць після приготування показані на рис. 2а, а МДІ-2 з вмістом 25 і 50 м.ч. ППЦ - на рис. 2б.

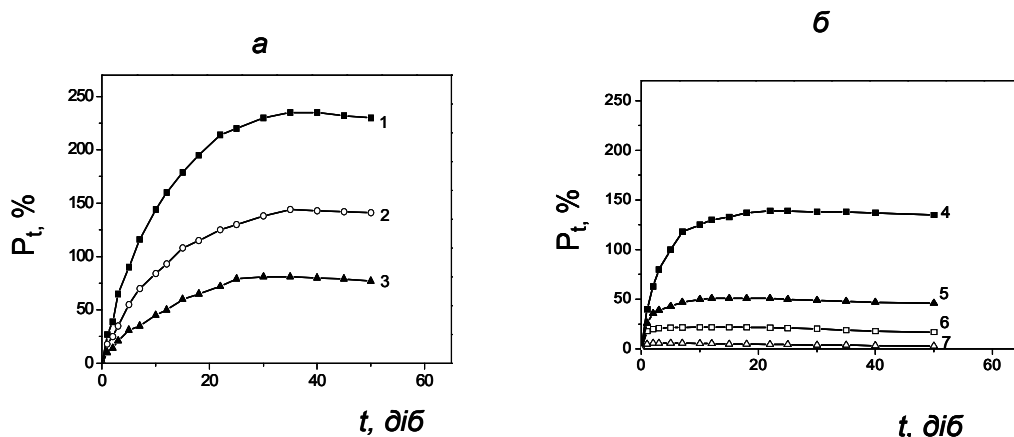


Рисунок 2. Залежність водопоглинання ОНК від хімічної будови ОФ на основі МДІ-1-6,6/25ППЦ (1), МДІ-1-8/25ППЦ (2), МДІ-1-10,6/25ППЦ (3), МДІ-2-6,2/25ППЦ (4), МДІ-2-6,2/50ППЦ (5), МДІ-2-8,5/25ППЦ (6), МДІ-2-10,6/25ППЦ (7)

Загальною тенденцією ізоTERM сорбції композитів є швидке водопоглинання (P_t) на першому етапі, досягнення насиченого стану і потім поступове зниження P_t . Максимальні

значення водопоглинання (P_{max}) та тривалість досягнення насиченого стану значно залежать від концентрації і реакційної здатності NCO-груп ТДІ та ДФМДІ в ОФ. Як можна побачити, при

підвищенні вмісту ізоціанатних груп ТДІ-65 в МДІ-1 з 6,6 до 10,6 % в реакційній суміші з вмістом 25 м.ч. ПЦ максимальне значення водопоглинання ОНК знижується на 65 %, а при використанні ТДІ-80 в МДІ-2 – на 84 %. Також зауважимо, що при збільшенні в ОФ (МДІ-2-6,2/25ПЦ і МДІ-2-6,2/50ПЦ) вмісту NCO-груп ДФМДІ з

7,25% до 14,5 % $P_{\max}$ композитів знижується на 63 %. В композитах, отриманих на основі МДІ-3 з вмістом 25 ПЦ, зростання концентрації NCO-груп ТДІ-80 з 3,6 до 9,0 % також приводить до зниження $P_{\max}$ з 345 до 126 %, а при збільшенні вмісту ПЦ до 50 м.ч. максимальна сорбційна ємність зменшується з 92 до 10 % (рис.3а).

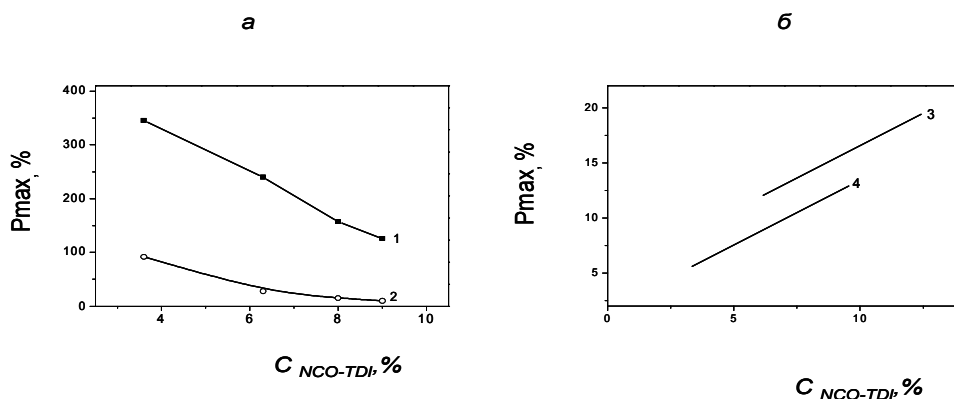


Рисунок 3. Залежність $P_{\max}$ (а) і міцності на розрив (б) ОНК від вмісту ізоціанатних груп ТДІ в МДІ, отриманих на основі ОФ: МДІ-3/25ПЦ (1), МДІ-3/50ПЦ (2), МДІ-1/25ПЦ (3), МДІ-3/25ПЦ (4)

Отже, концентрація і реакційна здатність ізоціанатних груп в ОФ суттєво впливає на сорбційні властивості ОНК і підвищення NCO-груп 2,4-ТДІ у порівнянні з 2,6-ТДІ і ДФМДІ в реакційній суміші сприяє більшому зниженню водопоглинання композитів, що підтверджує їх більшу реакційну здатність в міжфазних взаємодіях з утворенням гідрофобного уретан-силікатного шару.

Дослідження механічних властивостей ОНК в залежності від хімічної будови ОФ, показало, що по мірі збільшення ізоціанатних груп ТДІ-65 в МДІ-1 і ТДІ-80 в МДІ-3 ОФ з вмістом 25 м.ч. ПЦ (рис.3б) зростає міцність на розрив (σ) композитів, причому більшими показниками σ характеризуються ОНК, одержаних з використанням для синтезу МДІ олігоетеру з меншою молекулярною масою.

Закономірно, що при зростанні вмісту ПЦ в ОФ і використанні для синтезу МДІ ТДІ-65 отримані ОНК, які характеризуються найбільш високими показниками міцності.

Таким чином, проведені дослідження показали, що реакційна здатність і концентрація ізоціанатних груп в органічній складовій суттєво впливає на механічні та сорбційні властивості ОНК. Отримані уретан-силікатні композити по міцності та водостійкості перевищують відомі ОНК.

1. Малишева Т.Л., Толстов О.Л. Особливості впливу хімічної будови органічної складової на міжфазні взаємодії і властивості орґано-неорґанічних композитів на основі силікату натрію / Вопросы химии и химической технологи.- 2015.- №1.- С.62-67.
3. Особливості формування та властивості орґано-неорґанічних систем на основі силікату натрію / О.О. Бровко, Л.А. Горбач, О.Д. Луцик та інш./ Полімерний журнал. - 2013.- Т.35, №4.- С.375 - 383.
4. Изучение взаимодействий в системе 2,4 толуилендиизоцианат-жидкое стекло методом ИК-спектроскопии / Р.А. Веселовский, С.С. Ищенко, Т.И. Новикова и др. / Композиционные полимерные материалы. - 1987. - Т. 33. - С.56- 59.
5. Веселовский Р.А., Ищенко С.С., Новикова Т.И. Формирование орґано- минеральной композиции на основе полиизоцианата и жидкого стекла // Український хімічний журнал. - 1988. - Т. 54, №3. - С. 315 - 319.

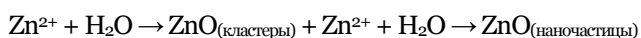
КОМПОЗИТЫ ПОЛИВИНИЛБУТИРАЛЬ/ZnO, ПОЛУЧЕННЫЕ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ

Е.В. Гресь, А.Л. Толстов

Институт химии высокомолекулярных сполук НАН Украины
Харьковское шоссе, 48, 02160, Киев, Украина
h_gres@mail.ru

Золь-гель методом получены ZnO-содержащие полимерные нанокомпозиты с улучшенными оптическими свойствами. Метод позволяет получать оптически прозрачные полимерные системы, в которых наночастицы ZnO равномерно распределены в матрице поливинилбутираля (ПВБ). При концентрации наночастиц ZnO 1 мас% и толщине слоя композита <100 мкм прозрачность композитов в видимой области спектра составляет более 95%. Увеличение содержания ZnO не способствует дальнейшему росту УФ-абсорбционной активности композиционных систем, что вероятно связано с агрегацией частиц активного нанонаполнителя.

Среди многочисленных оксидов металлов значительное внимание уделяется оксиду цинка и полимерным композиционным материалам на его основе. Совокупность указанных характеристик позволяет использовать ZnO и ZnO-содержащие материалы при изготовлении солнечных батарей, сенсоров, пьезоэлектрических устройств, электроакустических преобразователей, светоизлучающих устройств и светочувствительных детекторов, УФ-экранирующих композиций, фотокатализаторов, мембран, бактерицидных и фунгицидных добавок [1]. Углубленное исследование ZnO-содержащих полимерных композитов материалы в существенной мере обусловлено их улучшенными оптическими, в частности люминесцентными и УФ-абсорбционными, свойствами. Использование золь-гель метода, вследствие своей простоты, является очень перспективным при синтезе многофункциональных полимерных композитов, содержащих ZnO. На основе анализа существующих методов золь-гель синтеза наночастиц ZnO был разработан новый метод, позволяющий синтезировать достаточно стабильные дисперсии ZnO для их последующего использования при получении полимерных композитов. Согласно известным данным, синтез наночастиц ZnO в спиртовых средах реализуется как традиционный гидролиз под действием H_2O [2], причем спирты в большинстве случаев выполняют стабилизирующую функцию, подавляя процессы агрегации образующихся кластеров и первичных наночастиц ZnO. В общем виде схему золь-гель синтеза ZnO можно представить следующим образом:



Поливинилбутираль, использованный в качестве полимерной матрицы, как известно из литературы, представляет собой тройной сополимер винилбутираля, винилового спирта и

винилацетата, с приблизительным соотношением мономерных фрагментов 78-80, 18-19 и <2 % [3].

Идентификация полосы валентных колебаний связи Zn-O ($\nu \approx 480 \text{ см}^{-1}$) в спектрах полученных нанокомпозитов затруднена вследствие невысокой концентрации неорганической составляющей в полученных образцах. Кроме того, отмечается появление на спектрах нанокомпозитов полос при $\nu = 1596 \text{ см}^{-1}$ и появление плеча в низкочастотной части полосы с $\nu = 1409 \text{ см}^{-1}$, что связано с образованием в системе CH_3COO^- -анионов как результат частичного гидролиза винилацетатных групп в структуре ПВБ матрицы. На рис. 1 приведены спектры поглощения образцов ПВБ и нанокомпозитов на его основе.

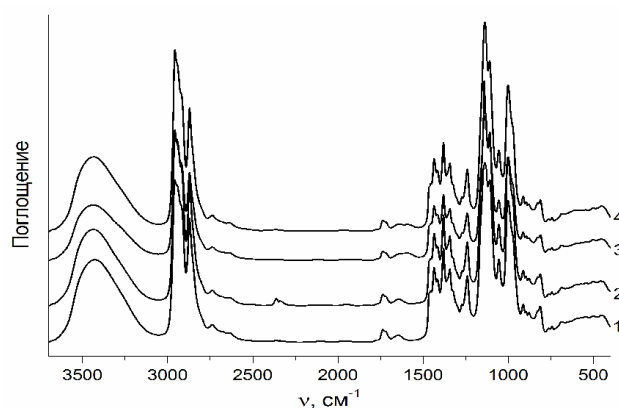


Рисунок 1. ИК спектры поглощения образцов ПВБ (1) и нанокомпозитов на его основе с содержанием ZnO (масс.%): 0,5 (2), 1 (3) и 4 (4)

Исследование фазовой структуры образцов композитов на примере системы с промежуточной концентрацией ZnO (ПВБ-ZnO^{1,0}) проведено с использованием рентгенофазового анализа. Полученная композиционная система характеризуется смешанной фазовой структурой с широким аморфным «галом» в диапазоне углов $2\theta = 13-28^\circ$ и малоинтенсивными рефлексами кристаллической фазы в диапазоне углов

$2\Theta = 30-40^\circ$. Рефлекс с угловым положением $2\Theta = 24,7^\circ$ связан с присутствием в составе композита нитрата цинка, не подвергнутого гидролизу в процессе получения золя оксида цинка, тогда как второй сигнал при $2\Theta = 26,4^\circ$, по-видимому, обусловлен наличием в полимерном композите комплекса Zn^{2+} -ТЭОЛА. С целью исследования микрогетерогенности композита ПВБ- $ZnO^{1,0}$ был проведен рентгенофазовый анализ в малых углах (рис. 2).

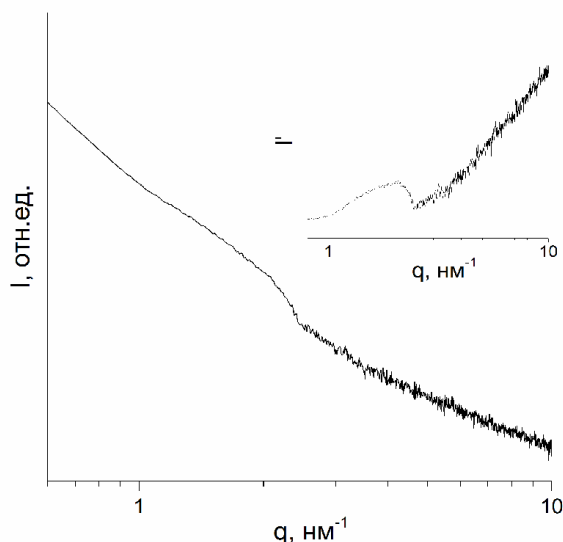


Рисунок 2. Дифрактограмма малоуглового рассеяния рентгеновских лучей в логарифмических координатах для композита ПВБ- $ZnO^{1,0}$. Во вставке – дифрактограмма полученная по методу Порода

Применение метода Гюнье позволяет рассчитать среднеквадратичный радиус областей гетерогенности (радиус гирации, R_g) в структуре нанокompозита ПВБ- $ZnO^{1,0}$, применяя сферическую модель формы частиц ZnO . Рассчитанная из данных малоугловой рентгенографии величина R_g составляет $\sim 1,2$ нм, используя которую был рассчитан средний размер наночастиц ZnO , равный $\sim 3,1$ нм. Используя метод Порода, также был вычислен средний размер наночастиц ZnO , который составляет 3,06 нм, что полностью подтверждает ранее полученные данные. При анализе логарифмической зависимости $I(q)$ от q можно оценить среднее расстояние между частицами дисперсной фазы. Проведенные расчеты

показали, что расстояние между наночастицами ZnO в матрице ПВБ составляет 52 нм.

Результаты исследования абсорбционной активности по отношению к УФ излучению (спектральный диапазон УФ-А, 320-390 нм) полимерных композитов, содержащих ZnO , приведены в табл. Необходимо отметить, что оптическая прозрачность композитов в видимой области спектра составляет 95-97 %. Полученные данные свидетельствуют о том, что исходный ПВБ в незначительной мере проявляет УФ-абсорбционную активность (поглощение до 5 %), что, видимо, связано с рассеянием излучения вследствие неровностей поверхности пленочных композитов, образующихся в процессе их формирования.

Таблица
Абсорбция УФ излучения пленками композитов ПВБ- ZnO

Образец	I , мВт/см ²	ΔI , мВт/см ²	Поглощение, %
ПВБ	0,550	0,028	4,8
ПВБ- $ZnO^{0,5}$	0,487	0,091	15,7
ПВБ- $ZnO^{1,0}$	0,302	0,276	47,8
ПВБ- $ZnO^{4,0}$	0,261	0,317	54,8

Таким образом, полученные полимерные нанокompозиты представляют собой наночастицы ZnO , размером около 3 нм, диспергированные в полимерной матрице. Использование упрощенного метода золь-гель синтеза наночастиц ZnO в спиртовой среде с последующим их введением в полимерную матрицу позволяет получать полимерные композиты, характеризующиеся оптической прозрачностью в видимой области спектра и высокой абсорбционной активностью по отношению к УФ излучению.

1. Madelung O. Semiconductors: Data Handbook. – 2004. – 691 p.
2. Tolstov A.L., Gres O.V. Polymeric systems containing nano- and microstructured zinc oxide // Theoret. Experim. Chem. – 2013. V. 48, №6. – P. 353-366.
3. Abramova V., Sinitskii A. Large-scale ZnO inverse opal films fabricated by a sol-gel Technique // Superlattices and Microstructures. – 2009. V. 45. – P. 624-629.

ВОДНИЙ БАЛАНС У ГІДРОГЕЛЯХ НА ОСНОВІ ПОЛІВІНІЛОВОГО СПИРТУ ТА БІОЛОГІЧНО АКТИВНИХ НАПОВНЮВАЧІВ

О.М. Барабаш, В.В. Корсканов, А.Г. Мисюра

Інститут прикладних проблем фізики і біофізики НАН України
Степанченка 3, Київ-03680, Україна
sashab@bigmir.net, korskanov_v@ukr.net, biophys@ukr.net

Досліджено вплив на гідрофільні та масотранспортні властивості полімерів на основі полівінілового спирту, іммобілізованих у ньому речовин різної біологічної активності, їх участь у транспорті потоками вільної та зв'язаної води в процесах циклічної дії холодом і теплом з утворенням гідрогелів певного призначення. Виявлено, що лише незначна частина наявної у гідрогелі води є вільною від впливу полімерної матриці та здатна до кристалізації. Встановлено, що саме незв'язана вода забезпечує водний баланс у гідрогелях.

Гідрогелями називають тривимірну мережу полімерів, виготовлених з натуральних або синтетичних матеріалів, що мають високий ступінь гнучкості у зв'язку з великим вмістом води. У фізіологічних умовах вони здатні утримувати велику кількість води або біологічних рідин і характеризуються м'якою та гнучкою консистенцією, подібною до живих тканин, що робить їх ідеальними речовинами для різних застосувань [1].

Характерною особливістю гідрофільних полімерів є наявність в їх хімічній структурі гідроксильних груп (O-H), які здатні утворювати з молекулами води водневі зв'язки (H-O-H) [2]. Саме наявність таких зв'язків забезпечує утримання води в структурі гідрогелів на основі гідрофільних полімерів та пригнічувати її здатність до кристалізації при охолодженні. При надлишку вологи відбувається насичення водневих зв'язків і частина води залишається у вільному стані. Таким чином, у гідрогелях частина вологи знаходиться у «зв'язаному» стані, а інша – у «вільному», яка здатна до кристалізації та може локалізуватись у порожнинах, порах чи структурних дефектах зразків [3]. Саме ця «вільна» вода забезпечує водний баланс у гідрогелях, зокрема, обумовлює ефективність гідрогелів як зволожуючих пов'язок.

Полімерні ланцюги гідрофільних полімерів у воді з'єднані один з одним поперечними зв'язками, природа яких різна. Із-за наявності цих зв'язків такі полімери не розчиняються повністю, тому що розчинення зупиняється на стадії набрякання, в результаті якого утворюються полімерні гелі [1]. Полімерні гелі (ПГ) – це системи, що складаються із зшитого полімеру, розчинника і, в загальному випадку, розчинених низькомолекулярних сполук. Вода в таких системах знаходиться в двох різних станах: частина води має властивості чистої води, таку воду називають «вільною». Властивості іншої частини води різко відрізняються від властивостей «вільної»; вона отримала назву «зв'язаної».

У цій роботі повідомляється про отримані результати дослідження гідрофільних та масотранспортних властивостей полімерів на основі полівінілового спирту, іммобілізованих у ньому речовин різної біологічної активності, їх участь у транспорті потоками вільної та зв'язаної води в процесах циклічної дії холодом і теплом з утворенням гідрогелів певного призначення.

Об'єктами дослідження слугували гідрогелі на основі чистого ПВС та ПВС з біологічно-активними наповнювачами наступного складу (табл. 1):

Таблиця 1

Склад досліджених гідрогелів

№	Компонент							
	ПВС	Хітозан	Хлоргексидин	Діоксизоль	Лідокаїн	Гліцерин	Екстракт алое	Амінокапронова кислота
1	+	+						+
2	+	+	+		+			
3	+	+	+	+				
4	+	+				+		
5	+	+		+			+	

Гідрогелі готували шляхом розчинення порошку ПВС у розрахованій кількості дистильованої води (ГОСТ 6709-72), додаючи до розчину ПВС певну кількість підготовлених розчинів біологічно активних речовин згідно з

розробленою нами та патентованою технологією та рецептурою [4]. Формування зразків гідрогелів проводили методом циклічного заморожування/розморожування ("cyclic freezing/thawing method") [5].

Процеси десорбції води в гідрогелях вивчали методом ізотермічної гравіметрії при температурі 36,6°C (для імітації *in vitro* температури здорового людського тіла).

Теплоти плавлення води в гідрогелях визначали методом диференційної скануючої калориметрії (ДСК) за допомогою калориметричного модуля на діатермічній оболонці при швидкості нагрівання 0,5 градусів на хвилину [6]. Калібрувальним тестом слугувало вимірювання теплоти плавлення дистильованої води $Q_{\text{води}}$ масою $m_{\text{води}}$. Коефіцієнти по тепловим потокам робочої комірки розраховували за формулою:

$$k = (Q_{\text{води}}/m_{\text{води}}) \cdot Q_{\text{табл.}}, \quad (1)$$

де: $Q_{\text{табл.}} = 330$ Дж/г – табличне значення теплоти плавлення дистильованої води [7].

Показником вмісту води у гідрогелі слугувало також мікрокалориметричні вимірювання теплоти плавлення $Q_{\text{гідрогель}}$:

$$m_{\text{води у гідрогелі}} = Q_{\text{гідрогель}}/k. \quad (2)$$

Для оцінки змін загального вмісту води у гідрогелях відслідковувалась кінетика десорбції вологи методом ізотермічної гравіметрії. Після повного висихання зразки зважували та отримували масу сухого залишку $m_{\text{сухого залишку}}$. Вміст води у гідрогелях $m_{\text{води у гідрогелі}}$ розраховували як різницю між поточною масою гідрогеля $m_{\text{гідрогеля}}$ і масою сухого залишку:

$$m_{\text{води у гідрогелі}} = m_{\text{гідрогеля}} - m_{\text{сухого залишку}}. \quad (3)$$

Відносний вміст води у гідрогелях (вологість) оцінювали за рівнянням:

$$\mu = (m_{\text{води у гідрогелі}}/m_{\text{сухого залишку}}) \cdot 100\%. \quad (4)$$

Вміст води відносно маси зразків розраховували як:

$$\xi = (m_{\text{води у гідрогелі}}/m_{\text{гідрогеля}}) \cdot 100\%. \quad (5)$$

Показано, що повне висихання гідрогелів при температурі 36,6°C досягається в більшості випадків за півтори доби (1800 хвилин). При цьому найбільше води міститься у гідрогелі

модельного ПВС. Початковий вміст вологи у гідрогелях з трьома наповнювачами (№2, №5) значно нижчий, ніж з двома (№1, №4).

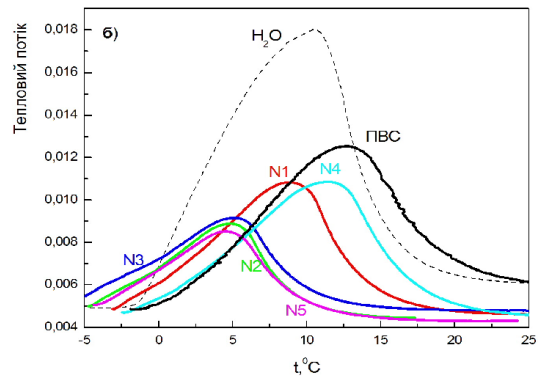
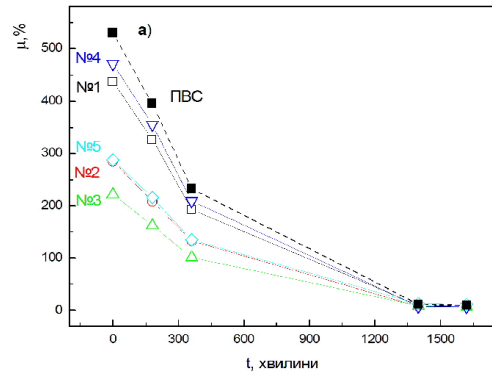


Рисунок. Кінетичні криві десорбції води з гідрогелів (а). Ендотерми плавлення гідрогелів (б).
Склад гідрогелів приведений в табл. 1.

На рис. приведені кінетичні криві десорбції води з гідрогелів та ендотерми плавлення гідрогелів.

Параметри процесів плавлення гідрогелів зведено у таблиці 2.

Таблиця 2

Параметри процесу плавлення гідрогелів

№	Теплота плавлення, Дж	Маса води у гідрогелі, $m_{\text{води гідрогеля}}$, г	Вміст води відносно маси гідрогеля ξ , %	Маса сухого залишку, $m_{\text{с.з.}}$, г	Вміст води відносно сухого залишку μ , %	Відносний вміст вільної води
ПВС	161,4	0,4890	56,1	0,3824	127,7	0,323
1	124,8	0,3782	42,1	0,5194	72,8	0,222
2	68,4	0,2106	23,1	0,6856	30,7	0,147
3	69,9	0,2154	25,4	0,6197	34,8	0,213
4	168,7	0,5136	53,4	0,4554	114,1	0,321
5	70,0	0,2122	21,9	0,7541	28,6	0,132

Результати табл. 2 показують, що вміст води у гідрогелях з іммобілізованими речовинами значно нижчий, ніж у гідрогелях тільки із ПВС. Аналізуючи дані рис. і табл. 2, можна зробити висновок, що вміст «вільної», здатної до кристалізації та підтримки водного балансу води

змінюється симбатно складу гідрогеля. Так, вміст води у зразках №1 та №4 з двома біологічно активними наповнювачами більш ніж удвічі вищий ніж у гідрогелях з трьома наповнювачами (зразки №2, 3, 5). Це значить, що для формування гідрогелів певного медичного призначення

ефективніше використовувати тільки відповідні добавки, а не створювати поліфункціональні гідрогелі з багатьма добавками, але з меншою ефективністю.

У результаті проведених досліджень виявлено наявність певної кількості незв'язаної, здатної до кристалізації води у гідрогелях на основі полівінілового спирту та біологічно активних наповнювачів різної природи та складу. Виявлено, що лише незначна частина наявної у гідрогелях води є вільною від впливу полімерної матриці та здатна до кристалізації. Встановлено, що саме незв'язана вода забезпечує водний баланс у гідрогелях. Отримані результати свідчать, що специфіка взаємодії гідрофільних полімерів з водою пов'язана з великою масою полімерних молекул. Для молекул поліелектролітів характерна наявність просторового електричного заряду, що характеризується високою щільністю уздовж молекули та в її найближчому оточенні. При дисоціації виникає просторове розділення іонів, утворення дифузного шару уздовж полімерного ланцюга. Набряклий в рідинному дисперсійному середовищі полімер (гель) – двофазна система, що складається з двох рідинних фаз: полімера та дисперсійного середовища. Зменшити свою поверхню прагне фаза полімеру, яка у воді мала форму об'ємної полімерної сітки. Під дією сили поверхневого натягу «вільна» вода

витісняється з обсягу гелю, і на його поверхні утворюються опуклі меніски.

Полімери, набряклі у воді, завжди містять «вільну» воду. Крім того, з отриманих даних випливає, що на кількість «вільної» води в полімерах впливають як природа самої полімерної молекули, так і природа та кількість зшивної речовини.

1. *Ullah F., Hafi Othman M.B., Javed F., Ahmad Z. and others* Classification, Processing and Application of Hydrogels: A Review // *Materials Science and Engineering: C.* – 2015. – Vol. 15, No 1. – P. 413-433.
2. *Роуленд С.* Вода в полимерах / Пер. с англ. М: Наука. – 1984. – 560 с.
3. *Ферапонтов Н.Б., Вдовина С.Н., Гагарин А.Н., Струсовская Н.Л., Токмачев М.Г.* Свойства воды в гелях гидрофильных полимеров // *Конденсированные среды и межфазные границы.* – 2011. – Том 13, №2. – С. 208-214.
4. Пат. 70903 Україна, МПК А61L 15/22 (2006.01), А61L 15/28 (2006.01). Гідрогелева композиція на основі кополімерів хітозану, полівінілового спирту та декстрану для лікування ран / Конопля М.М., Мисюра А.Г. – Опубл. 25.06. 2012. – Бюл. №12.
5. *Hong H., Liao H., Chen Sh., Zhang H.* Facile method to prepare self-healable PVA hydrogels with high water stability // *Materials Letters.* – 2014. – Vol. 122. – P. 227-229.
6. *Корсканов В.В., Карпова И.Л., Рухайло Н.В., Лобок С.И., Долгошей В.Б.* Калориметрический модуль для исследования теплофизических свойств композиционных материалов // *Керамика: наука и жизнь.* – 2016. – Т.32, №3. – С. 5-15.
7. *Кэй Д., Лэби Т.* Таблицы физических и химических постоянных. М: –1962. – 248 с.

ПРОТОННА ПРОВІДНІСТЬ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ МЕТАКРИЛОВИХ МОНОМЕРІВ

І.В. Семенюк¹, О.С. Яремкевич², Г.І. Хованець¹, О.Ю. Макідо¹

¹ Відділення фізико-хімії горючих копалин ІФОХВ ім. Л.М. Литвиненка НАН України
Наукова, 3а, 79060, Львів, Україна
igorsem777@gmail.com

² Національний університет "Львівська політехніка"
С. Бандери, 12, 79013, Львів, Україна

Створення нових екологічно чистих джерел енергії є важливою задачею науки і техніки. Одним із інноваційних напрямків в області розвитку альтернативних джерел енергії є розроблення паливних елементів на основі полімерних мембран, що мають протонну провідність. При конструюванні сучасних електрохімічних пристроїв значну роль відіграють матеріали з провідністю за іонами водню. Особливо перспективними можуть бути кополімери на основі метилметакрилату і метакрилової кислоти, що є хімічно- і термо стабільними в широкому температурному інтервалі і володіють протонною провідністю. Метою нашої роботи було дослідження процесів одержання та властивостей полімерних плівок на основі метакрилових кополімерів з різним співвідношенням кислотного і нейтрального мономерів. Відомо, що кислі карбоксильні групи, які містяться в метакрилової кислоті володіють протонною провідністю.

Кополімеризацію проводили в трьохгорлій колбі з механічним перемішуванням, із зворотнім холодильником в гліцериновій бані, що забезпечувала температуру реакційної суміші 65-80 °С. Як розчинник використовували етиловий спирт. Ініціатором реакції кополімеризації застосовували пероксид бензоїлу. Реакцію кополімеризації проводили до досягнення постійного коефіцієнту заломлення суміші.

Як показали дослідження одержаних кополімерів, із збільшенням кількості кислоти у вихідній суміші мономерів збільшується в'язкість розчину кополімерів, що утворюються. Збільшення в'язкості розчину, очевидно, викликається структуруванням системи внаслідок утворення кислотою міжмолекулярних водневих зв'язків. Макромолекули при цьому втрачають рухливість, зменшується швидкість обриву зростаючих ланок і швидкість полімеризації зростає. Склад кополімеру розраховували за вмістом у ньому карбоксильних груп, які визначали титруванням лугом.

Для одержання полімерних плівок використовували 10 % розчини акрилових кополімерів в етиловому спирті.

Дослідження протонної провідності проводили за допомогою вимірювального приладу, зібраного на основі мікросхеми AD593, котрий є інтегральним перетворювачем виміряних параметрів у цифровий код в інтервалі частот 1 кГц – 100 кГц за температури 293 К. Плівки попередньо витримували у воді, після чого з них вирізали невеликий фрагмент, з двох сторін накладали на нього листи графітового паперу, до яких притискали мідні електроди.

Залежність провідності досліджуваних плівок від вмісту метакрилової кислоти представлено в таблиці.

Таблиця

Залежність протонної провідності плівок від вмісту метакрилової кислоти в кополімері

№ п/п	Мономер М1	Мономер М2	Співвідношення в молях		Протонна провідність, СМ/см
			М1	М2	
1	МАК	ММА	0,2	1,0	0,003
2	МАК	ММА	0,5	1,0	0,005
3	МАК	ММА	0,75	1,0	0,008
4	МАК	ММА	1,0	1,0	0,011
5	МАК	ММА	2,0	1,0	0,019
6	МАК	ММА	10,0	1,0	0,028

Таким чином, з одержаних даних можна зробити висновок, що досліджувані системи на основі метакрилової кислоти характеризуються високими значеннями протонної провідності.

Встановлено, що із збільшенням в кополімері вмісту карбоксильних груп за рахунок ланок метакрилової кислоти, зростає протонна провідність одержаних на їхній основі плівок.

ПОЛІМЕР-КРЕМНЕЗЕМНІ КОМПОЗИТИ НА ОСНОВІ СИСТЕМИ МГФ-9 – ТЕОС ТА ЇХ ФІЗИКО-ХІМІЧНІ І МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

Г.І. Хованець, О.Ю. Макідо, І.В. Семенюк, Ю.Г. Медведєвських

Відділення фізико-хімії горючих копалин Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка НАН України
Наукова, 3а, 79060, Львів, Україна
khovanets_galina@ukr.net

Проведено дослідження впливу складу гібридних полімер-кремнеземних композитів на основі системи α,ω -диметакрилоїл(тридециленоксидтерефталат) (МГФ-9) – тетраетоксисилан (ТЕОС) на їх фізико-хімічні та механічні властивості. Визначено, що залежність термостабільності матеріалу від кількості введеного неорганічного наповнювача у матрицю полімеру є нелінійною та характеризується наявністю екстремума. З'ясовано, що максимальну термічну стійкість та покращені термомеханічні властивості має композит МГФ-9:ТЕОС = 90:10 % об.

Одним із перспективних напрямків у сучасному матеріалознавстві є розробка нових композиційних матеріалів на основі органо-неорганічних систем для медицини, оптики, мікроелектроніки тощо [1]. Інтерес до таких гібридних органо-неорганічних композитів, в першу чергу, пов'язаний із можливістю, змінюючи умови проведення синтезу, співвідношення органічної і неорганічної складових системи, "сумувати" властивості окремих компонентів в одержаних композитах для покращення їх експлуатаційних характеристик, а також отримати нові унікальні властивості.

Серед чинників, що впливають на властивості композитів ГОНК велику роль відіграють фізичні фактори, серед яких: міжфазова взаємодія, геометричні обмеження простору полімеризації полімеру, зростання вільного об'єму полімеру при додаванні неорганічного компоненту [2].

Дослідження проводили для зразків системи МГФ-9:ТЕОС зі співвідношенням, відповідно, 80:20; 90:10; 95:5 та 97,5:2,5 (% об.), які одержували спільною полімеризацією сумішей рідких органічного і неорганічного компонентів золь-гель методом. Крім того, для порівняння був досліджений чистий МГФ-9 + IRGACURE 651, 2 % мол. Дані композити були отримані методом фотоініційованої полімеризації. Вміст фотоініціатора у всіх випадках становив 2 % мол. з розрахунку на мономер.

Проведені дослідження кінетики фотоініційованої полімеризації системи олігоефіракрилат – тетраетоксисилан в тонких плівках до глибоких конверсій показали, що існує залежність значень максимальної швидкості полімеризації, конверсії та часу її досягнення від співвідношення МГФ-9 : ТЕОС у композиції. Було визначено, що зі збільшенням вмісту неорганічної компоненти швидкість полімеризації зменшується як за однакового часу попереднього гелеутворення, так і з його збільшенням [3]. Якщо для композицій з малим вмістом ТЕОС (2,5 % та 5 % об.) параметри полімеризації близькі до

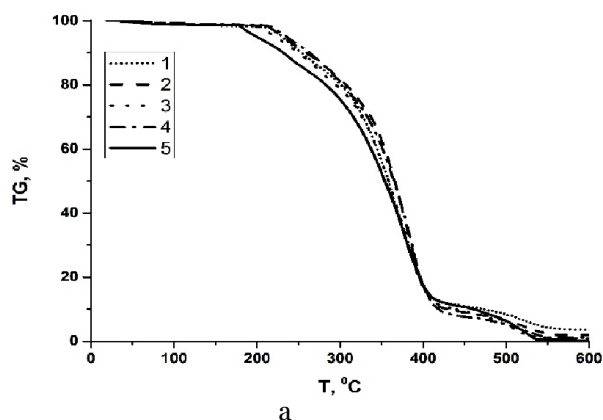
чистого МГФ-9, то збільшення кількості неорганічного компонента (≥ 10 % об.) приводить до різкого зменшення максимальної швидкості полімеризації (в 2-3 рази незалежно від часу попереднього гелеутворення). Така поведінка опосередковано вказує на існування різних механізмів взаємодії компонентів у полімері в залежності від кількісного складу композиту.

Для підтвердження впливу особливостей структурно-молекулярної організації композиту на його термомеханічні властивості було проведено дослідження термічної стійкості композитів системи МГФ-9:ТЕОС. Термічне дослідження проводили на основі комплексного термогравіметричного та диференційного термічного аналізів на дериватографі Q-1500D системи "Паулік – Паулік - Ердей" з реєстрацією аналітичних сигналів за допомогою комп'ютера. Термомеханічний аналіз проводили на приладі для визначення теплостійкості полімерних матеріалів фірми „Heckert” (Medingen, Німеччина) у режимі одновісного стиснення під навантаженням $5,3 \cdot 10^5$ Н/м² і швидкості нагрівання 1,5 °К/хв.

В результаті термолізу досліджуваних композитів отримані термограми, що відображають зміну втрати маси зразка та швидкість її зміни (криві TG та DTG), а крива DTA – зміну різниці температур зразка та інертної речовини і характеризує тип та величину теплового ефекту. На Рис. 1 – 2 наведено порівняння кривих TG, DTG та DTA досліджених зразків.

Як видно з отриманих результатів, процес термічної деструкції для всіх досліджуваних зразків є багаторічним, на що вказує наявність декількох екстремумів на кривих DTG. В температурному інтервалі 20 – 212 °С на кривих DTA спостерігається поява ендотермічного ефекту, який відповідає виділенню летких компонентів композитів та початку їх розм'якшення. В температурному інтервалі 198 – 324 °С спостерігається незначна втрата маси, яка

супроводжується появою чітких екзотермічних ефектів на кривих DTA і відповідає одночасному протіканню спочатку деструктивних, а потім термоокисних процесів в зразках.



Найінтенсивніша втрата маси спостерігається в температурному інтервалі 250 – 380 °С, що відповідає згоранню залишків термоокисної деструкції органічної складової композитів.

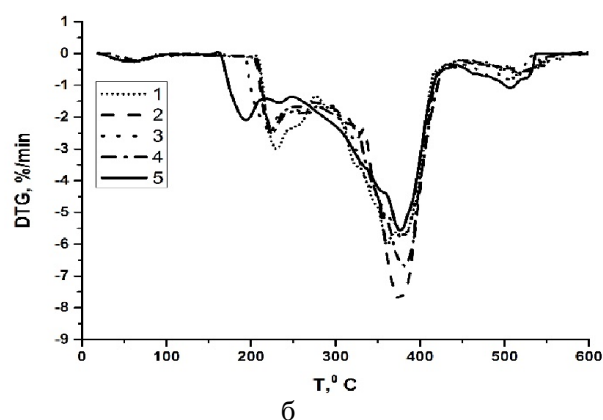


Рисунок 1. TG-криві (а) та DTG-криві (б) термічної деструкції композитів МГФ-9 : ТЕОС за різного вмісту ТЕОС, % об.: 1 – 20; 2 – 10; 3 – 5; 4 – 2,5; 5 – 0

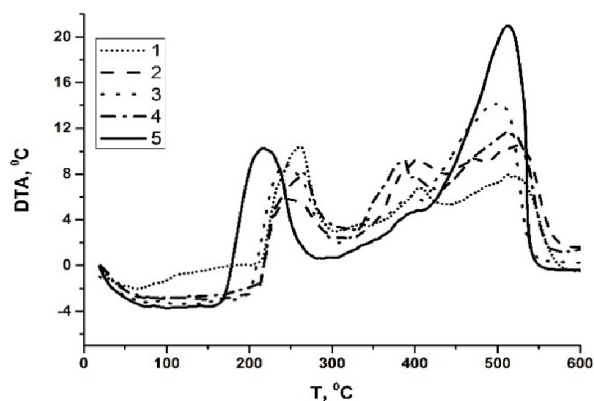


Рисунок 2. DTA-криві термічної деструкції композитів МГФ-9 : ТЕОС за різного вмісту ТЕОС, % об.: 1 – 20; 2 – 10; 3 – 5; 4 – 2,5; 5 – 0

Проведені дослідження показали, що хоча криві термічної деструкції композитів подібні за формою, однак характеризуються певними відмінностями залежно від неорганічної складової в системі МГФ-9:ТЕОС. Присутність в зразках композитів неорганічної складової приводить до зростання їх термічної стійкості. Разом з тим,

залежність термостійкості від вмісту ТЕОС в зразках не носить лінійний характер, що, імовірно, пояснюється структурними особливостями одержаних композитів.

Для визначення структурно-молекулярних параметрів отриманих композитів, а також дослідження їх механічної поведінки в умовах дії одночасно механічних навантажень та температури був проведений термомеханічний аналіз (ТМА) зразків в залежності від складу системи ТЕОС:МГФ-9.

Метод ТМА дає змогу визначити характеристичні температури $T_{скл}$, $T_{вел}$ та $T_{тлт}$ композитів, а також оцінити фізико-механічні та структурно-молекулярні характеристики композитів у вигляді рівноважного модуля високоеластичності E_{∞} (Н/м²), молекулярної маси кінетичного сегмента (відрізок макроланцюга між вузлами структурної сітки) композитів M_c (г/моль) та кількість сегментів (ефективних вузлів зшивання) в одиниці об'єму n_c (моль/м³). Одержані значення характеристичних параметрів досліджених полімер-кремнеземних композитів наведено в Таблиці.

Таблиця

Термомеханічні властивості та структурно-молекулярні параметри композитів, синтезованих на основі системи МГФ-9–ТЕОС

Система МГФ-9 : ТЕОС		$T_{скл}$, °С	$T_{вел}$, °С	$T_{тлт}$, °С	$E_{\infty} \cdot 10^{-8}$, Н/м ²	M_c , г/моль	$n_c \cdot 10^{-3}$, моль/м ³
Зразок	% об.						
1	80:20	45	116	261	4,90	24,34	50,53
2	90:10	60	130	252	6,43	19,06	64,01
3	95:5	61	129	246	0,68	178,33	6,79
4	97,5:2,5	54	145	242	0,48	271,37	4,61
5	Чистий МГФ-9	32	57	264	0,35	289,12	4,25

Як видно з результатів, значення характеристичних температур збільшуються при введенні неорганічної компоненти у систему, але для композитів ця залежність носить нелінійний характер. Така ж картина спостерігається для

структурно-молекулярних характеристик композитів. Так, при високих ступенях наповнення неорганічного компоненту (вміст ТЕОС 20 % об.) в порівнянні із іншими композитами характерне зменшення температур

складання та високоеластичності, а також зменшення значення модуля високоеластичності та збільшення молекулярної маси кінетичного сегменту.

Можна зробити висновок, що на властивості досліджуваних зразків впливає фактор структури утвореного композиту. Наявність карбонільних груп у ланцюгу складного ефіру α, ω -диметакрилоїл(триетиленоксидтерефталат) МГФ-9 приводить до утворення слабких водневих зв'язків між органічним та неорганічним компонентами системи [4]. Тому, в залежності від співвідношення при утворенні композиту, може виникнути структура, в якій органічні молекули будуть включені у неорганічні сітки гелю, що формується, або навпаки, неорганічні молекули чи їх агломерати будуть захоплені в органічні макроструктури [4].

Можна припустити, що при введенні малої кількості ТЕОС (2,5 % об.) у полімерну матрицю утворюється структура, в якій неорганічний компонент вбудовується у полімерну матрицю у вигляді наночастинок. Оскільки вбудова відбувається в першу чергу в мікрообластях з меншою щільністю, це приводить до зменшення дефектності полімерної матриці, впорядкованості дефектних зон та їх ущільнення. Тобто, така кількість неорганічного компонента виявляє армувальний вплив на властивості полімеру і сприяє «ефекту малих добавок» [5, 6], практично не впливаючи на процес полімеризації полімеру.

Збільшення кількості неорганічної складової до 5 % об. приводить до виділення неорганічної компоненти в окрему фазу у вигляді кластерів [7], що веде до утворення перехідної неупорядкованої органо-силікатної структури та зменшення термостійкості композиту. При кількості ТЕОС 10 % об. у структурі відбувається утворення просторово-зшитої сітки неорганічного компоненту, реалізується так звана взаємопроникна структура, що характеризується високим рівнем впорядкованості системи. Ріст регулярності будови ланцюгів кополімерів приводить до посилення взаємодії притягування елементів макромолекулярного клубка, що сприяє зростанню його густини і, як наслідок, визначає зниження інтенсивності процесу термоокисної деструкції [8]. Такий композит характеризується високим значенням модуля високоеластичності, густотою зшивки та підвищеною теплостійкістю в порівнянні із іншими композитами. Для зразків з максимальною кількістю неорганічної фази утворена структура характеризуватиметься

мікророзшаруванням фаз, що і приводить до пониження термостійкості композиту.

Для оцінки деформаційних характеристик композитів системи МГФ-9-ТЕОС було використано параметр так званої поверхневої мікротвердості (конічної точки текучості F_p , Н/м²). Конічну точку текучості визначали на консистометрі Хепплера шляхом вдавлювання у зразок сталюного конуса з кутом вістря 58°08' під різним навантаженням (P , Н) протягом 60 с за кімнатної температури. Конічна точка текучості є мірою мікротвердості просторово-зшитих полімерних матриць і залежить від природи, структури, щільності полімерних ланцюгів.

Аналіз одержаних результатів засвідчує, що значення мікротвердості для чистого МГФ-9 становить $1,44 \cdot 10^8$ Н/м². При незначному вмісті неорганічної компоненти у композиті (2,5 – 5 % об.) мікротвердість зростає до $1,65 \cdot 10^8$ Н/м². Подальше збільшення вмісту ТЕОС знижує величину мікротвердості до $1,33 \cdot 10^8$ Н/м² для композиту з вмістом ТЕОС 20% об. Одержані дані підтверджують вплив так званих «малих добавок» неорганічних компонентів на властивості композитів ГОНК.

Проведені дослідження показали, що введення неорганічного наповнювача ТЕОС у матрицю полімеру МГФ-9 сприяє зростанню міцності та термостабільності матеріалу. При цьому залежність «термовластивості композиту – вміст ТЕОС» характеризується наявністю екстремума, що пов'язано із структурою утвореного композиту. Визначено, що серед зразків ГОНК кращими показниками володіє композит з концентрацією неорганічного компонента МГФ-9:ТЕОС = 90:10 % об., для якого характерне максимальне значення модуля високоеластичності та підвищена теплостійкість серед композитів з концентрацією неорганічного компоненту від 2,5 % об. до 20 % об.

1. Shilova O.A., Shilov V.V.: Nanosystems, Nanomaterials, Nanotechnologies: Collection of Scientific Work. Akademperiodika, Kiev 2003, 1, 9.
2. Hua Z., Shishan W., Jian S.: Chemical Reviews, 2008, 108, 3893.
3. Chaohu L., Juntao W., Zhao J. et al.: European Polymer Journal, 2004, 40, 1807.
4. Хованець Г., Медведєвських Ю., Загордонський В.: Вісник Львів. Ун-ту. Серія Хім., 2015, 56, 371.
5. Помогайло А.: Успехи Химии, 2000, 69, 60.
6. Жильцова С.: Вісник Донец. Ун-ту. Сер. А. Природн. Науки, 2014, 1, 144.
7. Долбин И., Козлов Г., Заиков Г.: Структурная Стабилизация Полимеров: Фрактальные Модели. Академия Естествознания, Москва 2007.
8. Иванчев С., Меш А., Reichelt N. и др.: Высокомол. Соед., 2002, 44, 996.

ОСОБЛИВОСТІ МОДИФІКУВАННЯ ПОЛІЕСТЕРНИХ СМОЛ ПОЛІВІНІЛХЛОРИДОМ В ПРИСУТНОСТІ ДІЕСТЕРФТАЛАТНИХ ПЛАСТИФІКАТОРІВ

Д.С. Катрук, Т.В. Гуменецький, В.Є. Левицький

Національний університет „Львівська політехніка”
м. Львів, вул. Ст. Бандери 12

Виявлено технологічні і фізико-хімічні закономірності модифікування ненасичених поліестерних смол полівінілхлоридом в присутності діестерфталатних пластифікаторів. Встановлено вплив компонентного складу на особливості морфологічних змін та характер міжмолекулярних взаємодій в модифікованих поліестерних композиціях. Досліджено вплив полівінілхлориду і дибутилфталату на кінетику зміни в'язкості модифікованих поліестерних композицій. Виявлено вплив полівінілхлориду на кінетику структурування, фізико-механічні, теплофізичні та пружно-деформаційні властивості модифікованих поліестерних матеріалів.

Полімерні композиційні матеріали на основі ненасичених поліестерних смол набули широкого використання для виготовлення різноманітних конструкційних матеріалів, адгезивів, компаундів, захисних антикорозійних покриттів, а також для одержання виробів будівельного призначення, зокрема штучного каменю, наливних підлог, ламінатів, клеїв, фарб тощо. Для надання необхідних технологічних і експлуатаційних характеристик та уникнення недоліків (крихкості, усадки, структурної неоднорідності), що притаманні ненасиченим поліестерним смолам, їх модифікують додатками різної природи, зокрема полімерними.

Використання полівінілхлориду (ПВХ), як полімерного модифікатора ненасичених поліестерних смол, поряд з впливом на морфологію і властивості матеріалів, також обумовлено і технологічністю введення дрібнодисперсного ПВХ у композицію, яка містить ненасичену поліестерну смолу, стирол і діестерфталатний пластифікатор. Поряд з цим, важливим чинником, що визначає вибір інгредієнтів під час розроблення багатокомпонентної полімерної композиції є їх сумісність, яка була оцінена на підставі віскозиметричних і фотоколориметричних досліджень. Виявлено, що співвідношення полімерів у стирольному розчині залежно від вмісту пластифікатора має відчутний вплив на оптичні характеристики досліджуваних систем, що, очевидно, обумовлено зміною характеру міжмолекулярних взаємодій у досліджуваній системі та конформаційними перегрупуваннями макромолекул. Введення діестерфталатного пластифікатора залежно від його природи впливає на технологічність модифікованої композиції: дибутилфталат (ДБФ) підвищує однорідність поліестерної композиції, а присутність діоктилфталату призводить до висадження ненасиченої поліестерної смоли зі стирольного розчину.

На підставі результатів залежностей зміни в'язкості модифікованих поліестерних композицій

в присутності ДБФ встановлено, що з часом значення в'язкості модифікованих неструктурованих поліестерних композицій збільшуються, що обумовлено перебігом фізико-хімічних процесів, насамперед проникненням молекул пластифікатора і стиролу в дрібнодисперсні полівінілхлоридні частинки з подальшим набряканням макромолекул ПВХ в комбінованому середовищі, частковим розчиненням полівінілхлориду у стирольному розчині поліестеру і пластифікаторі, дифузії компонентів системи та осадженням полімерних макромолекул.

Введення ПВХ та ДБФ у поліестерні композиції призводить до змін у закономірностях їх структурування під дією пероксиду метилетилкетону та кобальту нафтенату. Залежно від природи поліестерної смоли ПВХ пришвидшує або сповільнює процес тверднення, що відображають одержані кінетичні залежності, а також значення в'язкості і теплового ефекту під час тверднення. Вказані особливості, швидше за все, обумовлені перерозподілом міжмолекулярних і міжфазних взаємодій в реакційній системі під впливом макромолекул ПВХ.

Виявлені закономірності впливу полівінілхлориду на фізико-механічні, теплофізичні та пружно-деформаційні властивості поліестерних композитів. Зокрема, у модифікованих полівінілхлоридом матеріалах спостерігається зростання значень поверхневої твердості на 10 – 20 %, теплостійкості за Віка на 10 К, значення міцності адгезійних з'єднань на 2-3 МПа, а також збільшується рівноважний модуль пружності, умовно-миттєвий модуль пружності і коефіцієнт структури. Модифікування ненасичених поліестерних смол полівінілхлоридом в присутності дибутилфталату призводить до регулювання швидкості тверднення поліестерних композицій, направлено впливу на морфологію модифікованих матеріалів та утворення міжмолекулярних фізичних зв'язків між компонентами реакційної системи та формування спільної флуктуаційної сітки.

МЕТАЛОВМІСНІ ПОЛІМЕР-СИЛІКАТНІ НАПОВНЮВАЧІ ТА ТЕРМОПЛАСТИЧНІ КОМПОЗИТИ НА ЇХНІЙ ОСНОВІ

А.С. Масюк, В.Є. Левицький

Національний університет «Львівська політехніка»
вул. С. Бандери, 12, м. Львів, 79013, Україна

Обґрунтовано фізико-хімічні та технологічні закономірності одержання металовмісних полімер-силікатних матеріалів внаслідок сумісного осадження полівінілового спирту або полівінілпіролідону і натрієвого рідкого скла під дією хлоридів металів різної природи та розроблено поліпропіленові і полікапроамідні композити на їхній основі. Одержані композити відзначаються покращеними фізико-механічними (міцність під час розривання, поверхнева твердість, модуль пружності), теплофізичними (теплостійкість за Віка, коефіцієнт теплового розширення) і технологічними (технологічна усадка, ПТР, водопоглинання) властивостями.

У роботі розроблено фізико-хімічні та технологічні основи одержання модифікованих металовмісних полімер-силікатних матеріалів (ПСМ) сумісним осадженням натрієвого рідкого скла (Na-РС) та функційноактивних полімерних модифікаторів: полівінілпіролідону (ПВП) і полівінілового спирту (ПВС) під дією хлоридів металів різної природи (Cu, Ni, Co, Fe, Zn, Ba). Одержані ПСМ були використані для розроблення полікапроамідних і поліпропіленових композитів.

На підставі виявленого впливу природи осаджувача – хлоридів металів, природи і способу введення полімерного модифікатора в систему, а також концентраційних чинників на процес одержання і властивості полімер-силікатного матеріалу встановлено, що ефективність одержання та модифікування полімер-силікатних матеріалів в значній мірі визначається перерозподілом міжмолекулярних взаємодій в системі і зростає під час введення ПВП в Na-РС, а ПВС – в розчин хлориду металу за концентрації полімеру в системі $\approx 0.2-0.3$ осн-моль/л. При цьому, оптимальна концентрація водних розчинів Na-РС і хлоридів металів становить – 10-15 % мас., а мольне співвідношення $\text{MeCl}_x/\text{Na-РС}=0.8-1$. Очевидно, в досліджуваних системах під час утворення полімер-силікатного матеріалу відбуваються два типи процесів: 1) утворення силікатних зародків за участі силанольних та силандіольних груп та катіонів металу; 2) взаємодія завдяки водневим зв'язкам силікатних утворень між собою та з макромолекулами ПВП та ПВС, тобто між функційними групами полімерів та силанольними і силосановими поверхневими групами сусідніх силікатних зародків.

Інструментальними методами досліджень (сканувальна електронна мікроскопія, енергодисперсійний елементний, рентгенографічний та сорбційний аналізи, ІЧ спектроскопія) встановлено вплив ПВС і ПВП на морфологію і властивості розроблених металовмісних ПСМ. Виявлено, що введення полімерних модифікаторів сприяє збільшенню співвідношення O/Si в

силікатному скелеті, що свідчить про перехід від тривимірних каркасних силікатів до простіших – ланцюгових, стрічкових, шаруватих, а також призводить до зміни поверхневих характеристик силікатних утворень внаслідок блокування їхніх силандіольних, силанольних і силосанових груп функційними групами полімерного модифікатора. Розроблені металовмісні ПСМ характеризуються високими значеннями площі активної поверхні 60 – 76 м²/г та кількості активних центрів сорбції за метиленовим синім 77 – 99·10⁻⁶ моль/г, і зменшуються в ряді $\text{Ni}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Fe}^{3+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Ba}^{2+}$, при цьому модифіковані ПСМ відзначаються значно меншим значенням вологопоглинання, ніж немодифіковані. У той же час, дрібнодисперсні частинки силікатного матеріалу без полімерного модифікатора характеризуються неправильною формою і їхній розмір є більшим на 20-30 %, ніж модифікованих, при цьому полімер-силікатні матеріали складаються із агломерованих частинок розміром 50-200 нм. На підставі термометричних та віскозиметричних досліджень встановлено вплив металовмісних ПСМ на кінетичні закономірності тверднення ненасичених поліестерних смол, зокрема Zn- і Co-вмісні ПСМ призводять до сповільнення тверднення ненасичених поліестерних олігомерів, а Ni-, Cu-вмісні – до пришвидшення.

Встановлено, що композити на основі ПП і ПА-6 та розробленого металовмісного полімер-силікатного наповнювача завдяки рівномірному розподілу модифікатора, направленому впливу на поверхневі властивості наповнювача та підвищеній технологічній сумісності між компонентами відзначаються, збільшеним ступенем кристалічності на 15-22 % для ПА-6 та на 4-7 % для ПП та зменшеним усередненим розміром кристалітів, а також необхідними технологічними (технологічна усадка, ПТР і водопоглинання) та підвищеними експлуатаційними (зростає: теплостійкість за Віка на 10-20 К, поверхнева твердість на 30-35 %, міцність під час розривання на 10-20%, модуль пружності на 20-30 % та зменшується коефіцієнт лінійного теплового розширення у 3-5 разів) властивостями.

СТРУКТУРНА ОРГАНІЗАЦІЯ ТА АНТИМІКРОБНА АКТИВНІСТЬ НАНОКОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ ПЕКТИНУ, ПОЛІЕТИЛЕНІМІНУ ТА НАНОЧАСТИНОК МІДІ ЧИ СРІБЛА

В.Л. Демченко¹, С.В. Рябов¹, В.І. Штомпель¹, Н.П. Рибальченко²

¹Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
Харківське шосе, 48, 02160, Київ, Україна
dvaleriy@ukr.net

²Інститут мікробіології і вірусології ім. Д.К. Заболотного НАН України
вул. Заболотного, 154, 03143, Київ, Україна

Протягом останніх років у зв'язку з розвитком мікроорганізмів, стійких до відомих антимікробних агентів, потреба в нових високоефективних діючих речовинах для дезінфекції в галузях медицини, виробництва упаковки харчових продуктів для харчової промисловості, очищення стічних вод тощо швидко зростає. Нині спостерігається значний інтерес до синтезу нанокompatитних полімерних плівок із наночастинками срібла й міді як антимікробних агентів.

Метою роботи було дослідження структурної організації та антимікробної активності нанокompatитних полімерних плівок на основі поліелектролітних комплексів (ПЕК) пектин–поліетиленімін і наночастинок срібла та міді (оксиду міді), отриманих методом термовідновлення та хімічного відновлення іонів металів у поліелектроліт–металічних комплексах пектин– Cu^{2+} (Ag^+)–поліетиленімін щодо референтних штамів мікроорганізмів *Staphylococcus aureus* та *Escherichia coli*.

Плівки поліелектролітних комплексів (ПЕК) формували шляхом змішування 5%-них водних розчинів пектину і поліетиленіміну (ПЕІ), взятих у мольному співвідношенні (МС) 1:1, при $T = 20 \pm 2$ °C. Товщина плівок ПЕК становила 100 мкм.

Зразки поліелектроліт–металічних комплексів (ПМК) отримували, занурюючи плівки ПЕК у водний розчин солі CuSO_4 або AgNO_3 з концентрацією 0,1 моль/л, при температурі $T = 20 \pm 2$ °C протягом 24 год. Сорбційна ємність плівок становила $A = 2,9$ ммоль/г для Cu^{2+} та 5,0 ммоль/г для Ag^+ .

Хімічне відновлення катіонів Cu^{2+} та Ag^+ в ПМК виконували за допомогою NaBH_4 (мольне співвідношення $[\text{BH}_4^-] : [\text{Me}^{2+}] = 2,0$) в лужному середовищі (рН 10,8) в суміші розчинників вода–ізопропанол (4 : 1 об. %) при $T = 20 \pm 2$ °C протягом 3 год (до припинення виділення бульбашок газу).

Термічне відновлення катіонів Cu^{2+} та Ag^+ в ПМК виконували шляхом нагрівання ПМК протягом 30 хв за оптимальної температури 170 °C для ПМК– Cu^{2+} та 150 °C для ПМК– Ag^+ .

Проведені дослідження методом ширококутової рентгенографії показали, що при термічному відновленні катіонів Cu^{2+} в ПМК формується нанокompatит на основі поліелектролітного комплексу „пектин–поліетиленімін“ та наночастинок металічної міді, а при хімічному відновленні

формується нанокompatит з наночастинками типу „ядро–оболонка“ $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$. При термічному та хімічному відновленні катіонів Ag^+ в ПМК формуються нанокompatити з наночастинками Ag^0 . На це вказують відповідні дифракційні максимуми на рентгенівських дифрактограмах (рис. 1).

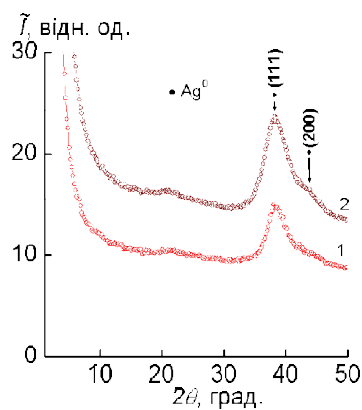
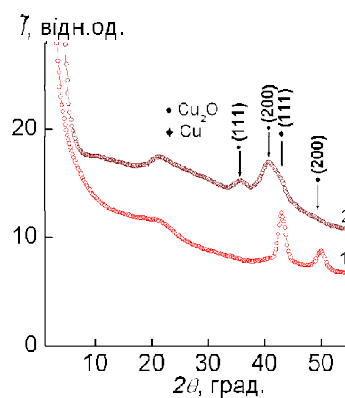


Рисунок 1. Ширококутові рентгенівські дифрактограми нанокompatитів ПЕК–Cu, отриманих методом термічного відновлення (1) і ПЕК–Cu / Cu_2O – хімічним відновленням (2) та ПЕК– Ag^0 , отриманих методами термічного (1) і хімічного відновлення (2)

Дослідження антимікробних властивостей нанокompatитних плівок показали, що антимікробну активність щодо тест-мікроорганізмів проявляли всі досліджувані зразки із сріблом та міддю (оксидом міді). Після 24 год інкубування при 37 °C спостерігалася наявність чіткої чистої зони навколо контурів плівки, що вказує на інгібування росту мікроорганізмів (рис.2).

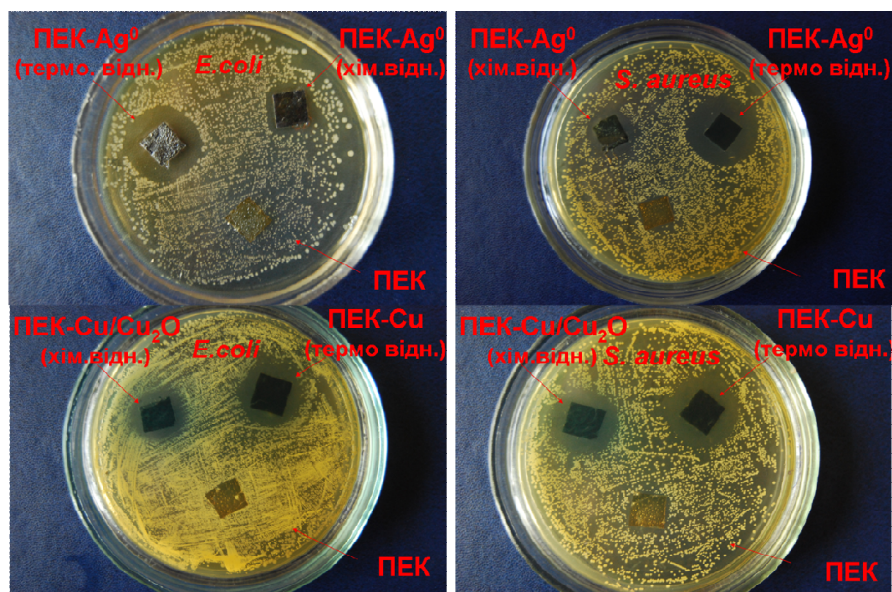


Рисунок 2. Антимікробна активність нанокompозитних плівок з наночастинками срібла та міді, отриманих методом термовідновлення та хімічного відновлення іонів металів у поліелектроліт-металічних комплексах, щодо умовно патогенних мікроорганізмів *S. aureus* та *E. coli*

Показано, що полімерні плівки з наночастинками срібла, отримані методом термічного відновлення, активніші порівняно з аналогічними срібловмісними зразками, отриманими методом хімічного відновлення. Діаметр зон затримки росту досліджуваних тест-мікроорганізмів *S. aureus* та *E. coli* нанокompозитними плівками, отриманими термічним відновленням, у 1,5 раза більший за діаметр зон затримки росту плівками, отриманими хімічним відновленням (табл.).

Полімерні плівки з наночастинками Cu, отримані термовідновленням, і наночастинками

Cu/Cu₂O, отримані хімічним відновленням, також характеризувалися високою активністю щодо референтних штамів досліджуваних мікроорганізмів *S. aureus* та *E. coli*. Діаметр зон затримки росту *S. aureus* становив 23 мм для зразків, отриманих термовідновленням, та 22 мм – отриманих хімічним відновленням. Для *E. coli* діаметр зон затримки росту становив 22 мм та 18 мм відповідно (табл.).

У контрольних зразках (полімерна плівка без наночастинок) спостерігався активний ріст тест-мікроорганізмів і відсутність зон затримки росту.

Таблиця

Антимікробна активність полімерних плівок із наночастинками срібла та міді (оксиду міді), отриманих методом термовідновлення та хімічного відновлення іонів металів у ПМК

Метод отримання нанокompозитних плівок	Діаметр зон затримки росту (мм)			
	<i>Staphylococcus aureus</i>		<i>Escherichia coli</i>	
термовідновлення	ПЕК–Ag ⁰	ПЕК–Cu	ПЕК–Ag ⁰	ПЕК–Cu
	27.6±1.2	23.4±1.1	26.6±1.2	22.5±0.9
хімічне відновлення	ПЕК–Ag ⁰	ПЕК–Cu/Cu ₂ O	ПЕК–Ag ⁰	ПЕК–Cu/Cu ₂ O
	18.2±0.8	22.4±0.9	17.6±0.6	18.1±0.6
контрольний зразок	ПЕК	ПЕК	ПЕК	ПЕК
	0	0	0	0

Попередньо проведені дослідження цитотоксичності нанокompозитних плівок на лімфоцитах периферичної крові, показали відсутність цитотоксичного ефекту плівок.

Таким чином, отримані дані дозволяють стверджувати, що полімерні плівки з наночастинками срібла та міді (оксиду міді)

можуть бути перспективними антимікробними агентами для застосування в різних сферах медицини та харчової промисловості. Поєднання наночастинок срібла та міді може забезпечити посилення бактерицидного ефекту щодо змішаної бактеріальної популяції.

NANOSTRUCTURAL ORGANIZATION AND THERMOMECHANICAL PROPERTIES OF DIFFERENT TYPES OF POLYETHYLENE WELDED JOINTS

A.M. Galchun¹, M.V. Iurzhenko^{1,2}, A.O. Shadrin¹, V.L. Demchenko^{1,2}

¹E.O. Paton Electric Welding Institute of the NAS of Ukraine
Bozhenko 11, 03680 Kyiv, Ukraine
dvaleriyl@ukr.net

²Institute of Macromolecular Chemistry of the NAS of Ukraine
Kharkivske shosse 48, 02160 Kyiv, Ukraine

Among polymers used for pipes production polyethylene (PE) is the most commonly used; due to its correlation of price, mechanical properties and weldability it has advantages comparing to other polymers. Regardless wide practical application and numerous developed PE pipes welded methods, mechanism of welded joints formation is not completely investigated.

Present work has a goal to make a complex investigation of structure organization and thermomechanical properties of different types of PE welded joints.

Two types of industrial high density polyethylene (HDPE) have been used for the welding experiments: PE-80 (molar mass 80000 g/mol, density 0,953 g/cm³) and PE-100 (molar mass 100000 g/mol, density 0,96 g/cm³). Experimental welding of PE-80 specimens with PE-100 specimens has been performed using traditional hot tool butt welding method. Structural organization of the raw materials and of the PE-80/PE-100 welded joints have been investigated by the methods of wide- and small-angle X-ray scattering (WAXS and SAXS respectively), as well as by the thermomechanical methods.

WAXS curves analysis shows that welded joint is featured with re-distribution of diffraction maximums intensities, inherent to the crystalline structure of polyolefines. This confirms that during the welding process welded material is oriented in tangential

direction. Welded joint has higher degree of crystallinity, and bigger crystallite's size comparing to the raw materials.

SAXS curves analysis says that PE-80, PE-100 specimens as well as their welded joint are featured with heterogeneous structure (having both amorphous and crystalline zones). Welded joint has bigger heterogeneous areas comparing to pure PE-80 and PE-100 specimens. Distance between heterogeneous zones' centers has been evaluated; according to Bragg's equality for the welded joints it is approximately 27 nm.

Thermomechanical curves analysis shows that for the temperatures interval below the melting point (25–115 °C) PE-80/PE-100 welded joint has bigger value of the thermal expansion coefficient comparing to the individual values of PE-80 and PE-100. On our opinion this happens due to the welded joint volume growth caused by the relaxation of internal stresses that have appeared during the welding process.

This work shows that PE-80 with PE-100 welding results to a joint with textured crystalline structure, higher degree of crystallinity, bigger crystallite's size, and bigger heterogeneous areas. This explains higher strength of the welded joint comparing to pure PE-80 and PE-100 specimens.

СТВОРЕННЯ ГІДРОФІЛЬНИХ ПОЛІУРЕТАНСЕЧОВИН МЕДИЧНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ

К.В. Стащенко, Т.В. Руденчик, О.С. Карпенко, Р.А. Рожнова, Т.О. Кісельова

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

Синтезовано ПУС, які містять у своїй структурі фрагменти кополімеру ВП-ВС за різного співвідношення подовжувача ланцюга та кополімеру. Підтверджено проходження реакцій уретаноутворення між кополімером ВП-ВС та полімерною матрицею та встановлено відмінність структури ПУС синтезованих за різного співвідношення компонентів. Встановлено, що введення кополімеру ВП-ВС до складу ПУС приводить до підвищення гідрофільності, що буде сприяти більш повному та пролонгованому вивільненню ЛР.

Сучасний етап розвитку медицини характеризується інтенсивними пошуками нових полімерних матеріалів для відновлення і забезпечення нормальної життєдіяльності організму, зокрема для лікування ран та опіків [1–3]. Медична практика потребує нових полімерних лікарських форм у вигляді плівкових матеріалів [4–5]. 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 активуючих 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 уможливорює подальше використання цих матеріалів для медицини [6]. Оскільки полімерні плівкові матеріали медичного призначення функціонують в контакт з рідкими середовищами організму, тому для виходу лікарської речовини (ЛР) важливою характеристикою полімерної

матриці є гідрофільність. Доцільним є введення до структури ПУС гідрофільних ланцюгів кополімеру N-вінілпіролідону з вініловим спиртом (ВП-ВС), який широко використовується в медицині [7].

Питання отримання матеріалу з комплексом покращених властивостей залишається актуальним завжди. Враховуючи те, що властивості полімерів залежать від їх складу, метою роботи є синтез гідрофільних ПУС на основі макродіізоціанату, 1,6-гексаметилендіаміну (ГМДА) та кополімеру ВП-ВС за різного співвідношення подовжувача ланцюга до кополімеру ВП-ВС, дослідження їх структури та властивостей.

Синтез ПУС, які містять у своїй структурі фрагменти кополімеру ВП-ВС (рис.). Гідрофільні ПУС отримували реакцією поліпрієднання між діізоціанатним форполімером (синтезованим з поліоксипропіленгліколю з ММ 1052 та 2,4;2,6-толуїлендіізоціанату за мольного співвідношення 1:2) та ГМДА як подовжувачем полімерного ланцюга у середовищі N,N'-диметилацетаміду з наступним проведенням реакції поліпрієднання між синтезованим полімером та кополімером ВП-ВС до досягнення повної конверсії вільних NCO-груп [8, 9].

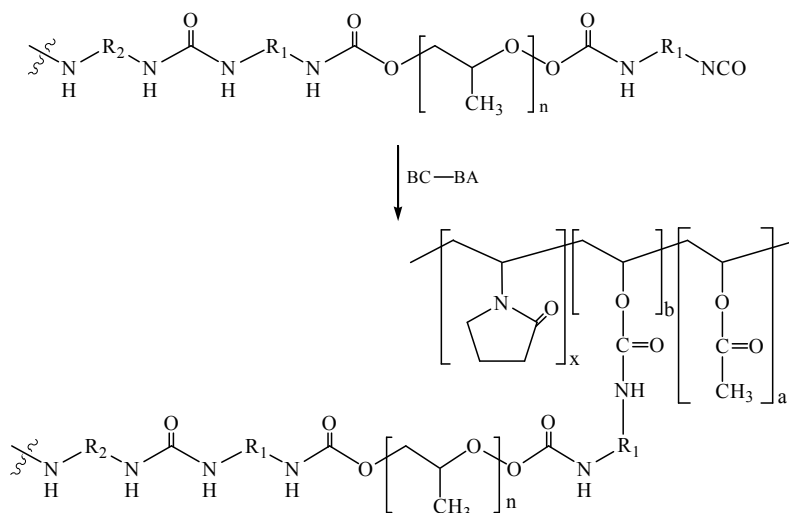


Рисунок. Зальна формула ПУС з фрагментами кополімеру ВП-ВС у своїй структурі

Для вибору полімерного матеріалу, якому властиві оптимальні фізико-механічні показники, було отримано ряд ПУС, синтезованих за різного співвідношення ГМДА:ВП-ВС (30:70; 40:60; 50:50; 60:40; 70:30).

Дослідження синтезованих матеріалів. Структуру синтезованих ПУС досліджували ІЧ-спектроскопічним аналізом на ІЧ-спектрометрі з Фур'є перетворенням «Tensor-37» фірми «Bruker» методом порушеного повного внутрішнього відбиття. Фізико-механічні випробування здійснювали на модернізованій розривній машині 2166 Р5 за ГОСТ 18299. Гідрофільність досліджували визначенням водопоглинання ПУС

після їх витримки в дистильованій воді протягом 24 годин [10].

За результатами фізико-механічних випробувань міцність (σ , МПа) та відносне подовження (ε , %) при розриві отриманих ПУС, залежить від складу та співвідношення компонентів при синтезі. Так, найвищими значеннями фізико-механічних показників характеризуються зразки, синтезовані без кополімеру ВП-ВС у своїй структурі ($\sigma = 6,6$ МПа, $\varepsilon = 544$ %) (таблиця). Проте дослідження гідрофільності підтвердили, що дані зразки володіють найнижчими значеннями водопоглинання.

Таблиця

Фізико-механічні властивості ПУС, синтезованих за різного співвідношення ГМДА:ВП-ВС

Зразки ПУС	ГМДА:ВП-ВС	σ , МПа	ε , %	Водопоглинання, %
МДІ+ГМДА	–	6,6	544	3,04
МДІ+ГМДА+ВП-ВС	70:30	2,8	46	21,00
	60:40	2,0	37	27,62
	50:50	1,6	27	34,54
	40:60	1,9	38	29,91
	30:70	0,8	21	44,36

Показники міцності при розриві ПУС, синтезованих за різного співвідношення ГМДА:ВП-ВС знаходяться у діапазоні 0,8–2,8 МПа, а показники відносного подовження при розриві – у діапазоні 21–46 %.

Таким чином, згідно таблиці встановлено, що зі збільшенням кількості кополімеру ВП-ВС у складі ПУС спостерігається зменшення міцності та відносного подовження при розриві, а також підвищення гідрофільності.

За результатами ІЧ-спектроскопічних досліджень, смуга поглинання ν_{OH} 3432 cm^{-1} кополімеру ВП-ВС на спектрах ПУС відсутня, що свідчить про взаємодію ОН-груп кополімеру з НСО-групами МДІ з появою смуг поглинання $\nu_{\text{NH-зв'яз.}}$ – 3316 cm^{-1} і $\nu_{\text{NH-вільн.}}$ з приблизним максимумом 3542 cm^{-1} .

Із збільшенням вмісту кополімеру ВП-ВС у складі ПУС спостерігається зміщення смуги поглинання $\nu_{\text{NH-зв'яз.}}$ у бік більших частот, що говорить про появу менш зв'язаних водневими зв'язками НН-груп, а також перерозподіл інтенсивностей смуг поглинання НН-груп, що свідчить про перерозподіл міжмолекулярних водневих зв'язків НН-груп. Спостерігається збільшення інтенсивності смуги поглинання $\nu_{\text{C=O}}$ 1725 cm^{-1} СОО-груп, що пов'язано з підсумуванням $\nu_{\text{C=O}}$ кополімеру та $\nu_{\text{C=O}}$ полімерної матриці. Смуга поглинання $\nu_{\text{C=O}}$ 1732 cm^{-1} кополімеру ВП-ВС змістилась у бік менших частот (1525 cm^{-1}), що свідчить про появу більш зв'язаних водневими зв'язками С=О-груп. Також спостерігається поява смуги поглинання $\nu_{\text{C=O}}$ вінілпіролідонового кільця 1660 cm^{-1} на спектрах ПУС, що містять у своїй структурі фрагменти кополімеру.

Встановлено, що оптимальний склад для отримання матеріалів медичного призначення має ПУС, синтезований за співвідношенням

ГМДА:ВП-ВС як 70:30. В подальшому даний ПУС буде використаний як полімерна основа при отриманні біологічно активних полімерних матеріалів з лізоцимом.

1. Кивман Г.Я., Ляшенко Ю.В., Рабинович З.З. Гидроколлоидные покрытия новое поколение средств для лечения ожогов // Химико-фармацевтический журнал. – 1994. – Т. 28, № 9. – С. 21–27.
2. Биологически активные перевязочные средства в комплексном лечении гнойно-некротических ран. Методические рекомендации №2000/56 / Под ред. Федорова В.Д. и Чиж И.М. – Москва, 2000. – 36 с.
3. Романовская И.И. Потенциальное раневое покрытие с трипсином, иммобилизованным в модифицированный поли-N-винилпирролидон // Доповіді НАН України. – 2009, №9. – С. 182–187.
4. Андрушина О.С., Рожнова Р.А., Галатенко Н.А., Нарожайко Л.Ф. Синтез та властивості біологічно активних поліуретан сечовин із фоліевою кислотою // Наукові записки НаУКМА. Серія: Хімічні науки і технології. – 2010. – Т. 105. – С. 47–50.
5. Андрушина О.С., Галатенко Н.А., Рожнова Р.А., Кісельова Т.О. Синтез нових поліуретансечовин з фоліевою кислотою // Полімерний журнал. – 2010. – Т. 32, №1. – С. 84–88.
6. 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.
7. Кирш Ю.Э. Поли-N-винилпирролидон и другие поли-N-виниламиды: Синтез и физико-химические свойства. – М.: Наука, 1998. – 252 с.
8. О.С. Карпенко, Т.О. Кісельова, Н.А. Галатенко. Створення нових поліуретансечовин з декаметоксином, що містять фрагменти кополімеру N-вінілпіролідону з вініловим спиртом // Доповіді Національної академії наук України. – 2014. – № 9. – С. 92–96.
9. Синтез нових поліуретансечовин медичного призначення, наповнених декаметоксином / Карпенко О.С., Галатенко Н.А., Рожнова Р.А., Кісельова Т.О., Нечаєва Л.Ю. // Полімерний журнал. – 2015. – Т. 37, № 2. – С. 200–204.
10. Практикум по полимерному материаловедению / Под ред. П. Г. Бабаевского. – М.: Химия, 1980. – 254 с.

ЭПОКСИДНЫЕ КОМПОЗИТЫ КАТИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ, НАПОЛНЕННЫЕ ДИОКСИДОМ ТИТАНА

М.В. Сайфутдинова, В.М. Михальчук, Р.И. Лыга

Донецкий национальный университет
г. Донецк

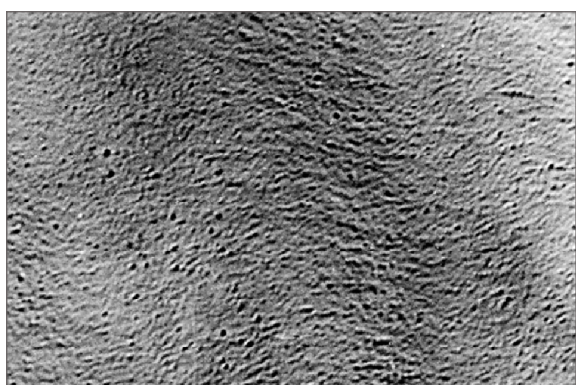
*С использованием золь-гель метода получены термостабильные прозрачные стеклообразные эпоксидно-титановые композиты катионной полимеризации, и установлена их глобулярная структура. Полученный *in situ* титаноксидный наполнитель снижает температуру стеклования и увеличивает выход золь-фракции композитов. Отмечено ингибирующее действие наполнителя при малых его концентрациях на термоокислительную деградацию композитов. Покрытия на основе эпоксидно-титановых композитов обеспечивают 99,6 %-ную эффективность антикоррозионной защиты поверхности алюминиевого сплава Д16.*

Использование органического полимерного покрытия является общим и экономичным подходом для повышения коррозионной стойкости металлов [1]. Золь-гель полимерные покрытия рассматриваются в качестве одной из перспективных защитных систем благодаря их хорошей адгезии к металлическим подложкам [2]. Наибольший интерес со стороны исследователей представляют эпоксидные композиционные материалы, наполненные диоксидом титана, поскольку они обладают такими преимуществами в свойствах, как мягкие условия синтеза, коммерческая доступность сырья в больших масштабах, а также наличие реакционной эпоксидной группы. В данной работе золь-гель методом были получены прозрачные эпоксидно-титаноксидные композиты катионной полимеризации, а также изучены их различные свойства.

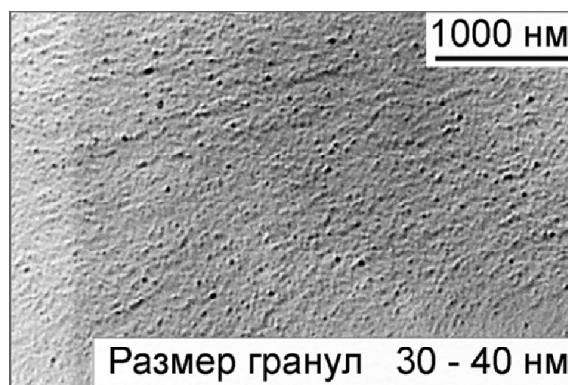
Эпоксидный полимер и полимерную матрицу композитов получали катионной полимеризацией

циклоалифатического эпоксидного олигомера EPONEX 1510 в присутствии катализатора – комплекса трифторида бора с бензиламином. Титаноксидный наполнитель композитов формировали *in situ* гидролитической поликонденсацией тетрабутоксидом титана при использовании этанола и метилэтилкетона в качестве растворителей. Содержание наполнителя в пересчете на TiO_2 составляло 0,5 – 3 масс. %.

Трансмиссионной электронной микроскопией (ТЭМ) показано, что для эпоксидно-титаноксидных композитов характерна глобулярная структура (рисунок 1). Причём достаточно четко прослеживается упорядоченность в расположении глобул и их агрегатов в виде коротких цепей. Можно предположить, что при золь-гель синтезе наполнителя происходит выстраивание титаноксидного каркаса, вокруг которого в дальнейшем формируются глобулы эпоксидного полимера.



а



б

Рисунок 1. Микрофотографии ТЭМ образцов композита (а, б), содержащего 1,5 масс. % TiO_2

Полученные пленочные образцы композитов имеют оптические характеристики на уровне немодифицированного эпоксидного полимера, что говорит об отсутствии крупных структурообразований наполнителя (таблица 1). При этом образцы находятся в стеклообразном

состоянии. Термомеханический анализ эпоксидно-титановых композитов катионной полимеризации показал, что концентрация наполнителя и тип используемого растворителя, оказывают существенное влияние на густоту сшивания полимерной матрицы (таблица 1).

Таблиця 1
Зависимость коэффициента светопропускания (T_{540}), температуры стеклования (T_c), температуры высокоэластичности ($T_{вз}$) и выхода золь-фракции (W_{sol}) композитов от содержания TiO_2 ; растворители: этанол и метилэтилкетон*

$w(TiO_2)$, масс. %	T_{540} , %	T_c , °C	$T_{вз}$, °C	W_{sol} , %
0	92	83	93	0,5
0,5	90	80	92	0,5
1,0	89	78	91	2,0
1,5	88	71	82	6,9
2,0	85	46	65	13
	86*	47*	71*	8,3*
2,5	85	47	64	20
3,0	84	45	63	38
	85*	52*	69*	28*

Показано, что введение титаноксидного наполнителя оказывает пластифицирующее действие на эпоксидную полимерную матрицу катионной полимеризации: снижается температура стеклования композитов и повышается содержание экстрагируемых низкомолекулярных веществ в объеме образца. Такое влияние на полимерную матрицу объясняется наличием не удаленного остаточного количества растворителя и/или низкомолекулярных соединений, неподшитых к полимерной сетке. Однако в случае использования метилэтилкетона как растворителя эффект пластификации снижен: заметно сужается интервал α -релаксационного перехода эпоксидной матрицы композитов и значения выхода золь-фракции образцов значительно меньше, чем при использовании этанола (таблица 1).

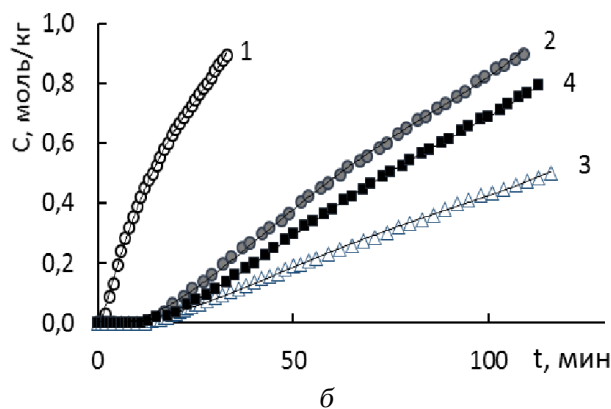
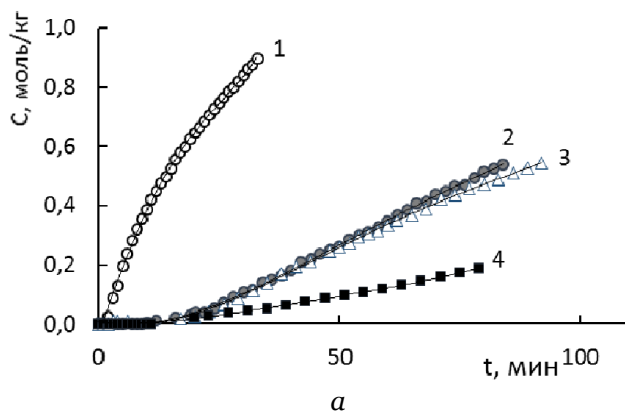
Таким образом, при определенных условиях синтеза возможно формирование эпоксидно-титановых композитов катионной полимеризации, у которых густота сшивания полимерной матрицы находится на уровне сшивания немодифицированного сетчатого эпоксидного полимера. В частности, такой результат был достигнут при содержании диоксида титана, не превышающем 1 масс. %.

Поскольку эпоксидно-титаноксидные композиты изучаются в проекции их практического применения в качестве защитных покрытий, то далее стало необходимым изучение устойчивости синтезированных материалов к различным внешним факторам воздействия, в частности, к действию высоких температур и кислорода воздуха. Установлено, что при термостарении композитов катионной полимеризации в изотермических условиях скорость потери массы образцов зависит от природы растворителя и от концентрации диоксида титана.

Был выбран промежуток времени, по истечении которого композиты теряют 10 % своей массы при их изотермическом (180 °C) старении в присутствии кислорода воздуха и становятся непригодными для эксплуатации из-за ухудшения их физических свойств – время жизни композитов. Композиты, полученные с использованием этанола в качестве растворителя, оказались более термостабильными, чем системы с метилэтилкетон. Время жизни таких композитов при содержании наполнителя не более 1 масс. % превышает время жизни исходного полимера на 21 – 42 %.

Изучение стойкости полученных композитов к высокотемпературному окислению кислородом показало, что использование титаноксидного наполнителя приводит к появлению небольшого периода индукции окисления, после завершения которого скорость окисления снижается по сравнению с исходным немодифицированным полимером (рисунок 2). Так, для композитов, полученных с использованием этанола, максимальная скорость поглощения кислорода образцами на порядок ниже, чем у полимера.

Устойчивость композиционных материалов к термоокислительной деградации изучали также дериватографическим методом. Установлено, что системы, содержащие от 0,5 до 1,5 масс. % TiO_2 , являются более устойчивыми к термоокислительной деградации по сравнению с исходным полимером.



$w(TiO_2)$: 1 – 0; 2 – 1; 3 – 1,5; 4 – 2 масс. %

Рисунок 2. Кинетические кривые поглощения кислорода плёночными образцами полимера и композитов; растворитель: а – этанол, б – метилэтилкетон

Следующим этапом работы было изучение свойств тонких (10 мкм) пленочных эпоксидно-титановых покрытий на поверхности алюминиевого сплава Д16, широко используемого в авиастроении. Исследование влияния воздействия климатических условий на покрытые эпоксидно-титановыми композитами алюминиевые пластины показало, что образцы, в которых содержание наполнителя в пересчёте на TiO_2 не превышает 2 масс. %, являются устойчивыми к воздействию переменной температуры и повышенной влажности. А на образцах, где содержание наполнителя превышало указанную концентрацию, через 2 месяца воссоздаваемых климатических условий появились множественные очаги коррозии и отслоения.

Оценка антикоррозионных свойств эпоксидно-титановых покрытий на основе EPONEX 1510 и тетрабутоксид титана электрохимическим методом на поверхности алюминиевого сплава Д16 показала, что использование таких покрытий несколько повышает значения потенциала коррозии (E_{corr}) (таблица 2). При этом также многократно повышается антикоррозионное сопротивление (R_{corr}), достигая 70 $\text{кОм}\cdot\text{см}^2$, в результате чего сила тока коррозии (I_{corr}) снижается на три порядка.

Таблица 2
Электрохимические характеристики покрытий на основе EPONEX 1510 и ТБТ

$w(\text{TiO}_2)$, масс. %	E_{corr} , мВ	R_{corr} , $\text{кОм}\cdot\text{см}^2$	I_{corr} , $\text{А}\cdot\text{см}^{-2}$	η , %
непокрытый Д16	-660	0,25	$1,00\cdot 10^{-4}$	—
0	-678	4,2	$6,03\cdot 10^{-6}$	94,0
0,5	-485	63	$3,98\cdot 10^{-7}$	99,6
1,0	-699	51	$4,90\cdot 10^{-7}$	99,1
1,5	-498	70	$3,55\cdot 10^{-7}$	99,6
2,0	-660	17	$1,48\cdot 10^{-6}$	98,5
3,0	-658	6,1	$4,07\cdot 10^{-6}$	95,9

Рассчитанная эффективность антикоррозионной защиты сплава композиционными покрытиями составляет 95,9 – 99,6 %.

1. Sorensen, P.A. Anticorrosive coatings: a review [Text] / P.A. Sorensen, S. Kiil, K. Dam-Johansen, C.E. Weinell // Journal of Coatings Technology and Research. – 2009. – №6. – P. 135 – 176.
2. Zheludkevich, M.L. Sol-gel coatings for corrosion protection of metals [Text] / M.L. Zheludkevich, I.M. Salvado, M.G.S. Ferreira // Journal of Materials Chemistry. – 2005. – №15. – P. 5099 – 5111.

АНАЛІЗ ТА МАТЕМАТИЧНЕ ОБГРУНТУВАННЯ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ПРОЦЕСУ ОДЕРЖАННЯ ПОЛІМЕР-СИЛІКАТНИХ (НАНО)КОМПОЗИТІВ

А.С. Масюк, Х.В. Левицька, В.М. Теслюк

Національний університет «Львівська політехніка»
вул. С. Бандери, 12, м. Львів, 79013, Україна

З використанням ротатабельного центрального композиційного планування обґрунтовано оптимальні технологічні параметри процесу сумісного золь-гель переходу натрієвого рідкого скла (Na-PC) та полівінілпіролідону (ПВП) під впливом нікелю хлориду для одержання металовмісних полімер-силікатних (нано)композитів (ПСНК).

Розроблення сучасних металовмісних полімер-неорганічних нанокомпозиційних матеріалів набуває особливої ваги, оскільки їм притаманний цінний комплекс фізико-механічних, тепло-фізичних і електрофізичних властивостей. Помітне підвищення ефективності експериментальних досліджень та прийняття технологічних рішень досягається використанням математичних методів планування експериментів. Для встановлення параметрів одержання металовмісних полівінілпіролідон-силікатних нанокомпозитів за золь-гель технологією, виникає необхідність оптимізації процесу, реалізація математичного підходу якого зводиться до знаходження моделі, яка б описувала такий золь-гель перехід і вбачається у чотирьохфакторному ротатабельному плануванні.

У роботі проведені математичні розрахунки чотирьохфакторного експерименту при ротатабельному плануванні за допомогою математично-аналітичного пакету Mathcad. Для більшої ніж два кількості факторів впливу математичний опис функції відклику матиме вигляд:

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i,u=1}^k \beta_{iu} x_i x_u + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \dots,$$

$$\beta_i = \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right)_0; \beta_{iu} = \left(\frac{\partial^2 f}{\partial x_i \partial x_u} \right)_0; \beta_{ii} = \left(\frac{\partial^2 f}{2 \partial x_i^2} \right)_0$$

Це рівняння є розкладом ряду Тейлора невідомої функції відклику в околиці точки з $x_i = x_{i0}$. Проте, виходячи із специфіки золь-гель процесу одержання ПВП-силікатного нанокомпозиту здійснюється обробка даних згідно методу найменших квадратів. Раціональним підходом до

проведення експерименту, зокрема золь-гель процесу, є застосування статистичних методів на усіх етапах дослідження. Такий експеримент вважається активним, і він здійснюється за допомогою планування, в межах золь-гель технології доцільним є використання планів першого і другого порядків. Більш логічним є використання плану другого порядку, оскільки він дозволяє провести експеримент для знаходження рівняння регресії, що містить другий ступінь факторів впливу:

$$y = b_0 + \sum_{i=1}^k b_i x_i + \sum_{i=1}^k b_{ii} x_i^2 + \sum_{\substack{i,u=1 \\ i \neq u}}^k b_{iu} x_i x_u + \dots$$

Найбільш суттєвий вплив на золь-гель процес одержання ПСНК мають модуль Na-PC, концентрація NiCl_2 та ПВП в системі, молекулярна маса ПВП. Тому при $k=4$ факторах загальна кількість дослідів в матриці композиційного плану складатиме: $n=2^k+2 \cdot k+n_0$. Проведені математичні розрахунки чотирьохфакторного експерименту при ротатабельному плануванні дозволили визначити основні статистичні результати розрахунків. (x_1 - модуль Na-PC; x_2 - концентрація NiCl_2 % мас; x_3 - концентрація ПВП, осн.-моль/л; x_4 - молекулярна маса ПВП, г/моль; Y - функція відклику, яка характеризує ефективність процесу одержання матеріалу з заданим розміром частинок. Встановлені значення критерію Фішера та дисперсії відтворюваності підтверджують, що розраховані коефіцієнти регресії адекватного описують поверхню відклику. На підставі статистичних результатів одержане рівняння регресії, що має вигляд:

$$Y = 276,142 + 42,851x_1 + 20,121x_2 + 20,533x_3 - 25,756x_4^2 - 21,234x_2^2 - 110,348x_3^2 - 22,850x_2x_3$$

Це рівняння може бути використане для знаходження оптимальних значень технологічних параметрів золь-гель процесу одержання Ні-вмісного ПСНК. Зважаючи на те, що чинники, які враховують вплив молекулярної маси ПВП та модуля Na-PC на практиці застосовують з конкретно заданими значеннями, то доцільно розрахувати поверхню відклику під час фіксації цих краєвих факторів. Для оптимізації технологічних параметрів золь-гель переходу Na-PC і ПВП під впливом NiCl_2 отримано рівняння регресії і побудовано поверхню відклику – гіперболічний параболоїд.

Встановлено, що для одержання з максимальним виходом Ні-вмісного ПВП-силікатного композиту із заданим розміром частинок ($D_{\text{агл}}=100-250$ нм, $d_n=20 \pm 2$ нм) на основі Na-PC з модулем 3,25 та ПВП з ММ $2,8 \cdot 10^4$ г/моль концентрація масова частка NiCl_2 повинна становити $14,3 \pm 0,2$ %, а концентрація ПВП в системі – $0,2 \pm 0,03$ осн.-моль/л, а для Na-PC з модулем 1,6 та ПВП з ММ $3,6 \cdot 10^5$ г/моль концентрація масова частка NiCl_2 в системі – $21,4 \pm 0,3$ %, концентрація ПВП в системі – $0,3 \pm 0,02$ осн.-моль/л.

ВИКОРИСТАННЯ ПОЛІГЕКСАМЕТИЛЕНГУАНІДИН ГІДРОХЛОРИДУ І 4,5-ДИОКСИМІДАЗОЛІДИНОНУ-2 ДЛЯ НАДАННЯ КЕРАТИНОВІСНИМ ВИРОБАМ ПЕРМАНЕНТНИХ АНТИМІКРОБНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ

В.В. Неділько¹, О.П. Сумська², М.В. Повстяной²

¹ВАТ «Моготекс»

вул. Гришина, 87, 212011, Могильов, Республіка Білорусь

vik_nedelko@mail.ru

²Херсонський національний технічний університет

Бериславське шосе, 24, 73008, Херсон, Україна

sumskaetdt@gmail.com

В останні роки спостерігається помітна світова тенденція до виробництва текстильних матеріалів з додатковими корисними властивостями, при цьому все більшого значення набуває антимікробна обробка.

В якості препаратів для антимікробної обробки кератиновмісних текстильних матеріалів запропоновано використовувати полімерні біоциди на основі гуанідину, які є більш ефективними та менш шкідливими для людини, ніж низькомолекулярні біоцидні препарати, що традиційно використовуються в різних галузях народного господарства.

Основним представником класу полігуанідинів та вихідною сполукою для синтезу багатьох похідних полігуанідинів є полігексаметиленгуанідин гідрохлорид (далі ПГМГхл).

Однак слід відзначити, що використання ПГМГхл не позбавлено недоліку – низька стійкість отриманого оброблення до прання.

Пошук ефективного способу закріплення бактерицидного препарату на волокнистому субстраті з метою отримання довготривалого (перманентного) антимікробного ефекту є першочерговою задачею та однією з найбільших проблем. Оптимальним варіантом в даному випадку є приєднання бактерицидного препарату до волокна за допомогою хімічного зв'язку.

З метою надання текстильним матеріалам, що містять кератин стійкого та довготривалого антимікробного ефекту, для закріплення ПГМГхл на волокнистому субстраті запропоновано використовувати речовину 4,5-диоксимидазолідинон-2 (далі ІОХ-49). Речовина ІОХ-49 була синтезована

шляхом реакції конденсації сечовини з гліоксалем. Дана речовина відноситься до класу моноциклічних діолів та завдяки наявності двох реакційноздатних гідроксильних груп легко вступає в ряд хімічних реакцій. Можна припустити, що ІОХ-49 утворює хімічні зв'язки як з ПГМГхл, так і з волокнистим субстратом (кератином вовни), виступаючи в якості своєрідного містка між ними.

Схематично хімічне зв'язування волокнистого субстрату з ПГМГхл за допомогою ІОХ-49 зображено на схемі.

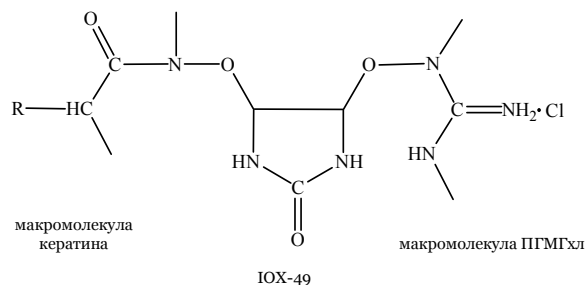


Схема хімічного зв'язування волокнистого субстрату з ПГМГхл та ІОХ-49

В результаті проведених досліджень встановлено, що обробка волокнистого субстрату запропонованою композицією на основі ПГМГхл та ІОХ-49 дозволяє отримати перманентний антимікробний ефект, який зберігається після 10 прання.

НОВІ КОМПОЗИЦІЙНІ МЕТАЛОНАПОВНЕНІ МАТЕРІАЛИ НА ОСНОВІ ПОЛІМЕРНИХ ГІДРОГЕЛІВ

А.В. Гайдук, Х.М. Бедльовська, О.М. Гриценко

НУ «Львівська політехніка»
вул. Ст. Бандери, 12, м. Львів, Україна, 79013
a.gaiduk92@gmail.com

Модифікацією гідрогелів на основі кополімерів полівінілпіролідону з 2-гідроксіетилметакрилатом одержані нові металонаповнені композиційні матеріали із специфічними характеристиками. Розроблена енергозберігаюча методика одержання композиційних металогідрогелів суміщенням процесів хімічного відновлення йонів металів та синтезу полімерного гідрогелю.

Металонаповнені гідрогелі на основі кополімерів полівінілпіролідону (ПВП) з 2-гідроксіетилметакрилатом (ГЕМА) проявляють специфічні властивості, які можуть змінюватись залежно від вмісту вологи, тиску, температури та рН середовища, що відкриває принципово нові можливості їх використання. Принципово новим методом одержання композиційних металонаповнених полімерних гідрогелевих матеріалів є отримання частинок металу на стадії синтезу полімеру. Цей підхід є особливо привабливим як з практичної, так і з наукової точки зору, оскільки дає можливість отримати частинки металу нано- та мікророзмірів одночасно під час формування полімерної матриці, досягнути кращого,

рівномірного їх розподілу та одержати матеріал з ізотропними властивостями.

Метод полягає у приготуванні розчинів полімер-мономерної композиції ГЕМА-ПВП, окисно-відновної системи з наступним їх змішуванням та полімеризації з відновленням металу. Кополімеризацію ГЕМА з ПВП здійснювали у розчині, йони нікелю та міді відновлювали з їх сульфатів гіпофосфітом натрію, срібла – з нітрату етиловим спиртом. Одержані зразки металокомпозитів з різним складом кополімерів та різним вмістом металу. Залежно від умов синтезу величина металевих частинок становить від 50 нм до 0,5 мкм. Композити відрізняються рівномірним наповненням за об'ємом та вузьким розподілом за розміром частинок металів (рис.).

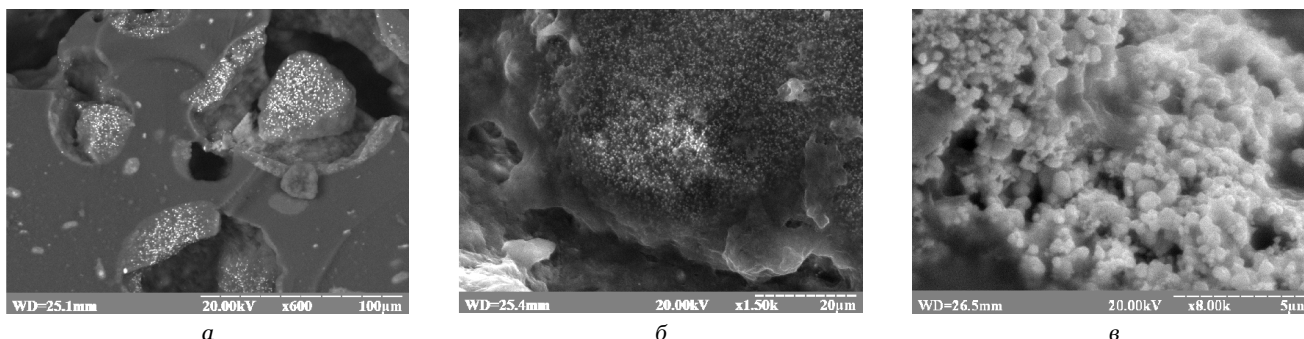


Рисунок. СЕМ фотографії зламів зразків ГЕМА-ПВП кополімерів, наповнених нікелем (а, б) та міддю (в)

Термометричним методом встановлено, що полімеризація ГЕМА-ПВП композицій в присутності пероксиду бензоїлу (ПБ) за початкової температури полімеризації 50°C супроводжується значним гель-ефектом, який викликає саморозігрівання реакційної системи (у деяких випадках до 120°C). Тепловий ефект, який при цьому проявляється, використано для забезпечення температурного режиму, необхідного для хімічного відновлення металів.

Використання ініціувальної системи сульфат заліза/ПБ, забезпечило можливість зменшення початкової температури процесу полімеризації до 25°C, досягаючи, одночасно, високої температури екзотермії.

Дослідженнями встановлені оптимальні склади вихідної полімер-мономерної композиції та

вивчено вплив вмісту металу та умов реакції на швидкість процесу та вихід полімеру.

Даним методом синтезовані композиційні матеріали, які відрізняються гомогенністю та покращеними фізико-механічними властивостями. Досліджено вплив вмісту металу, композиційного складу та умов одержання металополімерів на їх проникність, водопоглинання, фізико-механічні (число твердості, пружності та пластичності, міцність на прорив), електричні та магнітні властивості.

Отримані результати досліджень є основою для розроблення нової енергозберігаючої технології синтезу металовмісних матеріалів на основі кополімерів ГЕМА з ПВП та відкривають широкі можливості одержання композитів із специфічними властивостями, які можуть знайти використання у різних галузях народного господарства.

ДОСЛІДЖЕННЯ УМОВ ОДЕРЖАННЯ ПЛІВОК НА ОСНОВІ ПОЛІВІНІЛОВОГО СПИРТУ ТА МОДИФІКОВАНОГО МОНТМОРИЛОНІТУ

В.В. Антонюк, В.В. Красінський

Національний університет «Львівська політехніка»
antoniukviktoria@gmail.com

Одним з нових перспективних напрямів в науці про композиційні матеріали останніх років є створення полімерних композитів з нанонаповнювачами. Введення різноманітних наповнювачів у полімерну матрицю дає можливість одержувати композити з підвищеними механічними характеристиками у порівнянні з ненаповненим полімером.

Водорозчинні плівки на основі ПВС широко застосовуються як пакувальні матеріали для харчових продуктів та побутової хімії, оскільки вони відзначаються високими бар'єрними характеристиками. Гідрофільний характер монтморилоніту сприяє дисперсії його неорганічних кристалічних шарів у водорозчинних полімерах, внаслідок чого утворюється нова кристалічна структура. Тому нанокомпозити на основі полівінілового спирту і шаруватого силікату володіють підвищеними механічними і фізико-хімічними характеристиками.

Попередніми дослідженнями нами розроблено універсальний наномодифікатор для термопластичних полімерів – монтморилоніт-полівінілпіролідоніву суміш (МПС) – та досліджено його структуру і властивості. Метою даної роботи було одержати плівки на основі полівінілового спирту (ПВС) та модифікованого монтморилоніту з покращеними фізико-механічними властивостями та водостійкістю.

Готували окремо 8 %-ві розчини ПВС у воді та у буферному розчині зі значенням $pH=4,4$, розчинення проводили за температури 60 °С. До одержаних розчинів додавали МПС у кількості, щоб співвідношення елементарних ланок ПВС до елементарних ланок ПВП становило 16:1, 12:1, 8:1, перемішування здійснювали за допомогою ультразвуку. Плівки одержували шляхом випарювання розчинника за кімнатної температури.

Результати досліджень механічної міцності плівок методом прориву представлені у таблиці.

Таблиця

Фізико-механічні властивості плівок на основі модифікованого ПВС

Склад композиції	ПВС		ПВС:МПС 16:1		ПВС:МПС 12:1		ПВС:МПС 8:1	
	Властивість	Умови	σ_p , МПа	ε , %	σ_p , МПа	ε , %	σ_p , МПа	ε , %
	$pH=7$		80	210	69,4	180,6	58,8	206,3
	$pH=4.4$		72,5	334,8	49,2	411,9	33,7	309,1
							44,17	232
							29,88	306,3

Як бачимо, найвищими значеннями механічної міцності на прорив відзначаються плівки на основі чистого ПВС незалежно від методу одержання плівок. Зниження міцності плівок з зростанням вмісту МПС в композиції пояснюється підвищенням гетерогенності системи, що закономірно призводить до зниження механічної міцності зразків. Аналогічно можна пояснити і нижчу механічну міцність модифікованих зразків порівняно з чистим ПВС. Відносне видовження при прориві є найвищим для плівок одержаних з використанням як розчинника кислого буферного розчину. У кожному випадку воно складає більше 300 %, що свідчить про високу еластичність даних плівок.

З метою покращення водостійкості одержаних плівок їх піддавали термообробці за 170 °С впродовж 15 хв. Плівки, у яких як розчинник для ПВС використовували воду, розчинились у воді на протязі 10 хв., а плівки, у яких як розчинник використовували буферний розчин ($pH=4.4$), не розчинялись у воді протягом 24 год.

Отже, за результатами проведених досліджень можна зробити висновок, що введення монтморилоніт-полівінілпіролідоніву суміші та регулювання pH -середовища для розчинення полівінілового спирту суттєво впливає на експлуатаційні властивості плівок та їх водостійкість.

СОРБЦІЯ ФЕНОЛУ СИСТЕМАМИ НА ОСНОВІ КОНЖАК ГЛЮКОМАНАНУ І БЛОКОВАНИХ ІЗОЦІАНАТІВ

К.С. Діденко, Н.В. Козак, В.В. Клепко

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

Стічні води містять велику кількість речовин неорганічної та органічної природи, які мають негативний вплив на довкілля. Серед органічних речовин, які потрапляють у воду як відходи різних галузей промисловості (в тому числі оливкових млинів, рафінування олії, пластмас, шкіри, фарби, фармацевтичної та сталеливарної промисловості), найчастіше зустрічаються нафтопродукти і феноловмісні сполуки. Феноли – токсичні речовини, ГДК яких не має перевищувати 0,001 мг/л. Саме тому, актуальним завданням сьогодення є розробка та дослідження ефективних недорогих сорбентів для вилучення сполук фенолів із стічних вод. На сьогодні є два найбільш поширені методи для очистки води від фенолів – їхня деструкція за допомогою хімічного окиснення або адсорбція [1–8].

Відомо, що природні полімери, наприклад полісахариди, мають здатність зв'язувати велику кількість хімічних сполук, зокрема молекули фенолу шляхом хімічних й фізичних взаємодій. Тому, такі полісахариди як хітин, хітозан, целюлоза, крохмал можна використовувати як ефективні адсорбенти завдяки особливостям їх структури, фізико-хімічних характеристик, хімічній стабільності і високій реакційній здатності [9]. Більше того, присутність таких хімічно-активних груп, як гідроксильні, ацетамідні, амінні веде до високої селективності полісахаридів щодо ароматичних сполук. Тому адсорбція на полісахаридах і їхніх похідних, у тому числі зшитих полісахаридах, може

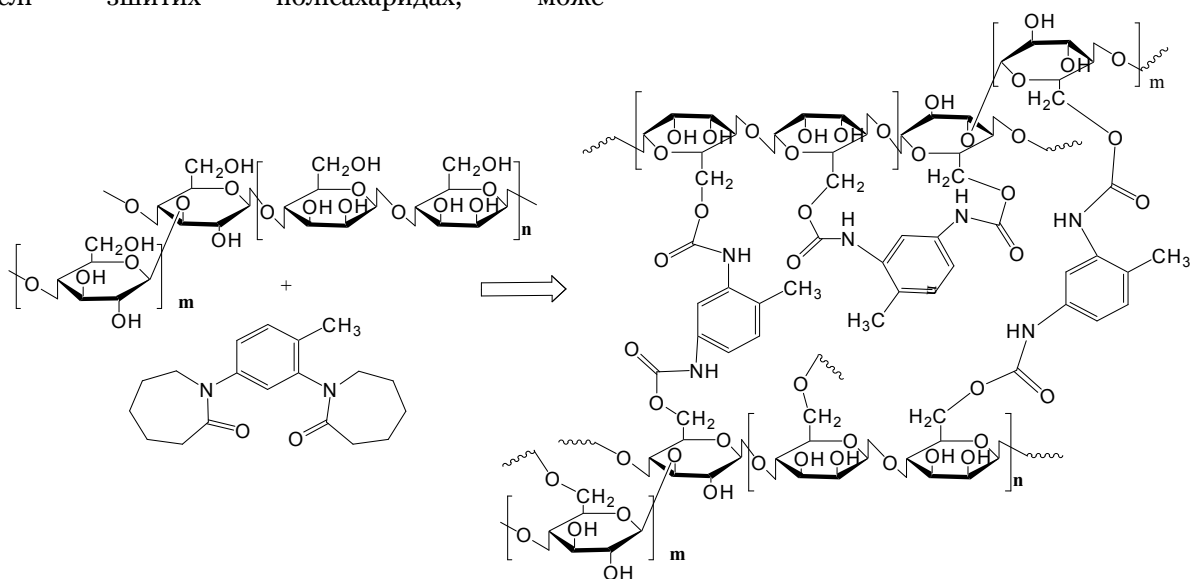
використовуватися у сфері очищення води для вилучення і розділення органічних сполук, зокрема таких як фенол.

Дана робота присвячена синтезу адсорбентів – глікополімерів (ГП) на основі полісахариду конжак глюкоманану (КГМ) зшитого діізоціанатами, блокowanними ϵ -капролактамом (БЦ) і їх здатності до сорбції фенолу з водних розчинів.

Для синтезу адсорбентів на основі КГМ і БЦ, було синтезовано ряд діізоціанатів, блокowanних ϵ -капролактамом (КЛ).

Діізоціанати, блокovanні ϵ -капролактамом (толуїлендіізоціанат (ТДІ-КЛ), дифенілметан-4,4'-діізоціанат (МДІ-КЛ), гексаметилен-1,6-діізоціанат (ГМДІ-КЛ)) отримували шляхом суміщення в атмосфері осушеного інертного газу наважок попередньо нагрітого до 60°C ізоціанату і розплаву блокувального агенту (комплексу " ϵ -капролактаму - $\text{Ni}(\text{acac})_2$ " у надлишку ϵ -капролактаму [14]).

Глікополімери (ГП) на основі КГМ та БЦ одержували у процесі взаємодії гідроксильних груп полісахариду з ізоціанатними групами, що вивільняється за температури термічної дисоціації блокovanого ізоціанату. Синтез ГП проводили у твердій фазі протягом 30 хв. за температури, що на 20°C перевищує температуру термічної дисоціації БЦ, використовуючи попередньо гомогенізовану суміш порошкоподібних реагентів.



Адсорбцію фенолу з водних розчинів зразками ГП проводили за кімнатної температури ($20 \pm 2^\circ\text{C}$) при $\text{pH}=7$ у статичних умовах протягом 7 діб з заданою початковою концентрацією фенолу C_0 (від 0,6 до 50 мг/л). Процес адсорбції контролювали методом електронної спектроскопії в УФ діапазоні, аналізуючи зміну інтенсивності характеристичної смуги поглинання фенолу при 260 нм. Зміну концентрації фенолу у розчинах в процесі адсорбції визначали з використанням попередньо побудованої калібрувальної залежності.

Кількість адсорбованого фенолу розраховували за формулою (1):

$$A = \frac{(C_0 - C) \cdot V}{m}, \quad (1)$$

де C_0 і C – концентрації вихідного розчину фенолу і розчину після адсорбції, мг/л; V – об'єм розчину фенолу, л; m – маса сорбенту, г.

Для пояснення експериментальних даних адсорбції фенолу на глікополімерах на основі КГМ зшитого різними БІЦ були застосовані рівняння ізотерм Ленгмюра (2) і Фрейндліха (3), які в лінійній формі мають вигляд:

$$\frac{1}{A} = \frac{1}{A_{\max} K_L C} + \frac{1}{A_{\max}}, \quad (2)$$

$$\lg A = \lg K_F + \frac{1}{n} \lg C, \quad (3)$$

де K_L – константа рівняння Ленгмюра, пов'язана з енергією або чистою ентальпією; $A_{\max}$ – максимальна сорбційна ємність (мг/г); K_F – константи рівняння Фрейндліха, пов'язана з адсорбційною ємністю; n – константа, яка характеризує енергетичну неоднорідність поверхні.

Залежності C/A від C і $\lg A$ від $\lg C$ мають лінійний характер. Розраховані параметри рівнянь Ленгмюра і Фрейндліха наведено в таблиці. Кінетичні криві й ізотерми адсорбції фенолу на ГП наведено на рис.

Як показують одержані результати, глікополімери на основі зшитого КГМ виявляють хороші адсорбційні властивості.

З рис. і табл. видно, що структура зшивального агенту впливає на сорбційні властивості ГП. Так, для ГП на основі ГМДІ максимальна адсорбційна ємність є найменшою, тоді як для МДІ – найбільшою.

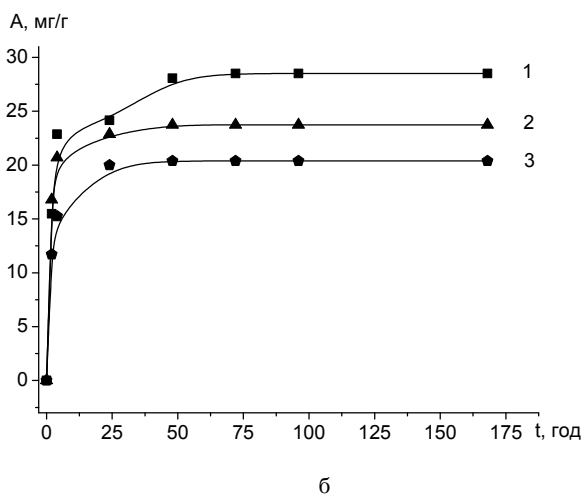
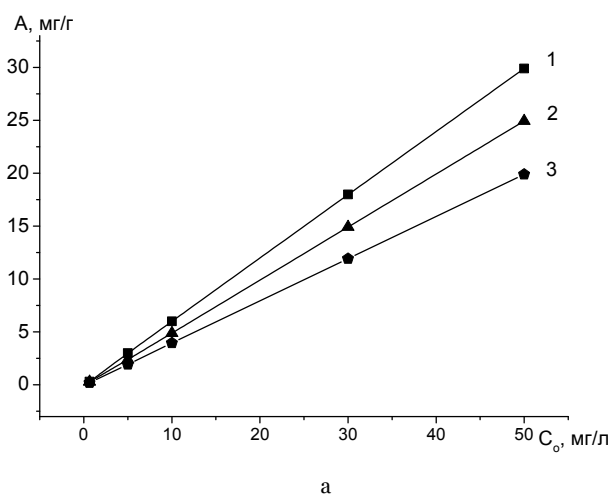


Рисунок. Кінетичні криві (а) та ізотерми адсорбції фенолу (б) на ГП на основі різних діізоціанатів: 1 - ГП(ТДІ-КЛ); 2 - ГП(МДІ-КЛ); 3 - ГП(ГМДІ-КЛ)

Константи рівнянь Ленгмюра і Фрейндліха, коефіцієнти кореляції

Таблиця

ГП	Ленгмюр			Фрейндліх		
	$A_{\max}$, мг/г	K_L , л/моль		$A_{\max}$, мг/г	K_L , л/моль	
ГП(ТДІ-КЛ)	23,3	$9 \cdot 10^{-2}$	ГП(ТДІ-КЛ)	23,3	$9 \cdot 10^{-2}$	ГП(ТДІ-КЛ)
ГП(МДІ-КЛ)	31,2	$1,2 \cdot 10^{-2}$	ГП(МДІ-КЛ)	31,2	$1,2 \cdot 10^{-2}$	ГП(МДІ-КЛ)
ГП(ГМДІ-КЛ)	15,2	$1,9 \cdot 10^{-2}$	ГП(ГМДІ-КЛ)	15,2	$1,9 \cdot 10^{-2}$	ГП(ГМДІ-КЛ)

Адсорбційна рівновага при сорбції з розчинів концентрацією 5 мг/см³ досягається через 24 для ГП на основі МДІ-КЛ і ГМДІ-КЛ і 48 год. для ГП(ТДІ-КЛ). Кількість адсорбованого фенолу зростає зі збільшенням часу контакту з адсорбентом.

Експериментальні дані показують, що залежність C/A від C має лінійний характер. Всі коефіцієнти кореляції R^2 більше за 0,99, з чого можна зробити висновок, що ізотерми адсорбції

можна описувати за допомогою моделі Ленгмюра. Експериментальні дані показують, що модель Фрейндліха також можна застосовувати для опису адсорбції фенолу на ГП (всі коефіцієнти кореляції R^2 для процедури лінеаризації кінетичних кривих є величинами більшими 0,98). З розрахованих із залежності $\lg A$ від $\lg C$ коефіцієнтів рівняння Фрейндліха K_F і n можна зробити висновок, що поверхні для всіх ГП є досить енергетично однорідною, оскільки $1/n$ складає 1.

Адсорбційна ємність ГП, визначена з використанням моделі Ленгмюра, складає 23,3; 15,2 і 31,2 для ГП(ТДІ); ГП(ГМДІ) і ГП(МДІ), відповідно.

Слід відмітити, що одержані залежності максимальної адсорбційної ємності від ступеню заміщення ОН-груп КГМ корелюють з даними ЕПР дослідження проникності ГП для нітроксильного парамагнітного зонда, які вказують на розпушення структури ГП(ТДІ) зі ступенем заміщення 80% у порівнянні з ГП(ТДІ), зі ступенем заміщення 40%.

Таким чином, синтезовані нові адсорбенти – глікополімери на основі рослинного полісахариду конжак глюкоманану, зшитого блокованими діізоціанатами (ТДІ-КЛ, МДІ-КЛ і ГМДІ-КЛ) виявляють хороші адсорбційні властивості щодо фенолу з водних розчинів. Про це свідчить те, що величина адсорбційної ємності ГП співрозмірна з такою для відомих адсорбентів [10] і навіть перевищує деякі з них [11-13].

Для опису адсорбції фенолу на ГП доцільно застосовувати моделі ізотерм Ленгмюра і Фрейндліха, про що свідчать близькі до 1

коефіцієнти кореляції лінеаризації кінетичних залежностей.

Адсорбційна поведінка ГП залежить від структури діізоціанатів, часу контакту з розчином фенолу і ступеню заміщення гідроксильних груп полісахариду. Максимальна адсорбційна ємність є найбільшою для ГП на основі МДІ і найменшою на основі ГМДІ.

1. C. Fan, Y. Sun, Y. Min, et al.: Nonferrous Met. Soc. Chin. 2003, 13, 1008.
2. J. Wu, K. Rudy, J. Sapark: Adv. Environ. Res. 2000, 4, 339.
3. S. Al-Asheh, F. Banat, L. Abu-Aitah: Sep. Purif. Technol. 2003, 33, 1.
4. J. Chern, Y. Chien: Water Res. 2002, 36, 647.
5. V. Vinod, T. Anirudhan: J. Sci. Ind. Res. 2002, 61, 128.
6. R. Juang, F. Wu, R.: Tseng, J. Chem. Eng. Data 1996, 41, 487.
7. P. Canizares, J. Lobato, J. García-Gómez, et al.: J. Appl. Electrochem. 2004, 34, 111.
8. C. Leng, N. Pinto: Ind. Eng. Chem. Res. 1996, 35, 2024.
9. G. Crini: Prog. Polym. Sci. 2005, 30, 38.
10. J.-M. Li, X.-G. Meng, C.-W. Hu, J. Du: Bioresource Technology 2009, 100, 1168.
11. B. Abussaud, H.A. Asmaly Ihsanullah, T.A. Salehb, et al.: J. of Molecular Liquids. 2015.
12. M. Sprynsky, T. Ligor, M. Lebedynets, B. Buszewski J. of Hazardous Mat. 2009, 169, 847.
13. V. Leone, S. Canzano, P. Iovino, et al.: Chemosphere. 2013, 91, 415.

ВПЛИВ ОРГАНО-НЕОРГАНІЧНИХ СПЛУК НА ВЛАСТИВОСТІ ЕПОКСИДНОГО ПОЛІМЕРУ

М.Г. Ткаліч, Л.А. Горбач, О.О. Бровко

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
Харківське шосе, 48, 02160, Київ, Україна
drscorpi@mail.ru

Метою роботи було дослідити вплив співвідношення вихідних реагентів епоксидного олігомеру смоли ЕД-20 та органо-неорганічного силіційвмісного модифікатора, функціоналізованого епоксидною групою (Еп-Si), на адгезію та в'язкопружні властивості затвердженої епоксидної композиції. Як твердник використовували трифункціональний третинний амін ТЕА, який забезпечує формування малодфектної тривимірної сітки. Кількість Еп-Si варіювали в інтервалі 0,5-20 ваг %.

В'язкопружні властивості вільних епоксидних плівок та модифікованих різною кількістю Еп-Si досліджено на динамічному механічному аналізаторі TA Instruments Q800 в інтервалі температур від 20 до 160°C зі швидкістю нагріву 3°C/хв. на частоті 10 Гц в режимі розтягування. Загальну міцність адгезійних з'єднань досліджено методом рівномірного відриву зі сталою швидкістю 10 мм/хв.

Отримані експериментальні результати, свідчать про вплив органо-неорганічного силіційвмісного модифікатора на адгезійні характеристики затвердженої епоксидної

композиції. Суттєве зменшення адгезійної міцності спостерігається для епоксидної композиції з часткою Еп-Si до 1 ваг.%, при подальшому збільшенні модифікатора адгезійна міцність зменшується більш повільно.

Визначено, що кількість Еп-Si впливає як на адгезію, так і на в'язкопружні властивості епоксидної композиції. Визначено, що адгезійна міцність та температура склування затвердженої епоксидної композиції, що містить 0,5% органо-неорганічного Еп-Si, має значно вищі значення в порівнянні з не модифікованими. Подальше збільшення кількості органо-неорганічного органо-неорганічного зменшує температуру склування та адгезійну міцність епоксидної композиції.

Таким чином, встановлено чітку кореляцію між адгезійними та в'язкопружними властивостями епоксидної композиції. Виявлено, що тільки 0,5 ваг.% є оптимальною кількістю силіційвмісного модифікатора Еп-Si, що забезпечує найкращі фізико механічні властивості епоксидного полімеру.

ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ПЕРЕТВОРЕННЯ ПРИ ОТРИМАННІ ТЕРМОПЛАСТИЧНОГО КРОХМАЛЮ ЕКСТРУЗІЙНИМ МЕТОДОМ

В.Ю. Булах, Н.В. Сова, Б.М. Савченко

Київський національний університет технологій та дизайну
вул. Немировича-Данченка, 2, 01011, Київ, Україна
v.b.23@yandex.ru

Встановлено раціональні параметри переробки та основні вимоги при отриманні термопластичного крохмалю (ТПК). Доведено, що введення пластифікатору в кількості 20-30 % мас. суттєво покращує переробку крохмалю. Встановлено, що для кращого проникнення пластифікатору в зерна крохмалю необхідне дозрівання крохмалю, що призводить до покращення властивостей готових виробів.

Зацікавленість у використанні крохмалю як основи для пакувального матеріалу виникла в 1970-х роках, коли екологічна свідомість інтенсивно зростає. З того часу став помітний сталий розвиток нових продуктів. Здатність конкурувати в ціні з традиційними матеріалами, такими як синтетичні полімери, завжди була необхідна для загального визнання цих нових матеріалів [1].

Переваги крохмалю, крім природного походження і біологічного розкладання, в тому, що він має гнучкі ланцюги із сильними внутрішньо-молекулярними зв'язками. Так як крохмаль є типовою гідрофільною речовиною і може містити 30-40 % зв'язаної вологи, то найбільш доступним і поширеним пластифікатором крохмалю є вода. Як пластифікатор також використовують гліцерин, що ґрунтується на здатності, завдяки підвищенню

спіральної структури, крохмалю уповільнювати процеси ретроградації амілози, які призводять до погіршення якісних показників плівки під час її зберігання. Гліцерин є гідрофільним і розчиняється у воді в різних співвідношеннях. Він запобігає появі крихкості плівки, перешкоджаючи надмірному випаровуванню вологи у процесі висушування, а низький тиск пари гліцерину дає змогу залишатися йому в матеріалі протягом тривалого часу [1-3].

Як відомо, крохмаль складається з двох компонентів: лінійної структури (амілоза) та розгалуженої (амілопектин). За своєю природою крохмаль не є термопластом. Утворення ТПК відбувається за рахунок деградації амілопектину при певних напруженні зсуву, температурі і тиску в присутності пластифікатору. Схема утворення ТПК наведена на рис.

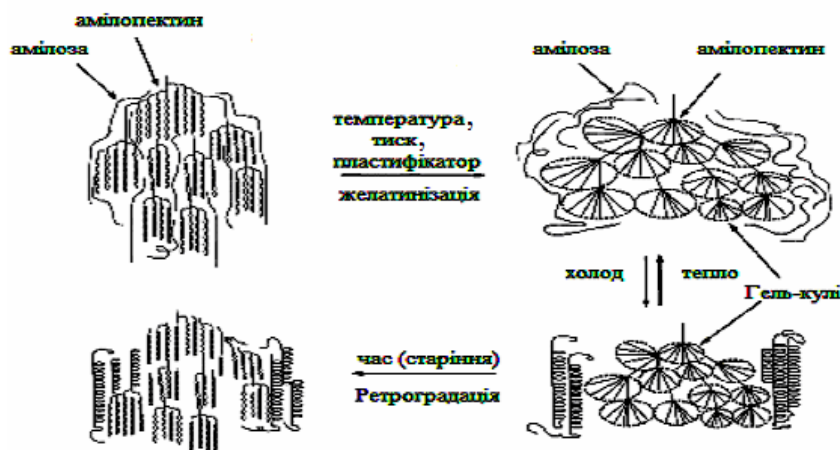


Рисунок. Схема утворення ТПК та його ретроградація

Відомо величезну кількість видів крохмалю. В Україні найпоширеніші картопляний та кукурудзяний крохмаль. Структура поверхні гранул ТПК залежить великою мірою від типу крохмалю, що використовується. У разі використання картопляного крохмалю, гранули є дуже гладкі зі збільшеним вмістом гліцерину.

Крохмаль різного походження має різне співвідношення амілози і амілопектину, тому були проведені дослідження і на основі цих досліджень обрано для створення ТПК - картопляний крохмаль, так як він містить в своєму складі більший вміст амілопектину, що бере активну участь у створенні ТПК. Дані приведені в табл. 1.

Переробка крохмалю є дуже специфічною та потребує досліджень в галузі специфіки отримання ТПК та його властивостей.

Таблиця 1

Вміст амілози та амілопектину в картопляному та кукурудзяному крохмалі

Вид крохмалю	Амілоза, %	Амілопектин, %
Картопляний	21	79
Кукурудзяний	25	75

На основі проведених досліджень було визначено певну особливість отримання ТПК. Важливе значення має саме вміст певної кількості води. Як було досліджено (стандартний метод дослідження вмісту вологи), раціональний вміст вологи в крохмалі має бути 12-14 % мас. При збільшенні або зменшенні кількості води в крохмалі, як додаткового пластифікатору, властивості готового продукту погіршуються. При збільшенні кількості води в крохмалі спостерігається погіршення завантаження в бункер, налипання на шнек в першій зоні завантаження, також утворення бульбашок і навіть часткове спінування готового виробу. Збільшення води в сумішах призводить до мігрування полісахаридів з крохмальних зерен під час пластифікації. У зв'язку з цим матеріал стає більш деформованим. Якщо ж, вміст води в крохмалі менший за 12 %, то спостерігається недопластифікація крохмалю, утворення комків, на виході з екструдера спостерігається не стренга, а виштовхування окремих шматків не пластифікованого матеріалу, також спостерігається скрипіння шнеку через недостатню пластифікацію. Тому на основі цих досліджень можна стверджувати, що вода виступає як пластифікатор та відіграє дуже важливу роль в утворенні ТПК при вмісті води – 12-14 % мас. Але присутність незв'язаної води призводить до ретроградації.

Тим не менш, при деякому вмісті води видовження при розриві починає знижуватися, тому що взаємодія полісахаридів обмежується відносно високим вмістом води. Збільшення вмісту вологи призводить до більш низьких значень максимальних напружень зсуву і таким чином знижує макромолекулярну деградацію. Але також було досліджено, що, якщо додати певну кількість води, пластифікатору та крохмалю, підібрати температуру, тиск та швидкість обертання шнеку можна отримати лус-філ, що й було зроблено на лабораторному одночерв'ячному екструдері ЧП 25х16. Отриманий виріб характеризується гарною еластичністю, що необхідно для пакувальних матеріалів, що використовуються для упаковки побутової техніки. Вміст компонентів наведені в табл. 2.

Проводились дослідження підбору пластифікатору та кількості його використання. Для дослідження використовували різні пластифікатори такі як: гліцерин, поліетиленгліколь (ПЕГ) та поліпропіленгліколь

Таблиця 2

Вміст компонентів у композиції

Номер композицій	Крохмаль	Гліцерин	Вода
1	50	10	40
2	45	15	40
3	40	10	50

(ППГ) в кількості від 10 до 50 % мас. Якщо вміст пластифікатору складає 10 % мас., то відбувається явище, аналогічне як при недостатній кількості води. Присутність пластифікатору, навпаки, зменшує швидкість кристалізації при постійному вмісті води. Через велику в'язкість пластифікатору з'являються дефекти на поверхні гранул, викликані їх липкістю. У матеріалів з ТПК пори ростуть із зростанням вмісту гліцерину з 20 до 25 % мас. Подальше збільшення кількості пластифікатора до 30 % мас. призводить до розвитку компактної желатинізованої внутрішньої структури гранул, де з'являються поодинокі зерна крохмалю. Під час переробки спостерігався нагрів пластифікатору, дуже швидкий саморозігрів матеріалу, матеріал налипав на шнек і відбувалося часткове потрапляння пластифікованого матеріалу в екструдер з дуже малою продуктивністю. Отриманий матеріал на виході з екструдера був дуже липкий, за рахунок великого вмісту пластифікатору, але дуже еластичний, з часом швидше втрачав вологу, висушувався, в порівнянні з композиціями з меншим вмістом пластифікатору. Якщо пластифікатору забагато, то погіршується процес завантаження в екструдер, відбувається налипання на шнек в зоні завантаження, починається процес нагрівання пластифікатору і він переходить в більш рідкий стан. Якщо пластифікатору замало, то процес пластифікації відбувається частково, і на виході з екструдера отримуємо розсипчасту не пластифіковану масу. Гліцерин, сорбітол або гліколь поводять себе як розчинники і знижують взаємодію між молекулами і отже, вони зменшують міцність на розрив. Але в той же час вони виступають як пластифікатори, які покращують рухливість макромолекул і призводять до зростання видовження при розриві. Але цей процес триває тільки, якщо вміст гліцерину становить до 30 % мас. Тому виходячи з проведених досліджень раціональним вмістом пластифікатору для отримання ТПК є 20-30 % мас.

Важливу роль в отриманні ТПК відіграє час пластифікації. Якщо його недотримуватись, то композиція недопластифікована та не має певних властивостей.

Досліджено вплив температури та тиску на процес екструзії ТПК. Раціональні параметри переробки та основні вимоги при отриманні ТПК наведено в табл. 3.

Оскільки ТПК є термочутливим та схильним до деструкції, якщо значення параметрів переробки вищі за наведені в табл.3

Таблиця 3

Раціональні параметри переробки та основні вимоги при отриманні ТПК

№п/п	Температура по зонах екструдера, °C	90, 110, 120
1	Екструдер	L/D 16-20
2	Швидкість обертання шнеку, об/хв.	25-30
3	Тиск, МПа	5,0-6,0, не >10,0
4	Тривалість перебування в екструдері, хв.	5-6
5	Вміст води в крохмалі, % мас.	12-14
6	Дозрівання крохмалю, години	5-6
7	Тиск деградації, МПа	3,0-5,0

відбувається саморозігрів матеріалу, поживіння стренги, утворення в ній бульбашок. Якщо ж значення параметрів нижчі зазначених, то матеріал повністю не пластикується, стренга біла, шорстка, а іноді процес екструзії взагалі не відбувається. Матеріал накопичується в зоні завантаження і далі не рухається. Тому так необхідно ретельно контролювати параметри переробки композицій.

В процесах дослідження виявили, що для отримання більш якісного змішування та кращого проникнення пластифікатору в зерна крохмалю необхідно дозрівання крохмалю, що в свою чергу покращує властивості готових продуктів.

Як процесінгову добавку вводили гліцерин моностеарат (ГМС), використання якого зменшує втрати тиску при течії, знижує тиск в системі, підвищує міцність, покращує структуру, в його присутності відбувається краще проникнення пластифікатору в зерна крохмалю, матеріал набуває кращого зовнішнього вигляду. Визначено умови розчинення ГМС в гліцерині. Запропоновано за новітньою технологією розчиняти ГМС в

розігрітому гліцерині, а потім з'єднувати з крохмалем та чекати його дозрівання, що дозволило рівномірно розподілити невелику кількість пластифікатору по всьому об'єму композиції. Раціональний вміст ГМС – 0,5 – 1 % мас.

З метою зменшення кількості гліцерину, як співпластифікатору, а також для здешевлення готового продукту додатково вводили стеаринову кислоту, в кількості 1-5 % мас. Але стренга під час екструзії розшаровувалася, виштовхувались шматки стренги, подібні до гранул. Шматки були білими та не пластифікованими.

Таким чином, можна зробити висновок про те, що введення пластифікатору та ГМС суттєво впливає на параметри переробки композицій та покращує якість готових продуктів. Доведено, що вода виступає як пластифікатор та відіграє дуже важливу роль в утворенні ТПК (раціональний вміст води 12-14 % мас). Встановлено, що при отриманні ТПК необхідно контролювати: температуру, тиск, час перебування в екструдері, вміст води в крохмалі, час пластикації та час дозрівання крохмалю. Дотримання певних параметрів переробки впливає на властивості готових виробів.

1. Biodegradable packaging materials based on polysaccharides (starch). Rybkina, S.P., Pakhareno, V.V., Bulakh, V.Y., Pakhareno, V.A. // International Polymer Science and Technology. 2013. - Volume 40. - Issue 6. - Pages T43-T48.
2. Отримання біодеградуєбельних полімерів на основі поліетилену/ В.Ю. Булах, А.В. Сидоренко, Н.В. Сова [та інші.] // Хімічна промисловість України. – 2013. – № 6. – С. 27-30
3. Булах В.Ю. Термопластичні композиційні матеріали на основі крохмалю. Дослідження кінетики процесу ретроградації./ Булах В.Ю., Сова Н.В., Пахаренко В.О., Савченко Б.М., Матвієнко В.С.// Хімічна промисловість України. 2015. - №1(126). - с. 20-25.

ВПЛИВ АРМУЮЧИХ ОРГАНІЧНИХ ВОЛОКОН НА ВЛАСТИВОСТІ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ ПОЛІАМІДУ ФЕНІЛОН

О.І. Буря, О.О. Набережна, С.П. Сучиліна–Соколенко, В.А. Чернов

Дніпродзержинський державний технічний університет
Дніпробудівська 2, 51918, Кам'янське, Україна
ol.burya@gmail.com

В роботі приведені результати фізико-механічних та триботехнічних досліджень розроблених органопластиків на основі ароматичного фенілону С-1, армованого дискретними органічними арамідними волокнами сульфон-Т та фенілон. Покращення цих властивостей до 2 разів корелює з результатами ІЧ-спектрального аналізу, які показали сильну міжполімерну взаємодію між волокном та матрицею, утворення нових зв'язків різних хімічних груп.

В даний час в світі існує велика кількість полімерних композиційних матеріалів, які використовуються в різних галузях промисловості. Виробництво нових функціональних матеріалів - актуальний напрям, що дозволяє значно спростити і здешевити технології виробництва з їх застосуванням [1]. Справжній бум в сучасному композиційному матеріалознавстві виник в першій половині ХХ ст., Коли з'явилося промислове виробництво високоякісних скловолокнистих матеріалів і фенолформальдегідних смол. На сьогодні все більше застосування знаходять композити на основі високоміцних органічних волокон. Ще за прогнозами 90-х р.р. середньорічний приріст органопластиків (ОП) склав (в США) 30% в порівнянні з 11,3% для склопластиків і 23,7% для вуглепластиків. Їх перевага в порівнянні зі скляними волокнами обумовлена не тільки великим модулем пружності (60 ... 80 ГПа), а й значно (в 1,3 рази) меншою щільністю, що особливо важливо для створення виробів вузлів тертя і механізмів, які працюють в екстремальних умовах [2]. В силу своєї затребуваності, зростає число наукових робіт по створенню нових композиційних матеріалів, що перевершують за своїми властивостями вже відомі. Науковий досвід в цій сфері показує, що армування полімерів в значній мірі підвищує експлуатаційні характеристики матеріалів.

З огляду на вищесказане, підхід до вибору матриці та армуючих елементів залишається найважливішим завданням. Нами була обрана термопластична матриця - фенілон С-1 (ТУ 6-05-221-101-71), хімічне дискретне волокно - сульфон-Т (довжиною 3 мм; міцністю 500-569 МПа, подовженням 16-18%, модулем пружності $5,9 \cdot 10^3$ МПа, густиною 1,45-1,46 г/см³, працездатністю в інтервалі температур 573-623 К) та термостійке волокно фенілон (довжиною 3 мм; міцністю 690 МПа, подовженням 15-20%, модулем пружності $9-12 \cdot 10^{-3}$ МПа, густиною 1,37-1,38 г/см³).

Суміші вихідних матеріалів отримували в обертальному електромагнітному полі з подальшою переробкою в блочні вироби методом компресійного пресування. Поєднання

властивостей і форм компонентів, сумісних з сучасними технологіями переробки полімерів, забезпечило створення нових конструкційних матеріалів. Досліджувалися фізико-механічні характеристики матеріалів згідно ГОСТ 15139-69, ГОСТ 4651-82 та ГОСТ 9450-76. В режимі без змащування знос зразка оцінювали на дисковій машині тертя за схемою диск (сталь 45) – пальчик із композиту (Ø 10 мм, висота 10 мм) при тиску 0,6 МПа, швидкості ковзання 1 м/с шлях складав 1000 м. Для здійснення ІЧ-спектрального аналізу використовували ІЧ-спектрометр VERTEX 70 (Німеччина, фірма Bruker).

Характер взаємодії в'язучого з наповнювачами дуже складний та до кінця непізнаний. З одного боку ця складність полягає в тому, що між ними виникають ковалентні зв'язки, з другого боку – в тому, що у полімерної матриці та армуючому волокні різні значення усадки, в результаті чого наповнювач виявляється міцно закріпленим в матриці полімера. Фактором, який визначає властивості ОП є фізичний контакт, тобто тиск та внутрішнє тертя складових [3]. Було проведено ряд досліджень отриманих ОП, за результатами яких визначено оптимальні за вмістом армуючого волокна в в'язучому (табл.): сульфон-Т - 10, фенілон - 5 мас. %.

Виявилося, що армування сприяє зміцненню структури. Спостерігалось підвищення міцності до 2 разів, зносостійкості в 1,6 - 1,9 рази, при одночасному зниженні коефіцієнта тертя в 1,65 - 2,15 рази відповідно для армованих композитів волокнами сульфон - Т та фенілон, в порівнянні з вихідним пластиком. Таке підвищення міцнісних характеристик може обумовлюватись зміною поверхневого натягу, причиною якого може бути утворення водневих зв'язків, іонізації поверхні та утворенню більш стійких міжмолекулярних зв'язків у системі полімер – волокно [3].

Даний факт підтвердили дослідження ІЧ-спектрального аналізу отриманих ОП при оптимальному співвідношенні компонентів та вихідних компонентів (див. рис.).

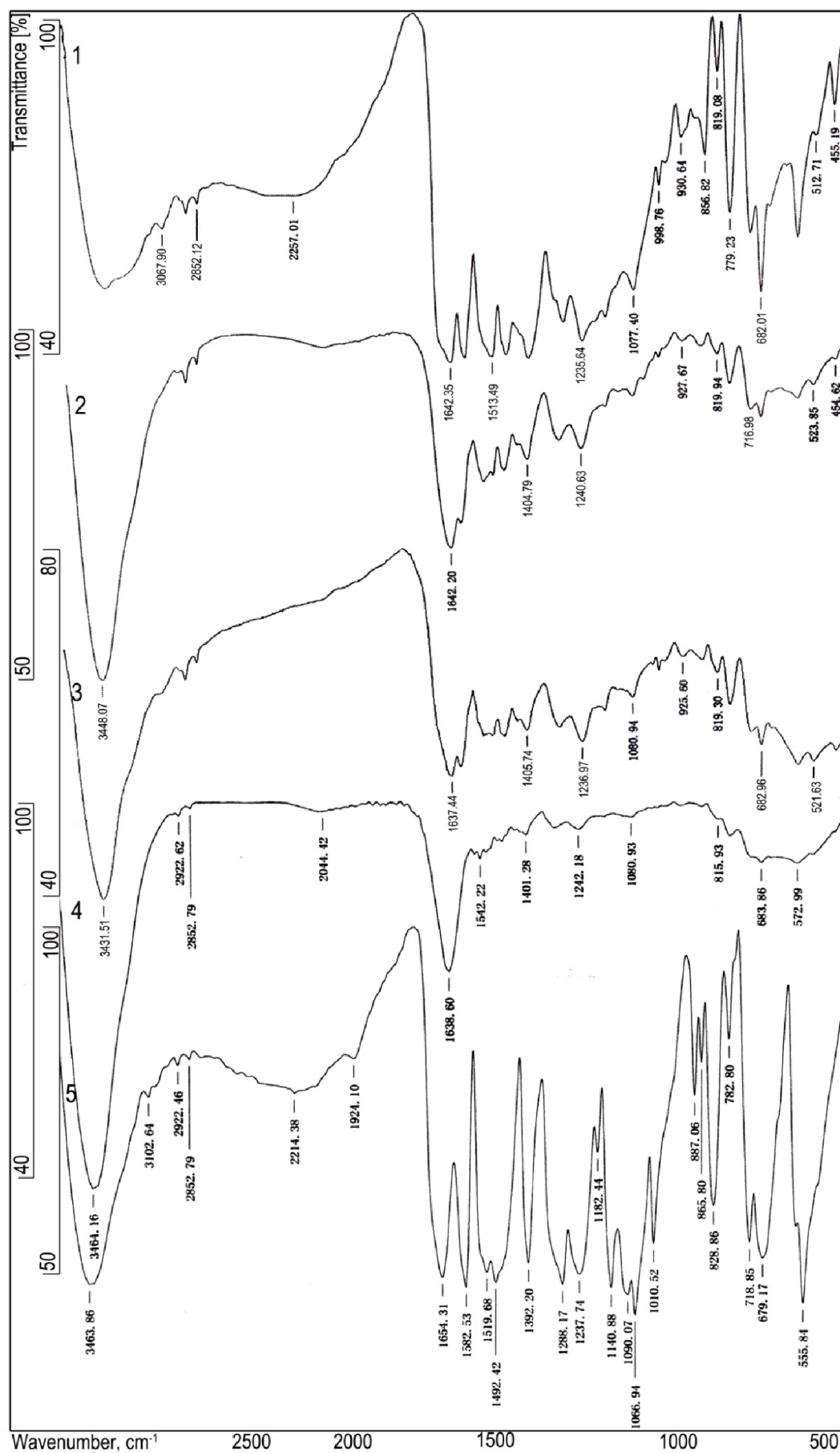


Рисунок. ІЧ-спектри волокон сульфон-Т (5) та фенілон (1), фенілону С-1(3) та органопластиків на його основі, армованих волокнами сульфон-Т (2) та фенілон (4)

Таблиця

Властивості органопластиків

Показники/ Матеріал	Фенілон С-1	Фенілон + 10 мас.% волокна сульфон-Т	Фенілон + 5 мас.% волокна фенілон
Твердість, МПа	328	406	360
Мікротвердість, МПа	281	285	298
Ударна в'язкість, кДж/м ²	32	33	43
Межа текучості при стисненні, МПа	203,8	216,6	253,7
Модуль пружності, ГПа	2,5	3,2	3,4
Модуль зсуву, ГПа	1,0	1,3	1,7
Модуль об'ємної пружності, ГПа	1,45	2,2	2,6
Інтенсивність зносу, 10 ⁻⁸	3,39	2,06	1,81
Коефіцієнт тертя	0,51	0,32	0,24

Аналітичне порівняння ІЧ – спектрів блочного – фенілону С-1 (рис.-3), волокон сульфон – Т (рис.-5), фенілон (рис.-1) та ОП на їх основі (рис.-2,4) показав, що:

- реакційна здатність волокна сульфон вище, ніж матриці - сополіаміду С-1, в основному за рахунок наявності потрібних (кумуляованих подвійних зв'язків) і заряджених груп;

- спостерігається сильна взаємодія в ОП між волокнами сульфон та фенілон з матрицею;

- найбільш ймовірні міжполімерні зв'язки: водневі між кінцевими - NH₂- і амідними групами; хімічні, внаслідок взаємодії нітрильних, ізонітрильних, алільних, ізотіоціанатних і енольно-ефірних груп;

- в волокні фенілон є первинні аміно-групи, поєднанні Н-зв'язками, амідні групи знаходяться в асоційованій групі, спостерігається утворення імінієвих катіонів;

- між волокном сульфон і сополіамідом С-1 є взаємодії, в основному за рахунок утворення нових хімічних, водневих і іонних зв'язків, в яких приймають участь -SO₂-групи;

В волокні сульфон-Т було виявлено більше реакційно-здатних центрів, ніж в матриці. Особливо це характерно для області коливань $\nu=2850-1920$ см⁻¹, що відповідає зарядженим групам, які містять іони нітрогену з потрібним та подвійним зв'язками типу -N⁺ $\equiv$ C⁻, N $\equiv$ N⁺ -H, = N⁺ = N⁻, NC⁺. Крім того в спектрі волокна проявляються інші заряджені групи: ν (COO⁻) = 555,84 см⁻¹, ν (-NH₃⁺) = 1519,68 см⁻¹, ν (HSO₄⁻) = 1066,94 см⁻¹ й ангідридна ν (-COOCO-) = 1090,07 см⁻¹.

Реакційно - здатним є і волокно фенілон, що містить іонні, R-NH₃⁺, R-COO⁻ та кето-енол еніміні, етерні й естерні зв'язки, поява нових

смуг свідчить про вивільнення амідних зв'язків від своїх внутрішньо полімерних Н - зв'язків. Відсутність широкої смуги в ІЧ- спектрах в області 2700 – 1650 см⁻¹ свідчить про активні центри матриці та волокна, що знаходяться в найбільшій взаємодії, поблизу евтектичної точки. Тому міжцепна взаємодія в ОП між волокном та пластиком найбільш суттєва зі сторони волокнистого наповнювача. Полоса в області ν (N - H) груп зсувається в ближню область в порівнянні з вихідним фенілоном та стає ширшою. Такі зміни свідчать про взаємодію волокна з матрицею – виникнення міжполімерних зв'язків.

Таким чином, розроблені ОП на основі фенілону С-1, армованого органічними волокнами: сульфон – Т та фенілон мають кращі фізико-механічні та триботехнічні характеристики, завдяки утворенню міжполімерних зв'язків в системі матриця – наповнювач, що пов'язане зі зміною протяжності супряженої електронної хмари вздовж молекул як волокна, так і матриці, в місцях 1,4 – заміщення в бензольних кільцях та утворенням єдиної π – міжполімерної хмари.

1. Набережная О.А. Органопластики - перспективные материалы будущего / О.А. Набережная, А.И. Буря - Композитные материалы: междунар. научно-техн. сб. / Украинский технолог. акад., Днепрозг гос.техн. ун-т; ред. А.И. Буря. - Д.: [б. и.], 2016. - Т.9, № 2. - С. 3 - 33
2. Михайлин Ю.А. Термостойкие полимеры и полимерные материалы / А.Ю. Михайлин – С.- Петербург: Профессия, 2006. - 490с.
3. Карпинос Д.М. Полимеры и композиционные материалы на их основе в технике/ Д.М. Карпинос, В.И. Олейник – Киев: Наук. думка, 1981. – 180 с.
4. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул / Л. Беллами. [Пер. с англ. В.М. Акимова, Ю.А. Пентина, Э.Г. Тетерина] – Москва, 1963 – 590 с.

РАЗРАБОТКА, ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ И ПРИМЕНЕНИЕ МЕТАЛЛОПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ФЕНИЛОНА

А.И. Буря, Е.А. Ерёмкина

Днепропетровский государственный технический университет
51918, г. Камянское, ул. Днепропетровская, 2а, Украина
eka.yeriomina@gmail.com

Сегодня значительное развитие техники благоприятствовало расширению применения термо- и теплостойких полимеров, отличающихся длительной работоспособностью в широком диапазоне температур, высокими прочностными свойствами, устойчивостью к деформациям и воздействию агрессивных сред.

Ароматический полиамид фенилон – многообещающий термостойкий полимер конструкционного назначения, который может длительно эксплуатироваться до температуры 523 К, не уступающий по прочности лучшим маркам армированных пластиков. Однако переработка фенилона в изделия вызывает определенные сложности, такие как низкая деформируемость и текучесть в области температур размягчения, что сужает температурный интервал переработки фенилона и требует приложения больших давлений, вследствие чего появляются ограничения размеров изделий. Модификация фенилона различными видами наполнителей также

сопровождается трудностями, связанными с недостаточной адгезионной прочностью между полимерной матрицей – фенилоном и наполнителем. Как следствие, снижаются прочностные показатели и теплостойкость композитов, причем, тем больше, чем выше их содержание. Поэтому разработка металлополимеров на основе термостойкого ароматического полиамида фенилона с повышенной адгезионной прочностью между фенилоном и наполнителем является актуальной задачей при создании композитов с повышенными физико-механическими свойствами.

В качестве наполнителей ароматического полиамида были выбраны мелкодисперсные порошки карбонильного никеля (ПНК-2К10, ГОСТ 9722–97), меди (ПМС-1, ГОСТ 4960–2009), алюминия (ПА-1, ГОСТ 6058–73), титана (ПТК-1(2), ТУ 14-22- 57-92) и бронзы (Бр О5Ц5С5, ГОСТ 613–79), основные свойства которых приведены в табл. 1.

Таблица 1

Основные свойства пресспорошков

Символ	Цвет пресс-порошка	Плотность, кг/м ³	Насыпная плотность, кг/м ³	Температура плавления, К	Размер частиц, мкм
С-1	розовый	1350	200 – 300	546*	35 – 50
Ni	серый	8900	1200 и больше	1726	12 – 21
Cu	красный	8960	1250 – 2000	1356	33 – 57
Al	серебристо-белый	2699	960	934	129 – 172
Ti	серебристо-белый	4505	2850	1933	158 – 284
Br	золотистый	8800	3700 – 4700	1203 – 1373	43 – 90

* Температура размягчения по Вика

Пресскомпозиции состава: фенилон С-1 + 5 – 20 масс.% мелкодисперсного металлического наполнителя готовили путём смешения компонентов во вращающемся электромагнитном поле в присутствии ферромагнитных частиц. Приготовленные таким образом смеси таблетировали и перерабатывали в изделия методом компрессионного прессования. Свойства разработанных металлополимеров исследовали по методикам, которые соответствовали ГОСТам для пластмасс.

Результаты электронно-микроскопических исследований свидетельствуют о том, что металлические наполнители равномерно распределяются в полимерной матрице за счет оригинальной методики смешения смесей композиций во вращающемся электромагнитном поле. Данное достижение позволило получить металлополимеры с изотропным комплексом

свойств, что невозможно при использовании волокон в качестве наполнителей.

Металлические наполнители оказывают сильное воздействие на полимерную матрицу. Рентгенографически, это воздействие проявляется в симбатном содержании наполнителя увеличении среднего размера кристаллитов при одновременном уменьшении кратчайшего расстояния (см. табл.2). Электронная микроскопия свидетельствует о появлении новых структур на границе полимер – наполнитель. Наполнители, выступая в качестве центров кристаллизации, способствуют развитию более совершенных структур в межфазном слое: от полимолекулярных глобул (для металлополимера, наполненного порошком алюминия) до кротовидных структур (в присутствии титана). В пограничном же слое полимер – наполнитель макромолекулы

фенилона выпрямляются и агрегируют в ориентированные фибриллярные структуры вокруг частиц наполнителя. Разрушение всех наполненных систем происходит по адгезионно – когезионному механизму – на поверхности частиц видны отдельные глобулы полимера. При этом, на весьма больших удалениях от границы раздела фаз глобулярная структура полимера, размеры

глобул и плотность их упаковки остаются прежними, свойственными исходному полимеру. Изменения в ИК-спектрах поглощения также указывают на термохимические превращения, протекающие при наполнении фенилона, что связано с активным воздействием наполнителей на процесс структурирования металлополимеров.

Таблица 2

Свойства металлополимеров на основе фенилона, содержащие 15 масс.% наполнителя

Свойства	Фенилон	Al	Br	Cu	Ti	Ni
Степень кристалличности, %	0	34	48	55	24	61
Кратчайшее межатомное расстояние, нм	0,56	0,50	0,49	0,47	0,50	0,46
Термостойкость, К	714	716	699	705	714	715
Потеря массы при 773 К, масс. %	36,4	32,6	41,0	39,7	33,1	31,3
Коэффициент термического линейного расширения в температурном интервале 298 – 498 К, $\alpha \cdot 10^{-6}$, К ⁻¹	37,03	36,56	36,62	35,37	33,16	26,63
Температура стеклования, К	457	571	579	577	553	465
Теплопроводность, Вт/м·К	0,255	0,354	0,390	0,337	0,369	0,326
Теплоемкость, кДж/кг·К	1,38	1,076	1,06	1,11	1,069	1,13
Температуропроводность, $\alpha \cdot 10^{-6}$, м ² /с	0,134	0,223	0,238	0,193	0,229	0,186
Плотность, кг/м ³	1350,0	1476,0	1549,0	1570,3	1518,2	1550,9
Электропроводность, Ом ⁻¹ ·см ⁻¹	0,83·10 ⁻¹⁴	0,2·10 ⁻¹⁴	0,1·10 ⁻²	0,6·10 ⁻¹³	0,6·10 ⁻¹³	0,6·10 ⁻¹³
Диэлектрическая проницаемость	5,9	8,9	–	7,5	7,8	7,2
Удельное объемное сопротивление, Ом·см	1,2·10 ¹⁴	6,7·10 ¹⁴	8,1·10 ²	6,3·10 ¹⁴	16·10 ¹⁴	17·10 ¹⁴
Твердость, МПа	180	221	230	227	260	241
Предел текучести при сжатии, МПа	228,8	251,3	261,7	267	269	259,5
Предел пропорциональности при сжатии, МПа	152,6	187,5	200,8	210,0	203,0	212,8
Модуль упругости при сжатии, ГПа	2,75	3,31	3,06	2,99	3,35	3,10
Работа разрушения, кДж	36,9	41,2	39,7	42,5	43,0	41,6
Ударная вязкость, кДж/м ²	30,8	34,8	14,1	13,2	35,6	42,0
Интенсивность износа при трении без смазки, $\cdot 10^{-8}$		0,92	1,9	2,08	1,3	0,35
Коэффициент трения при трении без смазки		0,35	0,27	0,39	0,25	0,43
Интенсивность износа при трении со смазкой, $\cdot 10^{-8}$		0,16	0,03	0,22	0,84	2,0
Коэффициент трения при трении со смазкой		0,055	0,038	0,078	0,05	0,06
Температура в зоне контакта, К		335	331	353	333	346

В ходе исследований теплофизических характеристик металлополимеров (см. табл. 2) установлено, что наполнение ароматического полиамида металлическими частицами приводит к положительному эффекту. Частицы металлов не снижают термостойкость полимерной матрицы в области рабочих температур, уменьшают коэффициент термического линейного расширения на 4 – 56% в температурном интервале 298 – 523 К, а так же повышают температуру стеклования на 8 – 120 К. Металлические Нп снижают удельную теплоемкость на 32 – 32 %, повышая коэффициенты теплопроводности и температуропроводности на 26 – 46 и 30 – 50 %, соответственно. Также была обнаружена корреляция между термическими свойствами и структурными превращениями на молекулярном уровне. Установлено, что рентгеновская степень кристалличности коррелирует с удельной теплоемкостью, коэффициентами температуропроводности и теплопроводности.

В ходе исследований физико-механических свойств разработанных металлополимеров обнаружено, что вокруг металлических частиц

образуется более плотная структура, о чем свидетельствует сравнение плотностей вычисленных за законом аддитивности и гидростатическим методом. Данная структура ведет к повышению свойств металлополимеров по сравнению с ненаполненным полимером (см. табл. 2).

Было установлено, что среди изученных материалов металлополимеры с бронзой в качестве наполнителя являются оптимальными для использования в электро- и радиопромышленности в качестве токосъемников, обеспечивающих электрический контакт с подвижными деталями, а также в узлах трения машин, не допускающих накопления статического электричества. По результатам исследований на ударную вязкость можно рекомендовать металлополимеры, содержащие алюминий, титан или никель, для работ с ударными нагрузками.

В ходе проведения трибологических испытаний было установлено, что оптимальное содержание наполнителей, при котором максимально улучшается износостойкость

ароматического полиамида фенилон С-1, является 15 масс.%. В режиме трения без смазки, интенсивность износа, при введении оптимального количества карбонильного никеля или меди, уменьшается в 20 и 1,5 раза соответственно. В условиях трения со смазыванием маслом «Индустриальное-50» наибольшей износостойкостью обладает МП, содержащий бронзу, что объясняется его склонностью к диссипации тепла с поверхности трения.

Сравнивая износостойкость разработанных металлополимеров с износостойкостью подшипниковых бронз или антифрикционных силуминов видно, что она значительно выше. Таким образом, металлополимеры на основе полиамидной матрицы имеют большой потенциал для использования в деталях автомобилей, тракторов, комбайнов и других сельскохозяйственных машин. Помимо улучшения технических характеристик многих ответственных деталей, их использование способно обеспечить снижение их массы на 20 – 30 %, повысить долговечность машин и механизмов и значительно снизить их материалоемкость и трудоемкость в процессе эксплуатации.

Учитывая вышеизложенное, из разработанных металлополимеров были изготовлены:

втулки для шкворневых узлов, а также тормозных систем троллейбусов марок ЗИУ, ЮМЗ, Skoda взамен бронзы, которые показали хорошую работоспособность и надежность при эксплуатации. Благодаря чему, замена серийных деталей узлов трения троллейбусов из сплавов на основе цветных металлов на металлополимерные становится рентабельной;

глазки пальчикового механизма зерноуборочного комбайна ЗК ДОН 1500, испытания которых проводились на стенде, представляющем собой собранный пальчиковый механизм со средней частью шнека жатки, заключенного в герметичную камеру. На дно камеры насыпали кварцевый песок, который в

процессе вращения пронизывал пальцы шнека, создавая условия для имитации абразивного износа. Стендовые испытания показали, что металлополимеры превосходят по износостойкости известные аналоги и могут быть рекомендованы для производства глазков шнека жатки;

вкладыши подшипников скольжения рольгангов прокатных станков, изготовленные из металлополимеров, имеют реальный срок службы в 7 – 8 раз больший, чем бронзовые вкладыши, что позволяет увеличить межремонтный период рольгангов до 15 месяцев.

Благодаря ценному комплексу свойств разработанные металлополимеры нашли применение и в других отраслях промышленности. На сегодня уже известны и другие примеры успешного внедрения металлополимеров на основе ароматического полиамида. Так, изделия из металлополимеров на основе фенилона были применены в качестве конструкционного материала, эксплуатирующегося в широком интервале температур, подшипников, зубчатых колес, уплотнительного материала для различного рода запорных устройств и т.д.

О рентабельности применения изделий из фенилона можно судить из многочисленных примеров. Металлополимеры без сомнений перспективный класс конструкционных материалов, обладающий эксплуатационными свойствами, значительно превосходящими ближайшие аналоги. Уже сегодня они превосходят по плотности, усталостной прочности, вязкости разрушения, ударной прочности, другим механическим показателям, а также по огнестойкости и коррозионной устойчивости, благодаря чему технико-экономическая эффективность применения металлополимеров не вызывает сомнений. Будущее за композиционными материалами, важное место среди которых занимают металлополимеры.

ВЗАЄМОДІЯ В СИСТЕМАХ ПОЛІМЕР-НИЗЬКОМОЛЕКУЛЯРНА РЕЧОВИНА-ПОЛІМЕР

М.В. Анощенко, Т.М. Базилюк

Київський національний університет імені Т.Г. Шевченка
Володимирська 60, 01601, Київ, Україна
marina.anoshenko@gmail.com

Відомо, що системи кополімер стиролу і акрилонітрилу – ПС (САН-ПС) є системами з обмеженою сумісністю. Взаємодія в міжфазному шарі таких систем забезпечується π - π -електронною кон'югацією фенільних кілець стирольної складової САН і ПС. Але для полімерних систем виникає проблема некопланарності відповідних фенілів, які зв'язані з макроланцюгами. На нашу думку, існує можливість корекції копланарності за рахунок третього компонента - низькомолекулярного арена.

З літератури відомі подібні стійкі комплекси для низькомолекулярних систем арен-арен. З іншого боку відомі комплекси аренів з сильними кислотами Льюїса, зокрема тетраціанетиленом (TCNE) [1]. Аналогічні комплекси відомі і для систем полімер- TCNE. [2].

Методом діелектричної релаксації досліджено композиції кополімер стиролу і акрилонітрилу (азеотропного складу) – ПС, а також потрібні системи САН-ПС-низькомолекулярна речовина (НМР). За зміною діелектричних характеристик в температурних областях прояву *krank-schaft* коливань [3] і α -релаксації (САН) робили висновки про рівень міжмолекулярної взаємодії в системах з різним співвідношенням компонентів.

Область *krank-schaft* коливань може проявлятися лише, якщо кополімер містить ди-, три-, тетради стирольних послідовностей. В зв'язку з цим, методом ІЧ-спектроскопії ми довели їх наявність в досліджених зразках САН, а крім того, і наявність олігоад з 5-6 стирольними послідовностями.

У роботі застосовувались промислові термопластичні полімери САН і ПС:

Середньов'язкісні молекулярні маси (M_n) і температури склування склали:

САН: 54560 (ДМФА, 20°C). Температура склування (T_g): 108°C), ОГХ

ПС: 237775 (хлороформ, 25°C). Температура склування (T_g): 98°C), ОГХ

Змішування САНу з ПС проводили подвійною екструзією при температурах на 20-30°C вище за температури текучості САН і ПС.

Зразки формували у вигляді плівок (пресування при 150°C, тиск 100 атм.).

В якості НМР застосовували ацени: бензол, толуол, стирол і кислоти Льюїса: 1-ціанетилен, тетраціанетилен.

Введення НМР (~1%) відбувалося в умовах сорбції в ексикаторі при кімнатній температурі: системи полімер- TCNE отримували в розчині (хлороформ).

На Рис. 1 представлена температурна залежність тангенса кута діелектричних втрат для систем САН-ПС:

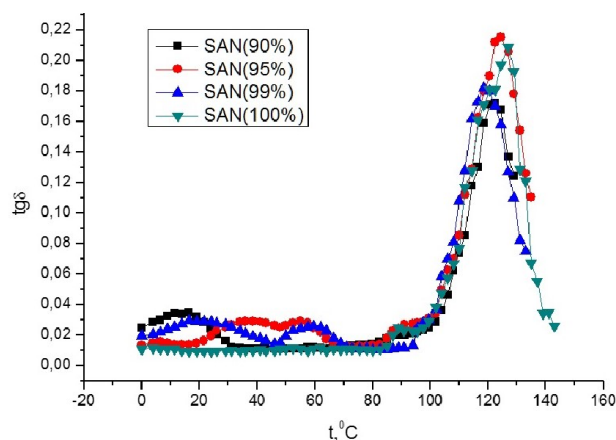


Рисунок 1. Температурна залежність $tg\delta$ для композицій:САН-ПС

Видно, що $\max tg\delta$ (T_a) для систем САН-ПС зсувається в бік менших температур (3-5°C) порівняно з $T_a(\text{САН})=123^\circ\text{C}$. Температурна область *krank-schaft* коливань (40-50°C) для систем САН-ПС проявляється більш різко ніж в чистому САН, причому окремо виділяються *krank-schaft* - області САНу і ПСу.

Порівняльна характеристика систем САН-ПС-стирол (рис.2) показує що область α -релаксації є або незмінною, або зміщується в сторону більших температур (система САН:ПС=90:10%).

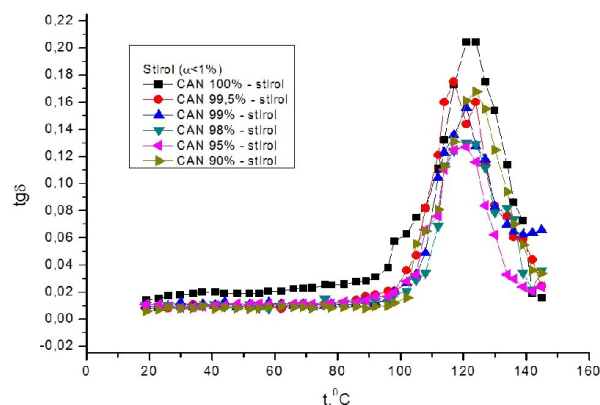


Рисунок 2. Температурна залежність $tg\delta$ для композицій: САН-стирол-ПС

Особливо треба відмітити те, що повністю заморожується *krank-schaft* коливання. Ця область в потрійних системах релаксує «монолітно». Аналогічно поводить себе система САН-ПС-толуол. Бензол активно взаємодіє з обома компонентами, але ця взаємодія є селективною («сендвіч» САН-НМР-ПС не утворюється).

Відносно слабка кислота Льюїса 1-ціанетилен також селективно взаємодіє з компонентами системи САН-ПС.

Аналіз діелектричної поведінки системи САН-ТСНЕ показав, що *krank-schaft* згінні коливання стирольної складової САН не реєструються. Температура початку α -релаксацийного процесу спостерігається при температурі на 28° С

градусів вищій, ніж у чистому САН. Далі взагалі розвивається процес електропровідності. Таким чином встановлено що в ряду аренів тільки толуол і стирол (молекули з асиметричним розподілом електронної густини в бензольному кільці) проявили здатність до утворення комплексних зв'язків САН-НМР-ПС;

π -кислота Льюїса ТСНЕ утворює комплекс спільно з фенілами обох компонентів які виступають як π -основа.

1. Фізер Л., Фізер М. «Органічна хімія» 1970 р., с. 169-171
2. Die Makromolekulare Chemie: Vol. 155, Issue 1, pages 259–268, 17 May 1972
3. Бойер Р., «Переходы и релаксационные явления в полимерах» // М, Мир:1968,-384с

ОТРИМАННЯ КОМПОЗИЦІЙНИХ БІОСУМІСНИХ НЕТКАНИХ МАТЕРІАЛІВ МЕТОДОМ ЕЛЕКТРОФОРМУВАННЯ

І.В. Ресницький, О.В. Іщенко, І.О. Ляшок

Київський національний університет технологій та дизайну
Немировича-Данченка, 2, 01011, Київ, Україна
e.ishchenko5@gmail.com

Досліджено процеси отримання нетканих композиційних біосумісних матеріалів методом електроформування на лабораторній установці капілярного типу. Визначено параметри отримання волокон із композиції полівінілацетату та крохмалю. Частина волокон, отриманих на лабораторній установці капілярного електроформування, відповідають області нанорозмірів, що відкриває перспективи отримання композиційних біосумісних нановолокон з антисептичними та фунгіцидними властивостями.

Методом електроформування волокон (ЕФВ) з полімерних розчинів або розплавів під дією струму високої напруги, отримують ультратонкі волокна та нановолокнисті матеріали [1,2].

Інтерес військово-промислового комплексу різних країн до продукції, отриманої методом електроформування, призвів до того, що багато даних були довгий час засекречені у вітчизняній науковій літературі. Оскільки отримання нано- та мікрОВОЛОКОН з різних полімерів та композицій способом електроформування є актуальним в наш час, то необхідно проводити висвітлення досліджень закономірностей цього процесу та вивчення властивостей отриманих матеріалів.

Неткані волокнисті матеріали, що одержані способом електроформування, завдяки особливостям структури та властивостей застосовуються як фільтри для вискоєфективної очистки газів від аерозолів. В першу чергу це так звані еко-охоронні технології, що виконують функції захисту природного середовища існування людей і забезпечення їх здоров'я [3].

Використання полімерних волокон, отриманих методом електроформування, можливо також і для доставки ліків. Відомо, що для зменшення дози ліків, які необхідні для лікування конкретного захворювання при пероральному застосуванні, можливе застосування пов'язок, що накладаються на рани або на відкриті ділянки шкіри для їх захисту від можливого негативного впливу навколишнього середовища з одночасною безперервною лікарською терапією за рахунок наночастинок лікарської речовини [4].

Матриці з електросформованих нановолокон також використовуються в тканинній інженерії і клітинній терапії для спрямованої доставки клітин. Вони повинні бути не тільки біологічно сумісними, а й бути здатними біологічно руйнуватися, або бути біопроникними. Для спрямованої доставки клітин використовують нановолокна з полімолочної кислоти, кополімеру молочної та гліколевої кислот, а також сумішей цих кислот з лактидом [5]. Так відомі біорозкладані біологічно сумісні позаклітинні матриці з нановолокон, отриманих з суміші

кополімера молочної та гліколевої кислот, з желатином (денатурованим колагеном) і еластином (еластичним фібрилярним білком), що надає такий матриці підвищену еластичність [6,7].

Розроблені технологічні основи безфільтрального електроформування біосумісних хітозанмістких нановолокнистих матеріалів зі змішаних розчинів хітозану і полівінілового спирту (ПВС) в 30% -ій оцтовій кислоті, що містить етанол, визначені оптимальні умови термообробки нановолокнистих матеріалів із сумішей хітозану і ПВС з метою переведення їх у водонерозчинний стан.

При стентуванні використовується підхід, що базується на розміщенні нанорозмірних частинок лікарського засобу в нетканих матеріалах. Стенти покриваються декількома шарами нановолокон, що містять частки лікарської речовини, в результаті чого забезпечується тривале її виділення [4].

Існують капілярна і безкапілярна схеми процесу електроформування.

Формувальний електрод установки безкапілярного формування являє собою циліндричне тіло з гладкою або рельєфною поверхнею, також він може складатися з струн, натягнутих на каркас. Джерело високої напруги підключене до розчину. Осаджувальний електрод, як правило, заземлений. Формувальний електрод при обертанні покривається шаром полімерного розчину, який постійно оновлюється завдяки обертанню. Безліч конусів Тейлора [1], постійно виникає на його поверхні, утворюючи струмені, при розщепленні і затвердінні яких утворюються нановолокна, які потім дрейфують під впливом електричного поля до осаджувального електроду і укладаються щільним шаром. Осаджувальний електрод та лист допоміжного тканого або нетканого матеріалу в установках безкапілярного електроформування завжди розташований над формувальним електродом [4].

Для промислового отримання нановолокон більш прийнятною є технологія безкапілярного електроформування, так як дозволяє домогтися високої продуктивності при досить простому конструктивному виконанні.

Технологія безкапілярного електроформування, запатентована компанією Elmarco (Чехія) і відома під торговою маркою Nanospider™ [9]. Перевага волокнистих матеріалів, одержуваних за технологією Nanospider™, полягає у вузькому розподілі волокон за діаметром, що забезпечує виробництво виробів із заданими властивостями. На відміну від всіх інших способів отримання нано- та субмікроволокон, електроформування найбільш продуктивний процес, що має перспективу в промисловому масштабі як по капілярній, так і по безкапілярній технології [1,9].

За допомогою лабораторної установки капілярного електроформування волокон з напругою електричного поля 30 кВ, створеної на кафедрі прикладної екології, технологій полімерів та хімічних волокон, Київського національного університету технологій та дизайну, були отримані неткані волокнисті матеріали з водних розчинів (10%) композиції полівінілацетату (ПВА) з кукурудзяним крохмалем (4:1). Встановлено, що оптимальна відстань між електродами становить 13-15 см. При даних параметрах електроформування отримуються волокна з діаметром від 0,8 до 2,2 мкм. На рис. наведено мікрофотографію, отриману на оптичному мікроскопі у поляризаційному світлі, волокон на основі композиції ПВА з кукурудзяним крохмалем.

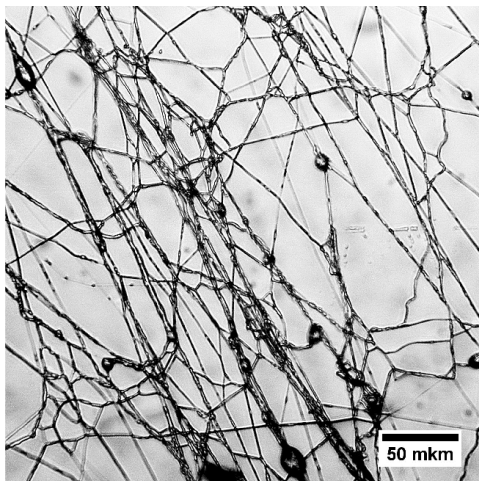


Рисунок. Мікрофотографія композиційного нетканого волокнистого матеріалу, отримана методом оптичної поляризаційної мікроскопії (мікроскоп «Біолам С-11»), з ПВА та кукурудзяного крохмалю

За визначенням Елмарко [9] нановолокна – це високотехнологічні волокна з діаметром менше 500 нм ($1 \text{ нм} = 10^{-3} \text{ мкм}$). Частина волокон, отриманих на лабораторній установці капілярного електроформування, відповідають області нанорозмірів, що відкриває перспективи отримання біосумісних нановолокон з антисептичними та фунгіцидними властивостями.

Перевагою розробленого методу електроформування є можливість отримання композиційних нетканих матеріалів з нанорозмірними діаметрами волокон зі спеціальними властивостями сухим способом. До недоліків методу електроформування капілярним способом можна віднести низьку продуктивність. Використання металевого капіляру з трьома отворами дозволяє підвищити продуктивність. Виробництво полімерних композиційних біосумісних нетканих матеріалів з додаванням крохмалю методом електроформування, відкриває перспективи для їх використання при створенні перев'язувальних засобів.

1. Филатов Ю.Н., Перминов Д.В., Косович Л.Ю. Электроформование микро- и нановолокнистых материалов в России / Тезисы докладов II научно-практической конференции "Нанотехнологии в текстильной и легкой промышленности" (12-14 апреля 2011 г., Москва). – М.: МГТУ им. А.Н.Косыгина, 2011. – С. 4–6.
2. Micro- and nanostructured surface morphology on electrospun polymer fibers / Megelski S., Stephens J. S., Chase D. B., Rabolt J. F. // *Macromolecules*. – 2002. – № 35. – P. 8456–8466.
3. Fong H., Chun I., Reneker D. H. Beaded nanofibers formed during electrospinning // *Polymer*. – 1999. – № 40. – P. 4585–4592.
4. Burger, C. Nanofibrous materials and their applications / C. Burger, B.S. Hsiao, B. Chu // *Annu. Rev. Mater. Res.* – 2006. – 336. – P.368
5. Пат. 2005/0260706 A1, US, МПК D05M 15/00. Silk biomaterials and methods of use thereof / David L. Kaplan, Hyuong-Joon Jin, Gregory Rutledge, Sergey Fridrich. № 11/020650, заявл. 23.12.2004, опубл. 24.11.2005.
6. Пат. 6790455 B2, US, МПК A61F 2/00. Cell delivery system comprising a fibrous matrix and cells / Benjamin Chu, Benjamin S. Hsiao, Michael Hadjiargyrou, Dufei Fang, Xinhua Zong, Kwangsok Kim. № 09/953114, заявл. 14.09.2001, опубл. 14.09.2004.
7. Пат. 2006/0263417 A1, US, МПК A61K 35/12, B32B 27/04, A61K 9/70. Electrospun blends of natural and synthetic polymer fibers as tissue engineering scaffold / Peter I. Lelkes, Mengyan Li, Mark Mondrinos, Frank Ko. № 11/431484, заявл. 10.05.2006, опубл. 23.11.2006.
8. Пат. 2005/0247236 A1, US, МПК D01F 2/02, B29C 47/00. Cellulose solution in novel solvent and electrospinning thereof / Margaret Wilde Frey, Yong Lak Joo. № 10/834041, заявл. 29.04.2004, опубл.10.11.2005.
9. Технология Nanospider™ [Электронный ресурс] / Elmarco S.R.O. – 2013. – Режим доступа: <http://www.nano-volokna.ru/technol/ns-technology/>

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ, ИНИЦИИРОВАННОЙ СИСТЕМОЙ ГИДРОПЕРОКСИД ЭТИЛБЕНЗОЛА – N,N-ДИЭТИЛДИТИОКАРБАМАТ МЕДИ (II)

Е.В. Чорный¹, П.А. Иванченко¹, А.В. Грекова²

¹Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова

г. Одесса, ул. Дворянская, 2

²Одесский национальный медицинский университет

г. Одесса, ул. Ольгиевская, 4

alla785@ukr.net

Для полимеризации виниловых мономеров предложена новая иницирующая система гидропероксид этилбензола – N,N-диэтилдитиокарбамат Cu(II). Рассчитаны кинетические параметры процесса. Измерены молекулярные массы полимеров и установлена их линейная зависимость от конверсии, что характерно для протекания полимеризации в режиме «живых» цепей.

Изучена кинетика разложения гидропероксида этилбензола /ГПЭБ/ в модельном растворителе в присутствии N,N-диэтилдитиокарбамата Cu(II) /CuL₂/ в температурном диапазоне 333 - 363 К. Установлено, что N,N-диэтилдитиокарбамат Cu(II) в количестве 10⁻⁴ моль/л является катализатором разложения ГПЭБ. Определены кинетические параметры этого процесса: константа скорости, энергия активации каталитического разложения гидропероксида этилбензола и число каталитических циклов.

Исследована иницирующая активность системы ГПЭБ – CuL₂ в условиях полимеризации виниловых мономеров. Опыты по изучению кинетики полимеризации виниловых мономеров (стирола и метилметакрилата) с использованием методов дилатометрии и термогравиметрии в температурном интервале 323-363 К показали, что система гидропероксид этилбензола – N,N-диэтилдитиокарбамат Cu(II) является более эффективным генератором свободных радикалов, нежели индивидуально используемый инициатор. Изучена температурная зависимость скорости полимеризации виниловых мономеров в присутствии системы ГПЭБ – CuL₂ и рассчитаны энергия активации полимеризации и иницирования.

Методом вискозиметрии определены молекулярные массы полимеров/ММ/, образующихся на различных глубинах процесса. Обнаружена линейная зависимость молекулярных масс от конверсии, что указывает на возможность протекания полимеризации виниловых мономеров, инициируемой системой ГПЭБ - CuL₂, в контролируемом режиме.

Предложен механизм цепей с участием живых цепей.

Ранее [1-2] нами была изучена иницирующая активность систем на основе третичных гидропероксидов (кумола /ГПК/ и *трет*-бутила /ГПТБ/) в процессе полимеризации стирола и метилметакрилата. В таблице, в качестве примера, проведено сопоставление результатов, полученных с использованием третичных

гидропероксидов и гидропероксид этилбензола в присутствии N,N-диэтилдитиокарбамата Cu(II) при аналогичных условиях полимеризации стирола и метилметакрилата.

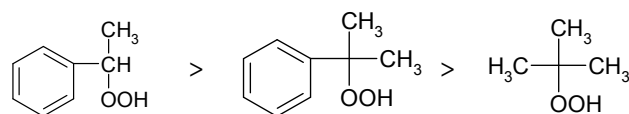
Таблица
Сравнительная активность гидропероксидов этилбензола, *трет*-бутила, кумола и система на их основе с N,N-диэтилдитиокарбаматом Cu(II) в процессе полимеризации виниловых мономеров в массе.
[ROOH] = 5·10⁻² моль/л, [CuL₂] = 5·10⁻⁴ моль/л

Мономер	Катализатор	V _п · 10 ⁴ моль/л·с		
		ГПЭБ	ГПК	ГПТБ
Ст (T = 353 K)	-	1,4	1,4	1,0
	CuL ₂	6,8	2,9	2,8
ММА (T = 333 K)	-	0,8	0,8	0,6
	CuL ₂	4,5	4,9	2,9

Приведенные в таблице данные свидетельствуют о том, что применение CuL₂ в каталитических количествах позволяет существенно увеличить иницирующую активность исследуемых гидропероксидов в процессе полимеризации виниловых мономеров.

В присутствии систем ГПК – CuL₂ и ГПЭБ – CuL₂ полимеризация стирола протекает в несколько раз быстрее, нежели в случае иницирования полимеризации индивидуальными гидропероксидами. Аналогичная картина наблюдается при полимеризации ММА, инициированной системами на основе гидропероксидов и CuL₂.

С учетом полученных экспериментальных данных исследованные гидропероксиды в присутствии катализатора N,N-диэтилдитиокарбамата Cu(II) по своей иницирующей активности можно расположить в ряд:



Более высокая реакционная способность ГПЭБ и ГПК может быть объяснена взаимным влиянием электронных эффектов в их молекулах.

Метильные группы, проявляя положительный индуктивный эффект, стабилизируют атом углерода у ООН-группы. Тем самым стабилизируется также связь О-О за счет локализации электронной плотности третичного атома углерода и соседнего с ним атома О. Однако, замена CH_3 - группы на $-\text{C}_6\text{H}_5$ приводит к смещению электронной плотности с вторичного и третичного атома углерода на фенильное кольцо, что сопровождается понижением электронной

плотности у О – О связи, т.е., уменьшение энергии ее прочности.

1. Грекова А.В. Влияние N,N-диэтилдитиокарбаматов 3d-металлов на инициирование полимеризации виниловых мономеров третичными гидропероксидами. Вопросы химии и химической технологии / А.В. Грекова, П.А. Иванченко, И.И. Сейфуллина.. – 2012. – № 1. – С. 42-46.
2. Грекова А.В. N,N-диэтилдитиокарбаматы 3d-металлов – катализаторы разложения третичных гидропероксидов / А.В. Грекова, П.А. Иванченко, И.И. Сейфуллина. Журнал прикладной химии. – 2014. – Т. 87, Вып. 3 – С 323 – 327.

СИНТЕЗ ТА ВЛАСТИВОСТІ АМФІФІЛЬНИХ ГІПЕРРОЗГАЛУЖЕНИХ ОЛІГОМЕРНИХ ЙОННИХ РІДИН ЗДАТНИХ ДО САМООРГАНІЗАЦІЇ У ВОДОМУ СЕРЕДОВИЩІ

О.О. Собко, О.В. Стрюцький, М.А. Гуменна, Н.С. Клименко, В.В. Шевченко

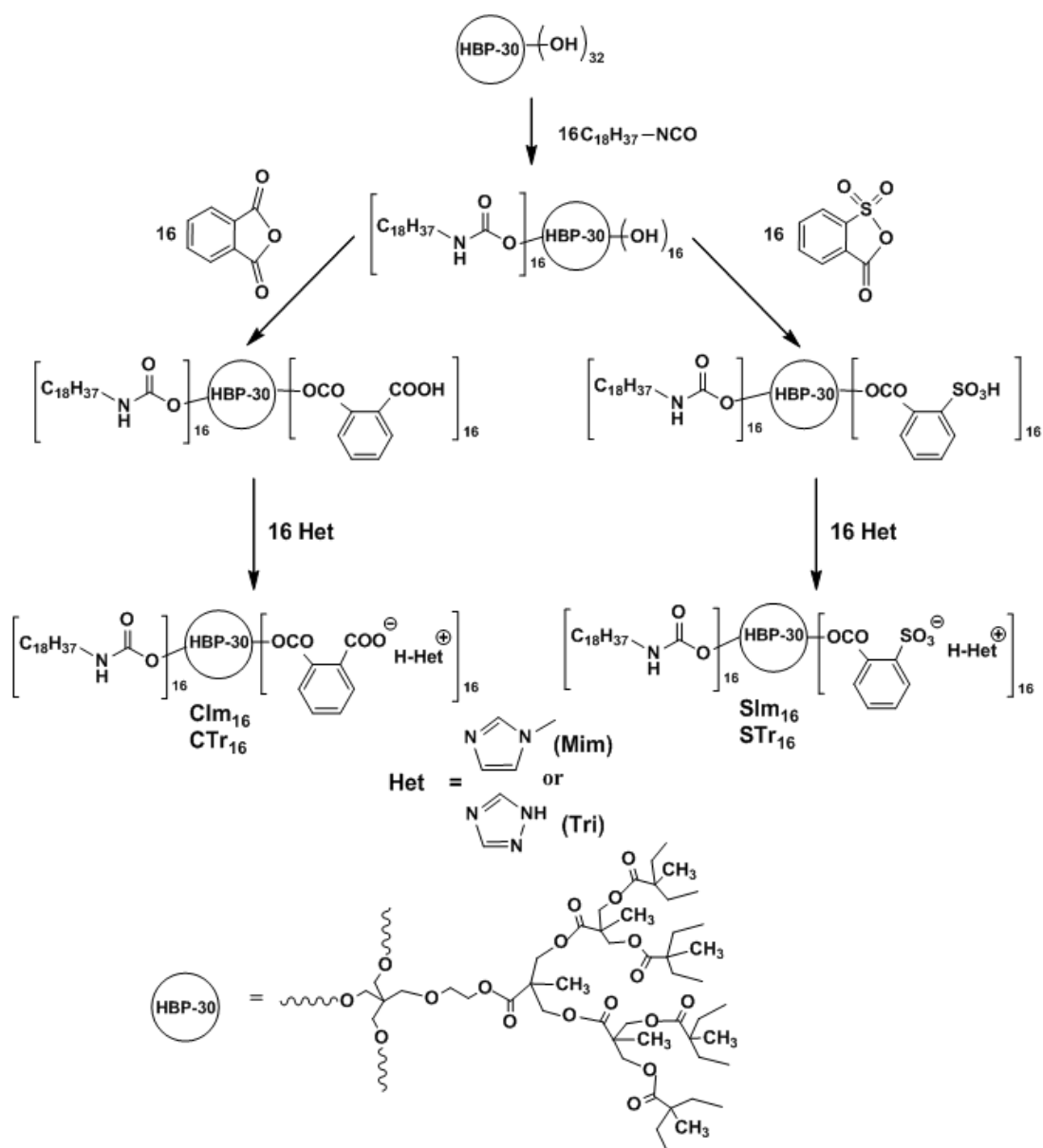
Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
Харківське шосе, 48, 02160, Київ, Україна
lgsobko@meta.ua

Останнім часом значний науковий і практичний інтерес привертають йонні рідини завдяки їх високій хімічній і електрохімічній стабільності, низькій горючості, низькому тиску насичених парів, високій йонній провідності, унікальній розчинній здатності. Синтез на основі полімеризаційноздатних низькомолекулярних йонних рідин, так званих полімерних йонних рідин, дозволив поєднати унікальні властивості мономерних йонних рідин з макровластивостями полімерних систем. Це привело до виникнення нового класу полімерних електролітів, що значно розширило область практичного застосування даних сполук. Однак полімерна форма йонних рідин втрачає таку властивість як низькоплавкість і можливість існування в широкому діапазоні температур в рідкому стані. В цьому плані такі сполуки більш правильно розглядати як полімерні аналоги йонних рідин. При цьому, більшість досліджених полімерних ІР це лінійні макромолекули, в той час як складніші макромолекулярні архітектури (гребінчасті, зіркоподібні, дендритні, гіперрозгалужені) наразі мало досліджені.

Разом з тим олігомерна форма йонних рідин на даний час в літературі практично не розглядається як така і термін олігомерні йонні рідини (ОІР) не є загальноприйнятим. Зокрема, до олігомерних сполук за особливостями структури і властивостей належать, не зважаючи на їх назву,

гіперрозгалужені полімери. Вони привертають інтерес завдяки глобулярній будові і наявності на оболонці багатьох реакційноздатних груп, що дає можливість введення до їх складу великої кількості кінцевих йоннорідинних груп при порівняно невеликій молекулярній масі. В той же час, гіперрозгалужені ОІР з різними замісниками на зовнішній оболонці, в тому числі здатні до самоорганізації, на даний час майже не досліджені. Об'єднання унікальних властивостей гіперрозгалужених макромолекул і йонних рідин можуть забезпечити можливості для розробки нанорозмірних блоків для нових функціональних матеріалів з цікавими йоннотранспортними властивостями що можуть змінюватися залежно від молекулярної організації.

В даній роботі запропоновано метод синтезу аніоноактивних амфіфільних гіперрозгалужених протонних ОІР з рівним співвідношенням гідрофільних і гідрофобних фрагментів здатних до самоорганізації у водному середовищі. В основу синтезу даних ОІР покладено введення в оболонку гіперрозгалуженого олігоестерполіолу Boltorn H-30 (містить 32 кінцеві гідроксильні групи) гідрофобних октадецильних груп, а також гідрофільних карбоксильних або сульфонатних груп з наступною їх нейтралізацією N-метилімідазолом (Mim) або 1,2,4-триазолом (Tri) (див. схему).



Синтезовані ОІР охарактеризовані методами ІЧ, 1H ЯМР і ^{13}C ЯМР - спектроскопії. Вони є в'язкими рідинами при кімнатній температурі з температурою переходу у в'язкотекучий стан 45-60°C, розчинними в полярних органічних розчинниках. Синтезовані ОІР термостабільні до 198-296°C.

Методом динамічного розсіювання світла показано, що в водному середовищі при 25°C і рН 11,6 дані сполуки формують нанорозмірні (10-20 нм) міцели, а зі зниженням рН для карбоксилатних ОІР спостерігається агрегація міцел (до 150-200 нм), в той час як розміри агрегатів сульфополімерів ОІР практично не змінюються.

ОСОБЛИВОСТІ СТРУКТУРИ ПОЛІМЕРНИХ СИСТЕМ НА ОСНОВІ ПОЛІЕТИЛЕНГЛІКОЛЮ, ШАРУВАТИХ МІНЕРАЛІВ ТА ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОТРУБОК

С.І. Бохван¹, В.В. Клепко¹, Е.А. Лисенков²

¹Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
Харківське шосе, 48, Київ-160, Україна

²Миколаївський національний університет ім. В.О. Сухомлинського
вул. Нікольська, 24, Миколаїв-30, Україна
bokhvan.serhii@gmail.com

Методами ширококутового та малокутового розсіювання рентгенівських променів досліджена структура систем на основі поліетиленгліколю, шаруватих мінералів та вуглецевих нанотрубок. Виявлено, що процес структурування в таких системах проходить через стадію інтеркаляції наповнювача та формування перколяційного кластера. Показано, що при збільшенні часу одержання зразків та введення LiClO_4 збільшується частина ексфоліюваного наповнювача.

Полімерні нанокомпозити, як новий клас матеріалів, є об'єктами інтенсивних досліджень протягом останнього десятиліття [1]. Зростання інтересу до вивчення даних систем пояснюється тим, що вони володіють покращеними функціональними характеристиками, наприклад, кращою механічною стійкістю та вищою термостабільністю у порівнянні з ненаповненими полімерами. Особливістю даних нанокомпозитів є те, що покращення характеристик полімеру відбувається вже при введенні малої кількості наповнювача (1–5%) [2,3]. З достатньо широкого кола глинистих мінералів найбільший інтерес в плані створення структуроутворювачів органічних середовищ представляє монтморилоніт (ММТ). Це мінерал класу природних шаруватих алюмосилікатів з питомою поверхнею близько 700 м²/г. У вихідному стані мінерал переважно знаходиться в кальцієвій формі [4]. Лапоніт – штучно синтезований мінерал, але за хімічною будовою є аналогом монтморилоніту. Одним з важливих факторів ефективного покращення властивостей полімеру також є введення вуглецевих нанотрубок (ВНТ), які мають велику площу поверхні, що може сприяти кращій адгезії з полімерною матрицею [5]. Використання ВНТ в якості наповнювача створює можливість для розробки нових багатофункціональних матеріалів з широким спектром практичного використання.

Для дослідження використовували системи на основі поліетиленгліколю $M_w = 1000$ (ПЕГ-1000) монтморилоніту, лапоніту та вуглецевих нанотрубок. Перед приготування систем полімер зневоднювали нагріванням у вакуумі на протязі 6 годин при 90 °С. Системи були виготовлені методом ультразвукового змішування при нормальних умовах за допомогою ультразвукового диспергатора протягом 5 та 10 хвилин у розплаві. Ширококутові дифрактограми були отримані на дифрактометрі ДРОН-2.0 у випромінюванні мідного анода з нікелевим фільтром в первинному

пучку «на просвіт». Значення міжплощинної відстані d розраховували за рівнянням Вульфа-Брега $2d\sin\theta = k\lambda$ – де θ – кут розсіювання, $\lambda = 0,154$ нм – довжина хвилі випромінювання $\text{Cu-K}\alpha$, $k=1$ – порядок дифракційного максимуму [6]. Криві мало кутового розсіювання рентгенівських променів отримували у вакуумній камері типу Краткі, у випромінюванні мідного анода, монохроматизованому повним внутрішнім відбиванням і нікелевим фільтром. Дослідження проводились з використанням режиму багатократного крокового сканування сцинтиляційного детектора в діапазоні кутів розсіювання від 0,03° до 4,0°. Попередня обробка кривих проводилася з використанням програми FFSAXS. [7]

На рис. 1 представлені ширококутові дифрактограми композитів різного складу та компонентів. Крива 1 характеризується наявністю максимуму при куті розсіювання 5,7°. При введенні 3% лапоніту відбувається часткова зміна положення максимуму до 2,4°. Відповідно, збільшується міжплощинна періодичність наповнювача з 1,5 нм до 4 нм, що може свідчити про інтеркаляцію лапоніту. Невелика частина наповнювача зберігає власну структуру, про що, свідчить невеликий за інтенсивністю пік в області 5,7 градусів. Значення міжплощинних відстаней наведено в таблиці 1.

При введенні 5% наповнювача (кр.4,рис.1) відповідно зростає інтенсивність максимуму при 2,4°. Зі збільшенням часу диспергування (кр.5,рис.1) та додавання LiClO_4 (кр.6,рис.1) інтенсивність максимумів зменшується. Це може свідчити про те, що в за даних умов формування відбувається часткова ексфоліація наповнювача. Також відповідно до зростання концентрації лапоніту та часу змішування зменшується інтенсивність характерних для ПЕГ-1000 кристалічних піків при кутах 19,2°, 22,4°, 26,6°, що свідчить про зменшення ступеню кристалічності.

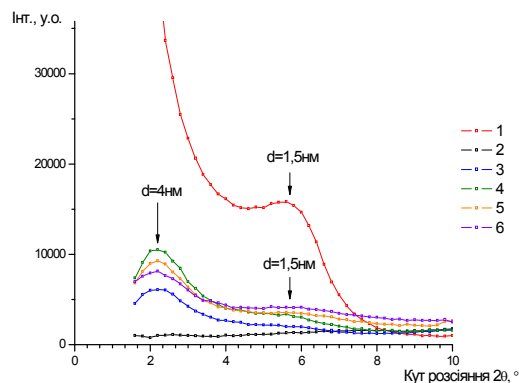
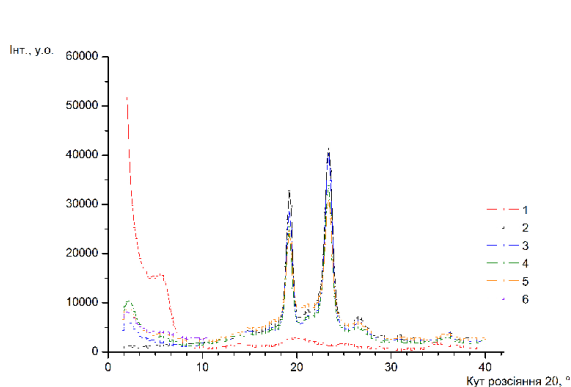


Рисунок 1. Ширококутові дифрактограми систем лапоніту, ПЕГ-1000, ПЕГ-1000 – лапоніт та ПЕГ-1000 – лапоніт – LiClO_4 1-лапоніт, 2-ПЕГ-1000, 3-3%, 4-5% 5хв., 5-5% 10 хв., 6-5%+0,5% LiClO_4 10хв

Таблиця 1
Міжплощинні відстані систем ПЕГ-1000 – лапоніт

	$2\theta_{\text{max1}}, ^\circ$	$2\theta_{\text{max2}}, ^\circ$	d_1, nm	d_2, nm
Лапоніт	5,7	--	1,5	--
3% лапоніту	2,2	5,7	4	1,5
5% лапоніту 5 хв	2,2	5,7	4	1,5
5% лапоніту 10 хв	2,2	--	4	--
5%MMT+0,5% LiClO_4	2,2	--	4	--

На рис. 2 представлені ширококутові дифрактограми систем ПЕГ-1000 – монтморилоніт. Крива 1 вихідного монтморилоніту характеризується наявністю максимумів при кутах розсіювання $3,6^\circ$ та

$5,4^\circ$. В системі з 5% вмістом наповнювача відбувається зміна положення максимумів в малокутовій області до $2,4^\circ$ та $4,8^\circ$ відповідно. Збільшення міжплощинних відстаней з 2,4 нм та 1,64 нм до 3,7 нм та 1,8 нм вказує на інтеркаляцію монтморилоніту в системі. При введенні LiClO_4 , максимуми зміщуються ще до $2,2^\circ$ та $4,6^\circ$ відповідно. Також знижується інтенсивність піків, що може вказувати на часткову екслокацію монтморилоніту з додаванням солі. Так само, як і в системі ПЕГ – лапоніт, спостерігається зниження інтенсивності кристалічних піків ПЕГ в порівнянні чистою матрицею, відповідно до цього ступінь кристалічності матриці зменшується.

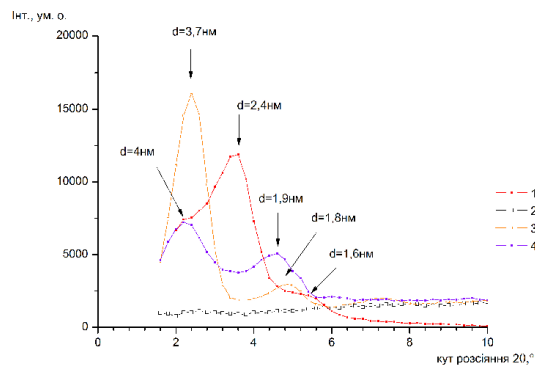
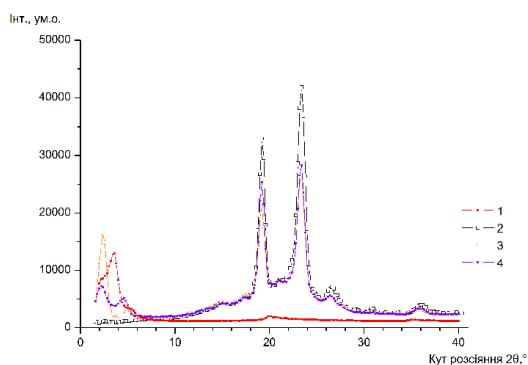


Рисунок 2. Ширококутові дифрактограми систем ММТ, ПЕГ-1000 – ММТ та ПЕГ-1000–ММТ – LiClO_4 1-ММТ, 2-ПЕГ-1000, 3-5%, 4-5%+0,5% LiClO_4 , час диспергування 10хв

Таблиця 2
Міжплощинні відстані систем ПЕГ-1000 – ММТ

	$2\theta_{\text{max1}}, ^\circ$	$2\theta_{\text{max2}}, ^\circ$	d_1, nm	d_2, nm
ММТ	3,6	5,4	2,4	1,6
5%ММТ	2,4	4,8	3,7	1,8
5%ММТ+0,5% LiClO_4	2,2	4,6	4	1,9

На рис. 3 представлені дифрактограми для систем ПЕГ-1000 – ВНТ. З рисунка видно, що введення ВНТ значно впливає на структуру ПЕГ.

Наявність максимуму розсіювання при куті 26° від графітоподібної структури є ознакою багат шаровості досліджуваних ВНТ, оскільки у разі одношарових ВНТ, відстань між графітоподібними шарами істотно зростає і внесок в криві ширококутового розсіювання вносить в основному періодичність просторового розподілу в поперечному напрямі в межах пучків одношарових ВНТ. Для оцінки ступеня кристалічності χ_{cryst} досліджуваних зразків

використовувалась формула. $\chi = \frac{Q_{cryst}}{Q_{cryst} + Q_{am}}$, де Q_{cryst}

– площа дифракційного максимуму, що характеризує кристалічну структуру аморфно-кристалічного полімеру, ($Q_{cryst} + Q_{am}$) – загальна площа дифракційного максимуму [6]. Виявлено, що ступінь кристалічності зменшується з 82% для чистого ПЕГ до 65,2% для наповненого.

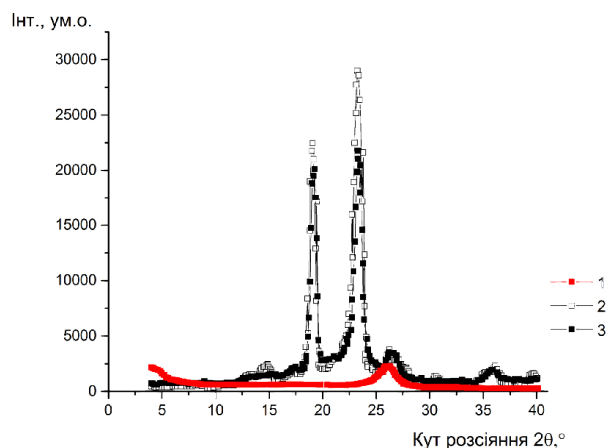


Рисунок 3. Ширококутова дифрактограма систем ПЕГ-1000 – ВНТ 1-ВНТ, 2-ПЕГ-1000, 3-1,5%

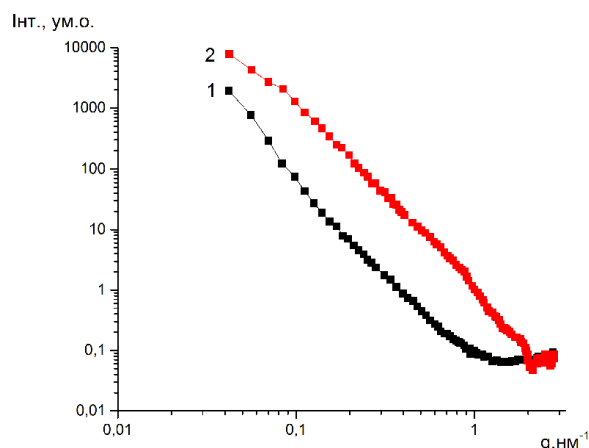


Рисунок 4. Крива малокутового розсіяння рентгенівських променів систем ПЕГ-1000 – ВНТ. 1-ВНТ, 2-ПЕГ-1000, 3-1,5%

На рис. 4 зображені криві малокутового розсіяння рентгенівських променів чистого ПЕГ-1000 та системи ПЕГ-1000 – ВНТ. Видно, що з додаванням наповнювача крива розсіяння останнього істотно змінюється. Такий вид профілю кривих аналогічний тому, що спостерігався для даних по малокутовому розсіянню нейтронів [8], де показана хороша відповідність експериментальних кривих з модельними, розрахованими з використанням двох наборів значень радіусів поперечної перетину гнучких полідисперсних циліндрів – 14-16 нм і 125-130 нм, відповідно.

За допомогою методів ширококутового та малокутового рентгенівського розсіяння було досліджено структуру композитів на основі поліетиленгліколю, шаруватих мінералів та вуглецевих нанотрубок. Виявлено, що в процесі одержання композитів поступово відбуваються процеси інтеркаляції та ексfolіації шаруватих мінералів. Показано, що при збільшенні часу одержання зразків та введення LiClO_4 збільшується частина ексfolіюваного наповнювача. Показано, що структура систем ПЕГ-1000 – ВНТ може бути описана в рамках моделі «гнучких стрижнів».

1. T. J. Pinnavaia, G. W. Beall, Polymer-clay nanocomposites // John Wiley & Sons Ltd. – 2000.
2. H. I. Inyang, S. Bae, G. Mbamalu, and S-W. Park, /J. Mater. Civ. Eng.–2007.– 19:84.
3. A. Loiseau and J. F. Tassin // Macromolecules.–2006.– 39: 9185.
4. L. B. Paiva, A. R. Morales, and F. V. Diaz, // Applied Clay Science.–2008.– 42:8.
5. D. Qian, E.C. Dickey, R. Andrews, T. Rantell. Load transfer and deformation mechanisms in carbon nanotube/polystyrene composites // Appl. Phys. Lett.–2000.– 76.– p. 2868.
6. Ю.С. Липатов, В.В. Шилов, Ю.П. Гомза, Н.Е. Кругляк. Рентгенографические методы изучения полимерных систем. // Научная думка. К.–1982.–с. 296.
7. C.G. Vonk. FFSAXS's Program for the Processing of Small-Angle X-ray Scattering Data. // Geleen, DSM.–1974.–p.83.
8. D. Sen, K. Dasgupta, J. Bahadur, S. Mazumder, D. Sathiyamoorthy Morphology of carbon nanotubes prepared via chemical vapour deposition technique using acetylene: A small angle neutron scattering investigation // J.Phys.–2008.– 71 (5).– p. 971.

ФУНКЦІОНАЛІЗАЦІЯ ПОВЕРХНІ МОНТМОРИЛОНІТУ ІЗОЦІАНАТНИМИ ГРУПАМИ З МЕТОЮ СТВОРЕННЯ ОРГАНО-НЕОРГАНІЧНИХ ПОЛІМЕРНИХ СИСТЕМ

О.М. Гончар

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

Створення органо-неорганічних полімерних систем або органо-неорганічних нанокомпозитів, що мають комплекс поліпшених або нових властивостей є перспективним напрямом сучасного полімерного матеріалознавства.

Часто 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 [1-5] були описані нові способи модифікування ММТ, що спрямовані на надання поверхні нанонаповнювача реакційної здатності в реакціях поліуретаноутворення.

З метою створення нових органо-неорганічних полімерних систем з високим ступенем взаємодії органічної і неорганічної складової була здійснена функціоналізація поверхні неорганічного мінералу реакційно здатними (в реакціях поліконденсації) ізоціанатними групами. Створення нового нанонаповнювача здійснювалось трьома стадіями хімічних перетворень у міжшаровому просторі шаруватого силікату. На першій стадії природний монтморилоніт Асканського родовища переводили у натрієву форму взаємодією з карбонатом натрія у водному середовищі. На другій стадії здійснювали модифікацію натрієвої форми монтморилоніту N-метилдіетаноламоній хлоридом (N-МДЕАХ) шляхом іонного обміну у водному середовищі. Отриманий на другій стадії модифікований N-МДЕАХ монтморилоніт виділяли з водного середовища, сушили, подрібнювали та готували безводну суспензію останнього в диметилформаміді (ДМФА). Третя, та остання, стадія хімічних перетворень у міжшаровому просторі монтморилоніту полягала у обробці безводної суспензії модифікованого N-МДЕАХ силікату багатократним надлишком

1,4-гексаметилендіізоціанату (1,4 ГМДІ). Утворена на третій стадії суспензія модифікованого монтморилоніту в розчині ДМФА та з відомим вмістом 1,4 ГМДІ може використовуватись в процесі поліконденсації з метою одержання органо-неорганічних поліуретанових систем.

Рентгенографічні дослідження природного, модифікованого N-МДЕАХ та виділеного з розчину ДМФА та 1,4 ГМДІ функціоналізованого монтморилоніту зафіксували зміну міжшарової відстані від 1,26 нм (природного монтморилоніту) до 1,36 нм модифікованого N-МДЕАХ силікату, та 1,92 нм функціоналізованого мінералу відповідно. Збільшення міжшарової відстані монтморилоніту свідчить про інтеркаляцію модифікатора N-МДЕАХ і успішне приєднання 1,4 ГМДІ до гідроксильних груп N-МДЕАХ на поверхні монтморилоніту у середовищі безводного ДМФА.

Таким чином був одержаний новий нанонаповнювач, що має на поверхні наночасток реакційно здатні ізоціанатні групи. Використання такого нанонаповнювача в процесі синтезу різних типів поліуретанів дозволить одержувати нові органо-неорганічні поліуретанові системи з поліпшеними або новими властивостями.

1. Савельєв Ю.В., Гончар А.Н. Нанокомпозиты на основе иономерного полиуретана и монтмориллонита // Все материалы. Энциклопедический справочник. — 2010, №2. — С. 16 — 21.
2. Патент Україна МПК7 С 07 С 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.
3. Патент Україна МПК7 С 07 С 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.
4. Патент Україна МПК7 С 07 С 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, 4с.
5. Патент Україна МПК7 С 07 С 211/00. Спосіб одержання модифікованого монтморилоніту / О.М. Гончар, Ю.В. Савельєв — № 80913; Заявл. 14.01.2013, опубл. 10.06.2013. Бюл. №11, 4с.

КОМПОЗИЦІЙНІ ГІДРОГЕЛЕВІ МЕМБРАНИ ЗМІЦНЕНІ РОЗЧИНАМИ ПОЛІАМІДУ

Г.В. Яцульчак, О.В. Суберляк, Ю.Я. Мельник

Національний університет «Львівська політехніка»
79013, м. Львів, вул. Ст. Бандери 12
galya.yatsulchak@gmail.com

Розвиток медицини в області протезування зумовлює значний попит на матеріали біомедичного призначення. Тому пошук нових та вдосконалення вже існуючих полімерних мембран, які б проявляли біосумісність з людським організмом, добре абсорбували розчини ліків, а також володіли хорошими дифузійними та механічними властивостями має актуальне значення. Відомо, що вказаними властивостями володіють полімерні гідрогелі, які зарекомендували себе як хороший матеріал і широко застосовуються для створення штучних органів, зокрема, ендопротезів у офтальмології, протезів кісткових тканин, систем контролюваного та пролонгованого вивільнення ліків, м'яких контактних лінз, антибактеріального покриття для лікування опіків, ран тощо. Полімерні гідрогелі являють собою трьохмірно зшиті полімерні системи, які завдяки своїй пористій структурі володіють селективною проникністю для різних хімічних і біологічних молекул, хорошими сорбційними властивостями, біосумісністю тощо.

Однак, полімерні гідрогелі є вразливими до механічних навантажень. Недостатня міцність гідрогелів, також обмежує їх застосування при підвищених тисках. Тому актуальним завданням є пошук зміцнюючого матеріалу, а також розроблення ефективного методу модифікування полімерних гідрогелів та мембран на їх основі. Зміцнюючи полімерні гідрогелеві матеріали дуже важливо є зберегти їх селективно – проникні характеристики одночасно підвищивши їх фізико – механічні властивості. При цьому одержаний композиційний матеріал не повинен втратити еластичність, абсорбційну здатність і найважливіше біологічну сумісність з людським організмом.

Для експериментальних досліджень використовували полімерні гідрогелі одержані полімеризаційним методом із композицій на основі водних розчинів 2-гідроксиетилметакрилат (ГЕМА) з полівінілпіролідом (ПВП) у різних співвідношеннях. ГЕМА торгової марки Bisomer, очищений вакуумною перегонкою, фракція з $T_{кип.} = 351\text{ K}$ за залишкового тиску 130 Па. ПВП високого ступеню очищення з молекулярною масою 12 000 г/моль (ТУ 64-9-03-86). Ініціатор персульфат калію (ПСК) очищували дворазовою перекристалізацією з водного розчину. Як розчинник використовували демінералізовану воду (ГОСТ 6709-72).

Для формування тонкого модифікувального шару використовували розчини полімерних сумішей поліаміду 6 (ПА-6) та ПВП у розчиннику, що складався з мурашиної кислоти (НСООН) із додаванням дистильованої води. Для досліджень використовували поліамід-6 (ПА-6) торгової марки (Tarnamid-27), мурашину кислоту маркування "ч" (ГОСТ 5848-73) з вмістом основної речовини 90%.

Із метою встановлення взаємозв'язку між міцністю та проникністю синтезованих мембран із їх композиційним складом і умовами формування варіювали ряд параметрів при сталості технологічного режиму одержання гідрогелевих мембран та їх модифікації, а саме:

а) Варіювання складу гідрогелю мембрани-підкладки.

Для синтезу гідрогелевих мембран використовували композиції на основі розчинів ГЕМА - ПВП у різних співвідношеннях з використанням розчинників: дистильованої води у співвідношенні (ГЕМА:ПВП) : $H_2O = 60:40$ та суміші вода – гліцерин у співвідношенні (ГЕМА:ПВП) : $H_2O:гліцерин = 60:33:7$.

б) Варіювання вмісту полімерної суміші ПА-6 та ПА-6/ПВП у модифікувальному розчині.

Модифікувальні розчини готували розчиненням у 80% водному розчині мурашиної кислоти полімерних сумішей ПА-6 та ПА-6/ПВП у співвідношенні 3, 5 та 7%.

в) Варіювання концентрації ПВП в полімерній суміші ПА-6/ПВП у модифікувальному розчині.

Модифікувальні розчини готували розчиненням у 80% водному розчині мурашиної кислоти полімеру ПА-6 без додавання та з додаванням ПВП у співвідношенні ПА-6:ПВП = 95:5.

Для дослідження осмотичної проникності використовували розчин натрію хлориду (ГОСТ 4233-77) у дистильованій воді.

Експериментально досліджено залежність фізико-механічних характеристик від відсоткового вмісту ПА-6 та ПВП у модифікувальному розчині. Результати експериментальних досліджень представляли у вигляді графічних залежностей та табличних даних. Експериментально доведено, що такий метод модифікування гідрогелевих полімерних мембран забезпечує достатню механічну міцність отриманого композиційного матеріалу, дає змогу регулювати його дифузійні властивості шляхом зміни вмісту ПВП зі збереженням біосумісних характеристик.

РЕОКИНЕТИКА В ПРОЦЕССЕ СИНТЕЗА *IN SITU* СМЕСЕЙ ПММА/ПУ. ОПИСАНИЕ ПРИ ПОМОЩИ КОНЦЕНТРАЦИОННО-ВЯЗКОСТНЫХ МОДЕЛЕЙ

О.В. Бабич

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

*В работе представлен анализ экспериментальных зависимостей вязкости от времени синтеза для процесса получения бинарных полимерных смесей ПММА/ПУ *in situ* с учетом экспериментальных данных о кинетике происходящих химических реакций. Был использован ряд концентрационно-вязкостных моделей для полимерных растворов и бинарных полимерных смесей, приведенных в публикациях различных авторов.*

Один из способов повышения ударной прочности полиметилметакрилата (ПММА) добавление в него полиуретана (ПУ). Наиболее простой и эффективной технологией комбинирования этих двух полимеров является совместный синтез *in situ* (сочетающий термически инициированную радикальную полимеризацию ММА и образование полимерной сетки из уретанового предполимера). В ходе совместного синтеза реакционная масса проходит ряд структурно реологических переходов, отражающих происходящие химические и физические процессы. Соответственно, процесс совместного синтеза поддается исследованию и оперативному контролю посредством измерения вязкости реакционной массы. Анализ данных о кинетике реакций полимеризации ММА и уретанообразования в многокомпонентной реакционной системе показал [1], что несмотря на отсутствие валентных взаимодействий между ПММА и ПУ, кинетика химических реакций в смеси отличается от таковой для отдельных ПММА и ПУ. В присутствии уретанового предполимера полимеризация ММА ускоряется, а уретанообразование в присутствии ММА, напротив, замедляется. Таким образом, временные зависимости $\eta(t)$ для индивидуальных ПММА и ПУ оказались недостаточными для интерпретации зависимостей $\eta(t)$ процесса синтеза *in situ*. Вязкость каждой компоненты формирующейся смеси необходимо рассчитывать с учетом данных о кинетике происходящих химических реакций.

При радикальной полимеризации ММА, рост цепи происходит до некоторой определенной степени полимеризации, после чего начинается рост другой цепи и т. д., следовательно молекулярную массу (ММ) образующегося ПММА можно принять постоянной. Тогда реакционная среда при степени превращения α представляет собой раствор ПММА в ММА, его концентрация c равна α (в области до гелевого эффекта). Значение степени превращения, соответственно и концентрации полимера, в каждый момент времени, может быть получено экспериментально, либо рассчитано из кинетической модели реакции полимеризации. Следовательно, вязкость

реакционной смеси соответствует вязкости раствора ПММА в ММА в каждый момент времени [2].

Зависимости $\eta(t)$ для полимеризации ММА были проанализированы при помощи концентрационно-вязкостных моделей. Были использованы степенные уравнения Малкина-Куличихина [3], Мартина [4], Мартина-Гупта [5], скейлинговое уравнение Матсуока-Каумэна [6], модель Лайнос-Тобольски [7]. Как видно из рис. 1, наиболее точно концентрационную зависимость вязкости описывает модель Лайнос-Тобольски:

$$\eta = \eta_{MMA} \left\{ 1 + c[\eta] \exp \left(\frac{k_H c[\eta]}{1 - bc} \right) \right\}$$

где η_{MMA} – вязкость растворителя, c – концентрация полимера, $[\eta]$ – характеристическая вязкость, k_H – константа Хаггинса. Характеристическая вязкость определяется по формуле:

$$[\eta] = K M_w^a$$

K и a – константы, зависящие от природы полимера и растворителя, для системы ПММА/ММА $K=6,75 \times 10^{-3}$, $a=0,72$, $M_w=3,1 \times 10^5$ (для температуры синтеза 60°C) [8].

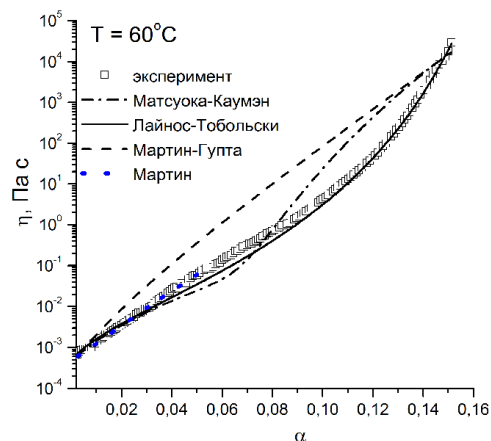


Рисунок 1. Интерполяция $\eta(t)$ для ПММА по различным концентрационным моделям

Зависимость вязкости от времени (конверсии изоцианатных групп) для процесса образования ПУ-сетки была проанализирована при помощи степенной модели Малкина-Куличихина [3], скейлингового подхода Стауффера [9], модели Кастро-Макоско [10]. Последняя была выбрана для применения в дальнейших расчетах.

Вязкость компонентов смеси была рассчитана при помощи выбранных моделей из данных [11] о конверсии компонентов в смеси, полученных комбинацией калориметрии и титрования изоцианатных групп по методу Стагга. Для наглядности разница между $\eta(t)$ для индивидуальных компонентов и компонентов в смеси приведена на рис 2.

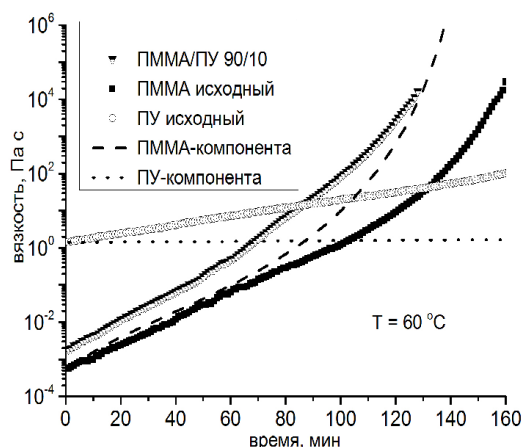


Рисунок 2. Вид зависимостей $\eta(t)$ для синтеза индивидуальных полимеров и полимеров в смеси

Объединяя расчетные кривые при помощи выражений, описывающих вязкость бинарной полимерной системы при различной морфологии, мы получаем модельные реокинетические кривые. В научной литературе приведено относительно небольшое количество моделей, описывающих зависимость вязкости бинарных полимерных систем из двух вязкотекучих компонентов в режиме непрерывного сдвигового течения от соотношения компонентов. Наиболее известным является выражение Аррениуса [12] или правило логарифмической аддитивности вязкостей компонентов.

$$\lg(\eta) = c_{\text{ПММА}} \lg(\eta_{\text{ПММА}}) + c_{\text{ПУ}} \lg(\eta_{\text{ПУ}})$$

где c - концентрация компонента, η - вязкость компонента.

Известны так же выражение аддитивности текучестей Бингама [13], параллельных вязких элементов; выражение аддитивности вязкостей, для перпендикулярных вязких элементов и уравнение Такаянаги, адаптированное для вязкого течения, представляющее собой комбинацию двух предыдущих:

$$\eta = \eta_{\text{ПММА}} \frac{3\eta_{\text{ПММА}} + 2\eta_{\text{ПУ}} - 3(\eta_{\text{ПММА}} - \eta_{\text{ПУ}})c_{\text{ПУ}}}{3\eta_{\text{ПММА}} + 2\eta_{\text{ПУ}} + 2(\eta_{\text{ПММА}} - \eta_{\text{ПУ}})c_{\text{ПУ}}}$$

Сравнивая экспериментальные кривые с модельными можно получить некоторое представление о фазовой и морфологической структуре реакционной системы в каждый момент времени (Рис.3).

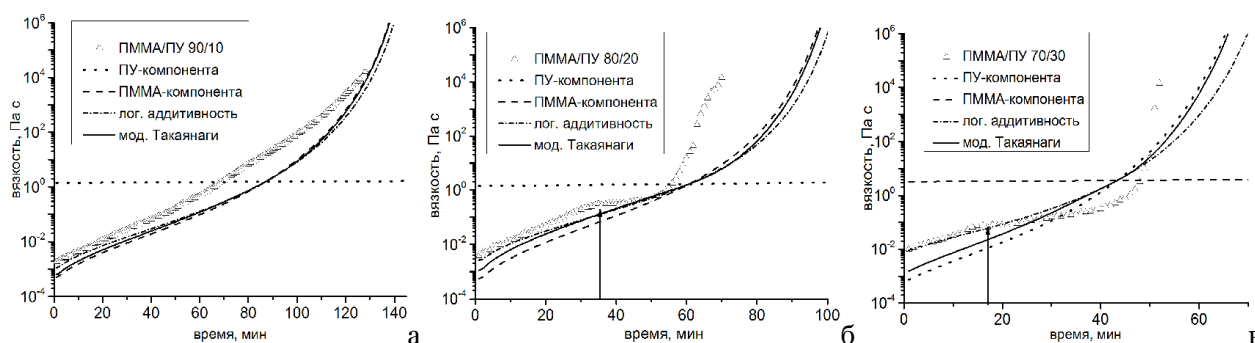


Рисунок 3. Экспериментальные (точки) и расчетные (линии) реокинетические кривые для процесса синтеза смесей ПММА/ПУ 90/10 (а), 80/20 (б), 70/30 (в). Стрелками обозначено начало фазового разделения (опубликовано ранее [1]) определенное методом светорассеяния

В начале экспериментальная кривая практически совпадает с модельной, соответствующей правилу логарифмической аддитивности. Что свидетельствует о высокой гомогенности начальной реакционной массы, а так же о малом влиянии полярных взаимодействий между карбонильными группами ММА, изоцианатными и гидроксильными группами уретановой компоненты. Далее наблюдается отклонение в сторону большей

вязкости. Это может быть обусловлено следующими факторами:

а) полярное взаимодействие карбонильных групп ПММА с изоцианатными и гидроксильными группами уретановой компоненты может приводить к увеличению константы Хаггинса;

б) уменьшение константы обрыва в реакции полимеризации ММА, которое имеет место из-за более высокой, чем у чистого ММА начальной вязкости реакционной массы может приводить к образованию ПММА большей ММ.

Для ПММА/ПУ 80/20 в начале синтеза вязкость также соответствует правилу Аррениуса, после чего наблюдается некоторое позитивное отклонение обусловленное теми же причинами. Однако по достижении 36 минут наблюдается прекращение роста вязкости. Вязкость реакционной массы принимает значение близкое к значению вязкости акрилатной компоненты. После 50-й минуты наблюдается ускоренное, по сравнению с модельной кривой, возрастание вязкости. Реакционная масса теряет текучесть раньше, чем показывают модельные кривые, что по-видимому, вызвано теми же причинами, что позитивное отклонение от логарифмической аддитивности для ПММА/ПУ 10/90. Известно, что в области аморфного фазового перехода, как в смесях расплавов полимеров [3], так и в формирующихся двухкомпонентных полимерных системах [14], зависимость вязкости от концентрации, времени или степени конверсии имеет немонотонный вид.

Это явление вызвано фазовым разделением, т.к. прекращение роста (или падение) вязкости коррелирует с началом фазового разделения, определенного методом светорассеивания [1]. Примечательно, что для ПММА/ПУ 70/30 вязкость падает ниже вязкости каждой из полимерных компонент. Это может быть обусловлено следующими причинами.

Под действием сдвига гетерогенная реакционная масса может переходить в режим стратифицированного (послойного) течения. И в результате межслоевого проскальзывания суммарная вязкости системы падает ниже, чем вязкость наименее вязкого компонента. В этом случае вязкость смеси можно описать уравнением Лина [15]

$$\frac{1}{\eta} = \beta \left[c_{\text{ПММА}} \frac{1}{\eta_{\text{ПММА}}} + c_{\text{ПУ}} \frac{1}{\eta_{\text{ПУ}}} \right]$$

где β коэффициент межфазного проскальзывания

Согласно второй гипотезе в результате фазового разделения образуется не 2 фазы, каждая из которых соответствует своему полимеру, а несколько фаз (3 фазы), одна из которых преимущественно состоит из ММА с растворенным в нем некоторым ограниченным количеством макромолекул ПММА, и представляет собой низковязкую дисперсную среду, в которой диспергированы 2 дисперсные фазы, соответствующие частицам высокомолекулярного ПММА, набухшего в собственном полимере и микрогелевым частицам ПУ.

Согласно третьей гипотезе, дисперсная фаза представляет собой «ВПС фазу», состоящую из ПММА, ПУ и квазисовместимой межфазной области, а дисперсная среда состоит из ММА с

растворенным в нем некоторым ограниченным количеством макромолекул ПММА.

Далее, с ростом конверсии ММА, вязкость реакционной смеси снова возрастает, вплоть до «гель-точки», положение которой, по-видимому, обусловлено переходом всей акрилатной компоненты в высокоэластичное состояние.

Приведенный анализ реокинетики в процессе синтеза бинарных полимерных смесей ПММА/ПУ *in situ* позволяет получить представление о химических и физических процессах, происходящих в реакционной массе. Однако проверка предложенных гипотез об эволюции морфологической структуры реакционной массы во времени требует дополнительных исследований при помощи таких нетривиальных методик, как синтез *in situ* в прозрачной термостатированной ячейке под микроскопом с регистрацией морфологической структуры реакционной смеси в режиме реального времени.

1. Шумский В.Ф. et al. Реокинетика формирования *in situ* смеси полиметилметакрилат-полиуретан в присутствии олигомерного инициатора полимеризации. Морфология и механические свойства конечных продуктов реакции // Высокомолекулярные Соединения. 2015. Vol. 57, № 5. P. 346.
2. Curteanu S., Bulacovschi V. Empirical models for viscosity variation in bulk free radical polymerization // Hem. Ind. 2004. Vol. 58, № 9. P. 393–400.
3. Малкин А.Я., Куличихин С.Г. Реология в процессах образования и превращения полимеров. Химия, 1985.
4. Martin A.F. Presented to meeting of American Chemical Society, April, referred to by Huggins, ML (1942) // J Amer Chem Soc. 1942. Vol. 64. P. 2716.
5. Garg S., Gupta S.K., Saraf D.N. On-line optimization of free radical bulk polymerization reactors in the presence of equipment failure // J. Appl. Polym. Sci. 1999. Vol. 71, № 12. P. 2101–2120.
6. Matsuoka S., Cowman M.K. Viscosity of polymer solutions revisited // Hyaluronan JF Kennedy GO Phillips PA Williams Ed. Woodhead Publ. Camb. UK. 2002. P. 79–88.
7. Lyons P.F., Tobolsky A.V. Viscosity of polypropylene oxide solutions over the entire concentration range // Polym. Eng. Sci. 1970. Vol. 10, № 1. P. 1–3.
8. Seth V., Gupta S.K. Free radical polymerizations associated with the Trommsdorff effect under semibatch reactor conditions: An improved model // J. Polym. Eng. 1995. Vol. 15, № 3–4. P. 283–326.
9. Stauffer D., Coniglio A., Adam M. Gelation and critical phenomena // Polymer Networks / ed. Dušek K. Springer Berlin Heidelberg, 1982. Vol. 44. P. 103–158.
10. Macosko C.W. Rheological changes during crosslinking // Br. Polym. J. 1985. Vol. 17, № 2. P. 239–245.
11. Шумский В.Ф. et al. Влияние олигомерного азоинициатора на формирование *in situ* смеси полиметилметакрилат-полиуретан. Реокинетика и морфология // Доповіді Національної Академії Наук України. 2012. № 6. P. 122–128.
12. Arrhenius S. On the internal friction of solutions in water // Z. Für Phys. Chem. Leipz. 1887. Vol. 1. P. 285–298.
13. Bingham E.C. Fluidity and plasticity. McGraw-Hill Book Compny, Incorporated, 1922. Vol. 2.
14. Емельянов Д.Н. Изменение реологических свойств и структурообразование в реакционных системах при радикальной полимеризации виниловых мономеров. Автореф. дис.... д-ра хим. наук Москва, 1990.
15. Lin C.-C. A Mathematical Model for Viscosity in Capillary Extrusion of Two-Component Polyblends // Polym J. 1979. Vol. 11, № 3. P. 185–192.

ОДЕРЖАННЯ КОМПОЗИТИВ НАТРІЙ АЛЬГІНАТ-МАГНЕТИТ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ЇХНІХ ВЛАСТИВОСТЕЙ

К.О. Прокопенко¹, І.С. Колесник¹, І.І. Волобаєв², А.Ф. Бурбан¹

¹Національний університет «Києво-Могилянська академія»

04655, Київ, вул. Сковороди, 2

i_kolesnik@yahoo.com

²Інститут біологічної хімії ім. Ф.Д. Овчаренка НАН України

03680, Київ, бульв. Академіка Вернадського, 42

У результаті поєднання властивостей полісахаридних гідрогелів з магнітними наночастинками утворюються гібридні гідрогелі. Ці нові композиційні матеріали викликають особливий інтерес, оскільки їм притаманні особливості обох компонентів, а головне біосумісність полісахаридних матриць та магнітна сприйнятливість наночастинок. Внаслідок цього такі матеріали мають ширший спектр потенційного застосування.

У роботі наночастинки магнетиту отримували методом синтезу *in situ* у полісахаридних матрицях к-карагінану та натрій карбоксиметилцелюлози. Утворений композит стабілізується частинками зсередини за рахунок їх взаємодії з сітчастою структурою та між собою, що покращує механічні характеристики гідрогелю. Також наявність пор і відповідного розчину всередині гідрогелів створює середовище для контролюваного і збалансованого розвитку наноструктур. Фазовий аналіз показав, що в обох типах магнетит-полісахаридних наноконкомпозитів найвищий вміст оксидів трьохвалентного феруму, який переважає над вмістом двовалентного майже у 10 разів, що призводить до некомпенсованості магнітних моментів і, відповідно, до покращення феромагнітних властивостей. Загальний вміст феруму в матриці КМЦ становив 28,5 %, а в матрицях к-карагінану – 55,7 %, що означає

сильнішу здатність до намагнічування у зовнішньому магнітному полі наноконкомпозитів на основі к-карагінану. Суміш наноконкомпозитів Fe_3O_4 -к-карагінан є більше однорідною – наближається до монодисперсної, порівняно з Fe_3O_4 -КМЦ.

Магніточутливі гідрогелі на основі натрій альгінату і наночастинок Fe_3O_4 одержували методом іотропного гелеутворення з кальцій хлоридом як зшивальним агентом. Набрякання гідрогелів досліджували гравіметричним методом. У результаті формування композитів натрій альгінат-магнетит було одержано гідрогелі з концентрацією 1 %, 2,5 % та 5 %.

Альгінатні композити, які містять різну кількість наночастинок магнетиту, одержані у різних полісахаридних матрицях по різному набрякають у воді (рис. 1).

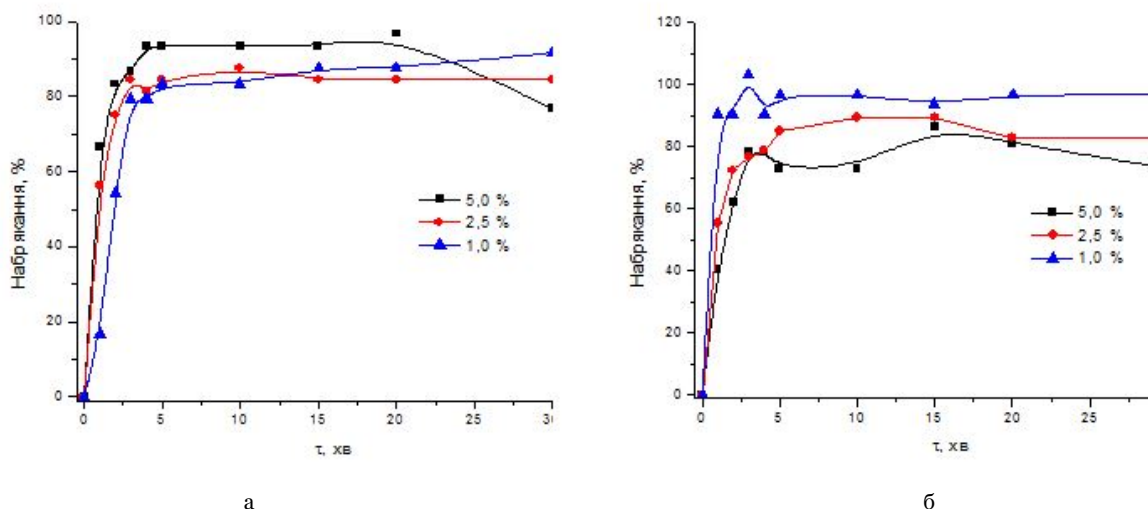


Рисунок 1. Кінетика набрякання гідрогелів з різним вмістом наночастинок магнетиту без накладання магнітного поля: а – наночастинки Fe_3O_4 , одержані у матриці з КМЦ; б – наночастинки Fe_3O_4 , одержані у матриці з к-карагінану

Початкове набрякання гідрогелів з наночастинками Fe_3O_4 , одержаних в матриці з КМЦ, є швидшим для композитів з більшою концентрацією Fe_3O_4 , а набрякання гідрогелів з наночастинками Fe_3O_4 -к-карагінан – навпаки, проте, у рівноважному стані залежність ступенів набрякання від вмісту магнетиту є обернено

пропорційною. Це можна пояснити утворенням координаційних зв'язків між йонами Феруму і карбоксильними групами натрій альгілату, що призводить до збільшення густини зшивання полімерної сітки.

Дослідження впливу магнітного поля проводили на зразках з вмістом Fe_3O_4 5 % (рис. 2).

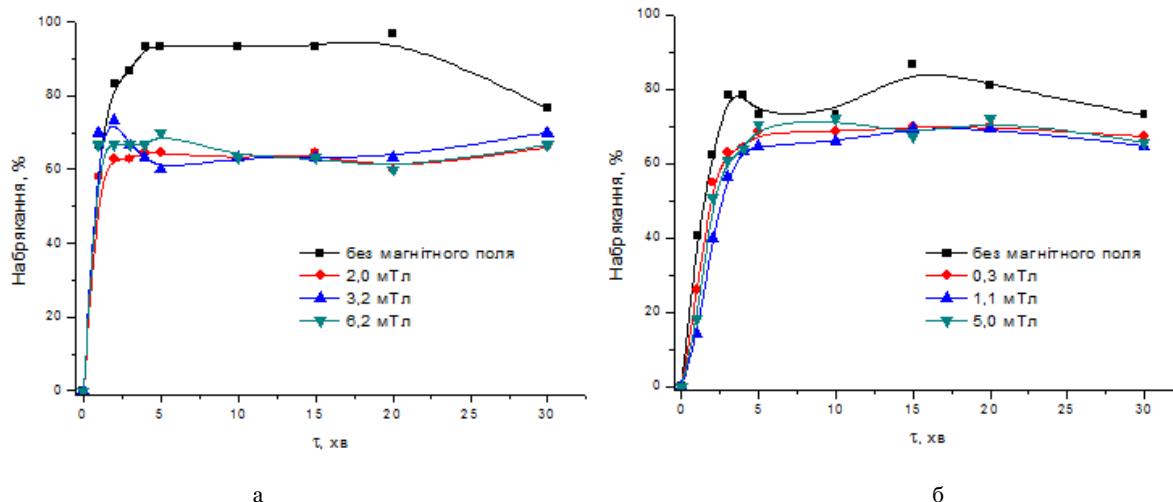


Рисунок 2. Кінетика набрякання гідрогелів з різним вмістом наночастинок магнетиту у постійному магнітному полі при різних індукціях магнітного поля: а – наночастинки Fe_3O_4 , одержані у матриці з КМЦ; б – наночастинки Fe_3O_4 , одержані у матриці з к-карагінану

Дослідження показали, що магнітні гідрогелі дійсно реагують на прикладання магнітного поля: швидкість набрякання обох композитів помітно зменшується в порівнянні з набряканням без впливу поля. Однак не можна чітко прослідкувати за отриманими графіками тенденцію такої зміни. Індукція магнітного поля у цьому діапазоні не впливає на ступінь набрякання.

Для проведення сорбції було обрано ацетилсаліцилову кислоту. Характер сорбційних процесів помітно відрізняється для натрій альгілатних гідрогелів різного складу (рис. 3).

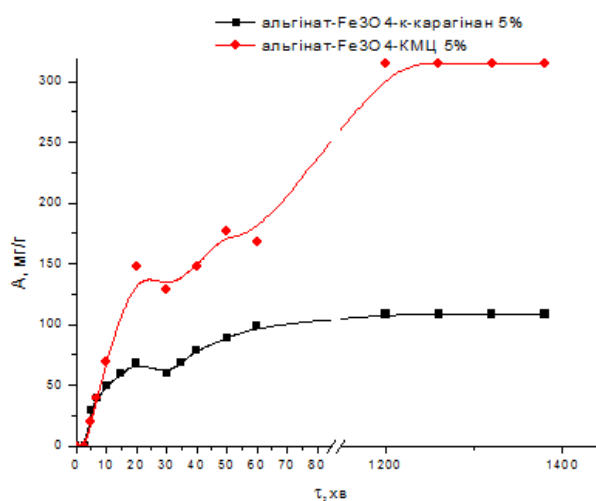


Рисунок 3. Кінетика адсорбції ацетилсаліцилової кислоти на композитах з вмістом магнетиту 5 %

Так, адсорбція відбувається швидше у випадку гідрогелю, який містить наночастинки магнетиту в матриці КМЦ. Це також пов'язано з меншим ступенем зшивання сітки. Максимальні ступені адсорбції гідрогелів з наночастинками магнетиту в матриці к-карагінану становив 108,5 мг/г, а з наночастинками магнетиту в матриці КМЦ – 315,4 мг/г сухої плівки.

Було проведено ряд вимірювань величини вивільнення адсорбованої АСК з різних магнітних гідрогелів у кислому та нейтральному середовищах без впливу та під дією постійного магнітного поля з індукцією 5 мТл (рис. 4).

У постійному магнітному полі зразки повинні активніше вивільнювати ацетилсаліцилову кислоту, оскільки пористість гідрогелів знижується внаслідок впорядковування магнітних частинок, у результаті це повинно призводити до виштовхування молекул адсорбату внаслідок звуження пор. Таку тенденцію цілком ілюструють залежності (рис. 4). У слабо лужному середовищі альгілат утворює розчинний в'язкий гель, тому переміщення магнітних частинок всередині нього полегшені, а деформації і витискування адсорбованої АСК більш відчутні. Таким чином результати експерименту показали пришвидшення вивільнення ЛЗ під впливом прикладеного постійного магнітного поля при рН 6,8.

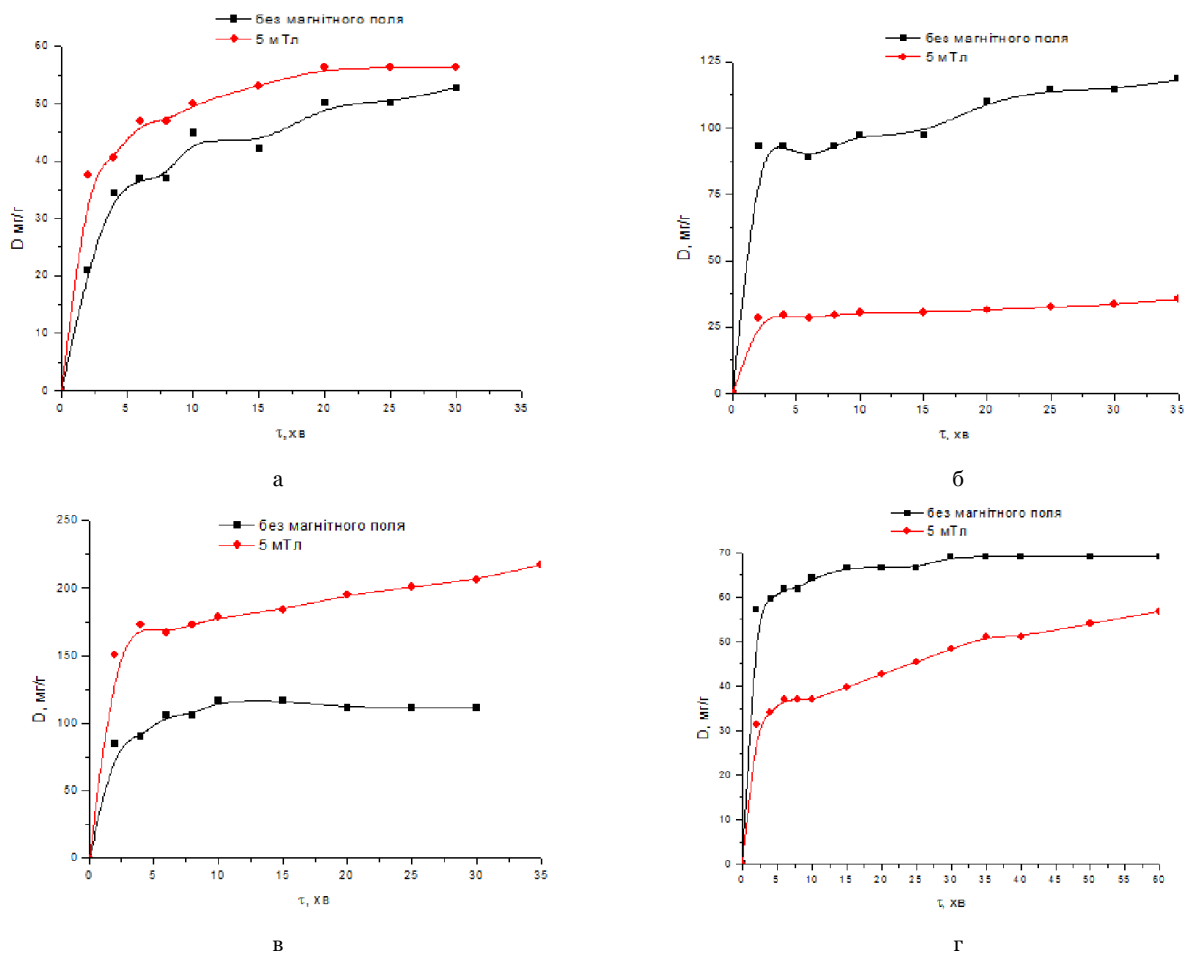


Рисунок 4. Кінетики десорбції ацетилсаліцилової кислоти:

а - на композитах альгінат- Fe_3O_4 -κ-карагінан з вмістом магнетиту 5 % при рН 6,8; б - на композитах альгінат- Fe_3O_4 -κ-карагінан з вмістом магнетиту 5 % при рН 1,6; в - на композитах альгінат- Fe_3O_4 -КМЦ з вмістом магнетиту 5 % при рН 6,8; г - на композитах альгінат- Fe_3O_4 -КМЦ з вмістом магнетиту 5 % при рН 1,6

При низьких значеннях рН альгінат колапсує, утворюючи нерозчинну альгінову кислоту. Таким чином опір ланцюгів до деформацій зростає, що ускладнює переміщення частинок в сітці. Внаслідок цього магнітні частинки, імпрегновані в альгінатний гідрогель, слабо реагують на дію магнітного поля при зануренні плівки у розчин з рН 1,6. Велика різниця між ступенями набрякання гідрогелів в такому середовищі при накладанні

зовні постійного магнітного поля може бути пов'язана з тим, що, не зважаючи на ускладнення руху частинок, вони все ж таки отримують власний магнітний момент у результаті намагнічування і взаємодіють між собою, утворюючи ніби каркас з наночастинок, який підтримує сталий об'єм гідрогелю і таким чином уповільнює дифузію молекул АСК у розчин.

ДВОШАРОВИЙ ПЛІВКОВИЙ ПОЛІМЕРНИЙ МАТЕРІАЛ МЕДИЧНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ

Л.В. Кулик, 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

Розроблено метод синтезу двошарового плівкового полімерного матеріалу шляхом послідовного отримання шару-основи, з наступним нанесенням на нього липкого шару, що містить комплекс лікарських речовин з антимікотичною, антиалергенною та знеболюючою діями. Проведено дослідження адгезійної міцності липкого шару синтезованого матеріалу та комплексні медико-біологічні дослідження.

Оскільки універсальний матеріал для лікування ран та опіків, який можливо було б використовувати для лікування усіх клінічних випадків на разі не розроблено [1], тому актуальним залишається створення нових полімерних плівкових матеріалів медичного призначення, які містять комплекс біологічно активних речовин з прорегенераторними та антисептичними властивостями.

Відомий двошаровий полімерний перев'язний засіб [2] з комбінацією лікарських препаратів, який характеризується антимікотичною, антиалергенною та знеболюючою діями, а також високою паропроникністю та липкістю до вологій поверхні рани. Завдяки покращеній адгезійній міцності внутрішнього гідрофільного шару зазначений матеріал надійно утримується на рані і безболісно знімається.

Як основи для липкого шару можуть бути використані як поліетиленова плівка, тканина, так і поліуретановий шар-основа [2]. В даній роботі як шар-основу було обрано поліуретанові матеріали на основі діізоціанатного форполімеру (ДФП) і діамінів (1,6-гексаметилендіамін або 4,4'-діамінодифенілметан) завдяки їх високій біосумісності, відсутності токсичної і алергенної дії, еластичності тощо [3,4].

Таким чином, метою даної роботи є розробка методу синтезу полімерного матеріалу з липким шаром, що містить комплекс лікарських речовин, для використання як покриттів для лікування ран та опіків.

Для виконання поставленої мети було отримано двошаровий плівковий матеріал, який складається з шару-основи, синтезованого на основі поліоксипропіленгліколю (ПОПГ), 2,4-;2,6-толуїлендіізоціанату (ТДІ, суміш ізомерів 80/20) і діаміну, з наступним нанесенням на шар-основу липкого шару, який містить комплекс лікарських речовин.

Шар-основу на основі ДФП і 1,6-гексаметилендіаміну (ГМДА) отримували на основі ПОПГ з ММ 1000 і ТДІ за мольного співвідношення ПОПГ:ТДІ = 1:2, з наступним подовженням макроланцюга ГМДА, як описано у роботі [5]. Синтезований полімерний матеріал представляє собою прозору плівку жовтого кольору, розчинну у ДМАА і ДМФА, з такими

фізико-механічними і фізико-хімічними характеристиками: $\sigma = 4,8 \pm 0,11$ МПа, $\varepsilon = 220 \pm 17$ %, $\eta = 0,24 \pm 0,02$ дЛ/г.

Шар-основу на основі ДФП і 4,4'-діаміндифенілметану (ДАДФ) отримували як описано вище, але як подовжувач макроланцюга був використаний ДАДФ. Синтезований полімерний матеріал представляє собою прозору плівку жовтого кольору, розчинну у ДМАА і ДМФА, з такими фізико-механічними і фізико-хімічними характеристиками: $\sigma = 2,5 \pm 0,04$ МПа, $\varepsilon = 253 \pm 1$ %, $\eta = 0,23 \pm 0,02$ дЛ/г.

Липкий шар отримували на основі ПОПГ з ММ 2000 і ТДІ, взятих за мольного співвідношення ПОПГ:ТДІ = 1:1 і використанням як каталізатора ацетилацетонату заліза ($\text{Fe}(\text{acac})_3$) у середовищі етилацетату. Хід реакції контролювали методом ІЧ-спектроскопії до повної конверсії вільних NCO-груп (рис., крива 4.). На ІЧ-спектрах помітне поступове збільшення інтенсивності смуг коливань при 1730 і 1600 см⁻¹, які відповідають валентним коливанням $\nu\text{C}=\text{O}$ і $\nu\text{C}=\text{N}$, та 1537 і 1225 см⁻¹, які відповідають деформаційним коливанням δNH і $\delta\text{C}-\text{O}-\text{C}$ уретанової природи (рис., криві 3 і 4).

Були проведені дослідження адгезійної міцності синтезованого липкого шару згідно вимог ГОСТ 20477 [6]. За показник липкості приймають час у секундах, протягом якого відбувається розклеювання стрічки довжиною 100 мм за температури (20 ± 2) °С під навантаженням (300 ± 5) г. Результатом є середнє арифметичне п'яти послідовних вимірювань. Значення адгезійної міцності синтезованого липкого шару становить $5 \pm 0,2$ с.

З метою створення лікувального шару до липкого шару вводили 3 %-вий (мас.) розчин лікарських препаратів з антимікотичною, антиалергенною та знеболюючою діями, взятих у рівних співвідношеннях, з наступним нанесенням липкого шару на шар-основу і висушуванням у сушильній шафі за температури (70 ± 5) °С до постійної маси. Вибір такої концентрації комбінації лікарських речовин обумовлений попередніми дослідженнями, описаними у роботі [2], згідно яких оптимальний лікувальний ефект досягається за вказаної концентрації.

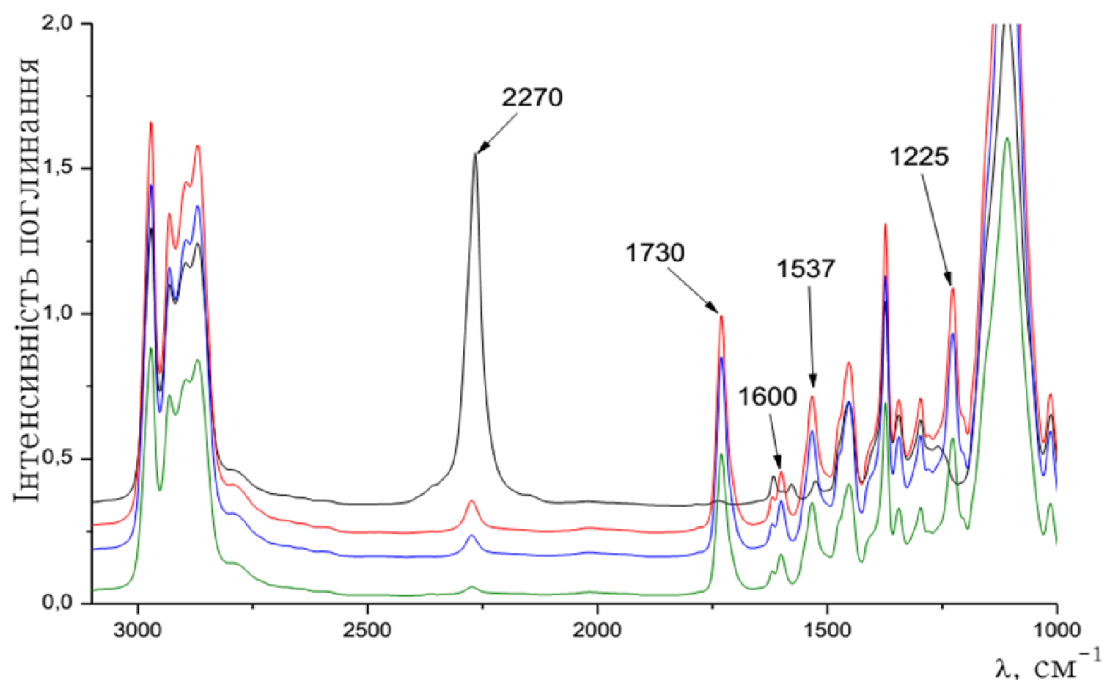


Рисунок. Синтез липкого шару з використанням каталізатору: 1 – початок синтезу; 2 – реакційна суміш після 1 години реакції; 3 – реакційна суміш після 3 годин реакції; 4 – реакційна суміш після 4 годин реакції

Отримані плівки з лікувальним липким шаром і контрольні зразки пакували у спеціальні антипиллові конверти, піддавали стерилізації гамма-опроміненням 2-2,5 Мрад. Вподальшому, було проведено комплекс медико-біологічних досліджень з використанням санітарно-хімічних і гістологічних методів. Встановлено, що отриманий двошаровий плівковий полімерний матеріал біосумісний, нетоксичний і може бути запропонований для клінічних досліджень.

1. Белоцкий С., Брейтман Р. Раны и повязки. Современные концепции и практика (40 лет применения пленочных повязок). – Израиль, Ramat-Gan, РОВ10723. – 280 с.
2. Пат. №68404 Україна МПК7 С2 А 61 L 15/44 А 61 F 13/00 Перев'язний плівковий засіб для лікування ран та опіків та спосіб його одержання / Галатенко Н.А., Луговська Г.Г.,

Починок О.В., Руденко А.В., Галига Т.М. Заявл. 13.06.2001, опубл. 16.08.2004, Бюл №8.

3. Pat. USA №4935480, C 08 L 75/04. Fluorinated polyetherurethanes and medical devices therefrom / Zdrachala R., Strand M. – Publ. 19.06.90.
4. Пат. №55891 Україна, МПК-2011.01, C 08 G 71/00, C 07 D 475/00, A 61 L 31/00. Діаміновмісні поліуретансечовини з фоліевою кислотою як полімерні біологічно активні матеріали медичного призначення / Галатенко Н.А., Рожнова Р.А., Андрюшина О.С. Заявл. 30.06.2010, опубл. 27.12.2010, Бюл №24.
5. Синтез і властивості нових поліуретансечовин, які містять в структурі фолат-кон'югований фероцен / Л.В. Макеева, І.І. Гладир, Р.А. Рожнова, Н.А. Галатенко // Полімерний журнал. – 2014. – Т. 36, № 2. – С. 181-187.
6. ГОСТ 20477-86. Лента полиэтиленовая с липким слоем. Технические условия – Введ. 1987-07-01. – М. : Изд-во стандартов, 1986. – 15 с.

СИНТЕЗ ПЕРФТОРАРОМАТИЧЕСКОГО ПОЛИАЗОМЕТИНОВОГО ЭФИРА, СОДЕРЖАЩЕГО АЗОГРУППЫ И АЛИФАТИЧЕСКИЕ ФРАГМЕНТЫ В ОСНОВНОЙ ЦЕПИ

А.И. Ковальчук, Я.Л. Кобзарь, И.М. Ткаченко, О.В. Шекера, В.В. Шевченко

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины
Харьковское шоссе 48, 02160, Киев, Украина
kovalchukandreig2@gmail.com

Среди различных сопряженных фрагментов, которые вводятся в состав полимерной цепи, особое внимание привлекают азо- и азометиновые группы, характеризующиеся высокой фоточувствительностью и близким диапазоном поглощения светового излучения. Однако благодаря различным значениям энергии активации цис- и транс-переходов, полимерные системы с азо- и азометиновой группами имеют разные области применения. Так, азосодержащие полимеры более склонны к фотоизомеризации и внутримолекулярному переносу заряда, поэтому они нашли применение как фотоактивные реверсивные («умные» поверхности, поверхностно-рельефные решетки) и нелинейно-оптические (НЛО) среды. В тоже время полиазометины обычно используют для создания жидкокристаллических (ЖК) систем, сочетающиеся со способностью к комплексообразованию с ионами различных металлов [1-5]. Одновременное сочетание азо- и азометиновой групп в составе одной полимерной цепи открывает перспективы не только объединения вышеуказанные свойств, но и их усиления. В частности, следует ожидать, что азометиновая группа в составе азосодержащих полимеров увеличит температуру стеклования последних за счет значительных межмолекулярных

(водородные связи) взаимодействий азометиновых хромофоров, что, тем самым, продлит период эксплуатации фотоактивных и НЛО материалов на основе таких полимеров. Тогда как наличие азогруппы в полиазометинах позволяет регулировать их ЖК свойства за счет фотоиндуцированных транс-цис-переходов, а также обеспечить стабилизацию азометиновых комплексов с металлами [6-9]. С другой стороны, эффективным инструментом для регулирования растворимости, термических, фото- и электрооптических, ЖК свойств полимеров является введение в их состав перфторированных ароматических и алифатических блоков [10-12].

Целью данной работы является разработка способа синтеза перфторароматического полиазометинового эфира (ППЭ), содержащего азогруппы и алифатические фрагменты в основной цепи.

Для достижения поставленной цели разработан способ синтеза азосодержащего бис-гидроксибензальдегида **3** с фрагментом тетрафторбензола (ТФБ), который основывается на реакции диазотирования фторсодержащего диамина **1** с последующим азосочетанием полученной диазониевой соли **2** с салициловым альдегидом согласно схеме 1.

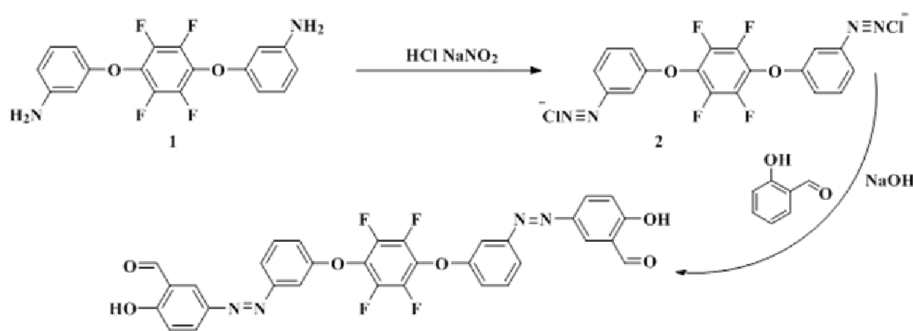
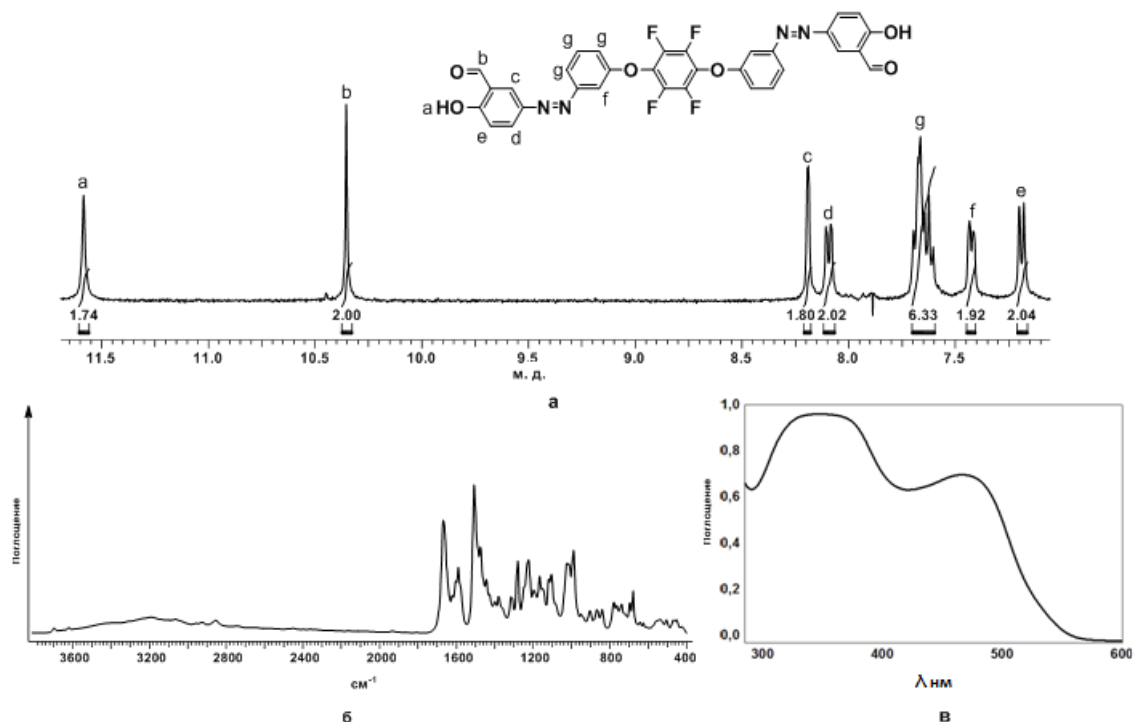


Схема 1. Синтез диальдегида **3**

Соединения **3** представляет собой желтый порошок, растворимый в диметилсульфоксиде (ДМСО), диметилформамиде (ДМФА), диметилацетамиде (ДМАА). Строение синтезированного мономера охарактеризовано методами ^1H ЯМР, ИК и УФ спектроскопии (схема 1).

В ^1H ЯМР спектре соединения **3** присутствуют сигналы при 11,58 и 10,35 м.д., характерные для

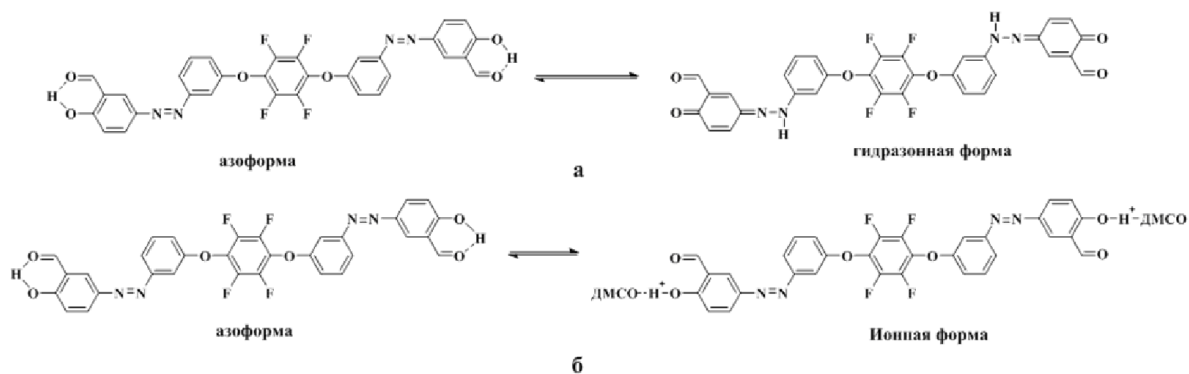
протонов -ОН и -СНО групп, соответственно. Протоны с, d, e пара-гидроксибензальдегидного фрагмента проявляются при 8,19 (синглет), 8,10 (дублет) и 7,19 (дублет) м.д., соответственно. Остальные протоны ароматических колец диаминового остатка g и f проявляются в спектре мультиплетом при 7,70-7,61 м.д. и дублетом при 7,43 м.д. соответственно (схема 1a).

Рисунок. 1H ЯМР (а), ИК (б) и УФ (в) спектры мономера **3**

В ИК спектре диальдегида **3** валентные колебания в области 3600–3062 cm^{-1} свидетельствуют о наличии гидроксильной группы, а полоса 1668 cm^{-1} является характерной для альдегидной группы (схема 1б). Азогруппу не удалось идентифицировать, поскольку она перекрывается интенсивным сигналом $\text{C}=\text{C}$ -группы ароматического кольца при 1508 cm^{-1} [13].

Валентные колебания групп $\text{C}-\text{F}$ проявляются в области 1024–989 cm^{-1} .

В УФ спектре мономера **3** в ДМСО, присутствует два максимума поглощения при 347 и 467 нм (схема 1в). Первый указывает на $\pi \rightarrow \pi^*$ переход азобензольного фрагмента. Второй, вероятно, свидетельствует о наличии гидразонной или ионной формы (схема 2), которые образуются в сильнополярных растворителях [14, 15].

Схема 2. Гидразонная (а) и ионная (б) формы диальдегида **3** в ДМСО

Взаимодействием азосодержащего диальдегида **3** с гексаметилендиамином **4** был получен ППЭ, содержащий азогруппы и алифатические фрагменты в основной цепи. Синтез ППЭ проводили в среде ДМСО в течение 5 ч при температуре 100 °С. Полученный полимер растворим в ДМСО, ДМФА и ДМАА, и нерастворим в метаноле, этилацетате и хлороформе (схема 3). Для синтезированного ППЭ характеристическая вязкость составляет 0,10 дл/г при 25 °С в ДМАА.

Строение синтезированного полимера охарактеризовано методом ИК спектроскопии. Исчезновение в ИК спектре полимера полосы при 1668 cm^{-1} , характерной для альдегидной группы, и появление полосы при 1631 cm^{-1} , соответствующей азометиновой группе, свидетельствует о прохождении реакции. Присутствие валентных колебаний при 2925–2854 cm^{-1} и 3600–3014 cm^{-1} указывает на наличие $\text{-CH}_2\text{-}$ и -OH групп в составе

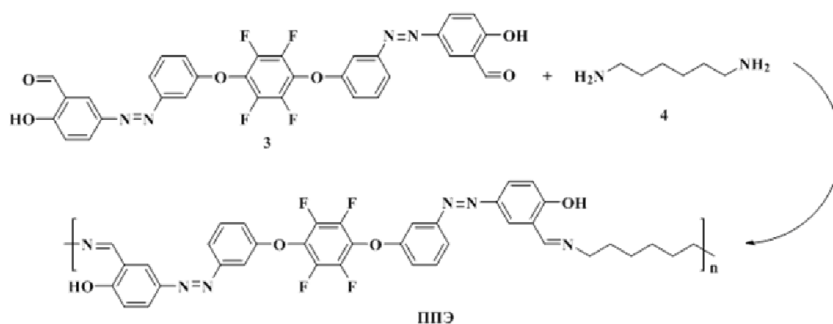


Схема 3. Синтез ППЭ

полимера соответственно. Поглощение при 1218 см^{-1} характеризует наличие ароматических эфирных связей (Ph-O-Ph), тогда как поглощения в области $1010\text{--}991\text{ см}^{-1}$ характерно для C-F групп.

Таким образом, разработан способ синтеза ППЭ с азогруппами и алифатическими фрагментами в основной цепи. Синтезированный полимер перспективный для создания на его основе термостойких фотореверсивных, НЛО и ЖК материалов.

1. Cojocariu C. et al. Light-induced motions in azobenzene-containing polymers // *Pure Appl. Chem.* – 2004. – V. 76, No 7-8. – P. 1479-1497.
2. Viswanathan N. K. et al. Surface relief structures on azo polymer films // *J. Math. Chem.* – 1999. – V. 9, – No 9. – P. 1941-1955.
3. Hussein M. A. et al. Review on: liquid crystalline polyazomethines polymers. Basics, syntheses and characterization // *Designed Monomers and Polymers.* – 2012. – V. 15, – No 5. – P. 431-463.
4. Jeevadason A. W. et al. Review on Schiff bases and their metal complexes as organic photovoltaic materials // *Renewable and Sustainable Energy Reviews.* – 2014. – V. 36. – P. 220-227.
5. Kobzar, Ya L., et al. Synthesis and characterization of fluorinated poly (azomethine ether) s from new core-fluorinated azomethine-containing monomers // *Des. Monomers. Polym.* – 2016. – V. 19, No 1. – P 1-11.
6. Iwan A. et al. Processible polyazomethines and polyketanils: from aerospace to light-emitting diodes and other advanced applications // *Prog. Polym. Sci.* – 2008. – V. 33, – No 3. – P. 289-345.
7. Selvarasu C. et al. Effect of azo and ester linkages on rod shaped Schiff base liquid crystals and their photophysical investigations // *J. Mol. Struct.* – 2016. – V. 1125. – P. 234-240.
8. Tanaka D. et al. Thermal and photoinduced liquid crystalline phase transitions with a rod-disc alternative change in the molecular shape // *J. Mater. Chem.* – 2012. – V. 22, – No 48. – P. 25065-25071.
9. Govindaswami P. et al. Syntheses and characterization of g5-cyclopentadienyl and g5-indenyl ruthenium (II) complexes of arylazoimidazoles // *J. Organomet. Chem.* – 2005. – V. 690. – P. 3465-3473.
10. Kim J.-P. et al. Fluorinated Poly(arylene ether sulfide) for Polymeric Optical Waveguide Devices // *Macromolecules.* – 2001. – V. 34, No 22. – P. 7817-7821.
11. Gul A. et al. Synthesis and physicochemical characterization of poly (azomethine) esters containing aliphatic/aromatic moieties: Electrical studies complemented by DFT calculation // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2014. – V. 131, – No. 17. – P. 1-8.
12. Shundrina, Inna K., et al. "Synthesis and properties of organosoluble polyimides based on novel perfluorinated monomer hexafluoro-2, 4-toluenediamine. // *J. Fluorine Chem.* – 2011. – V. 132, – No. 3. – P. 207-215.
13. Deligöz H. et al. The synthesis of some new derivatives of calix[4]arene containing azo groups // *Tetrahedron* – 2002. -V. 58. – P. 2881-2884.
14. Albayrak Ç. et al. Synthesis, spectroscopic, and molecular structure characterizations of some azo derivatives of 2-hydroxyacetophenone // *J. Mol. Struct.* – 2009. – V. 932, – No. 1. – P. 43-54.
15. Rageh N. M. Low-Energy Electronic Spectra of 2-[(4-Sulfanyphenyl) azo]-4, 5-diphenylimidazole // *Chemical Papers-Slovak Academy of Sciences.* – 2005. – V. 59, – No 4. – P. 244.

ВПЛИВ ОРГАНОМОДИФІКОВАНОГО ЛАПОНІТУ НА ПЕРКОЛЯЦІЙНУ ПОВЕДІНКУ СИСТЕМ ПОЛІЕТЕР–ВУГЛЕЦЕВІ НАНОТРУБКИ

Е.А. Лисенков¹, В.В. Клепко², М.І. Лебовка³

¹Миколаївський національний університет ім. В.О.Сухомлинського
вул. Нікольська 24, Миколаїв, 54030, Україна

²Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
Харківське шосе 48, Київ, 02160, Україна

³Інститут біологічної хімії ім. Ф. Д. Овчаренка НАН України
бульвар Акад. Вернадського 42, Київ, 03142, Україна

Використовуючи метод імпедансної спектроскопії та оптичної мікроскопії проведено дослідження мікроструктури та електричних властивостей систем на основі поліетерів, вуглецевих нанотрубок (ВНТ) та лапоніту. Показано, що при введенні в систему органономодифікованого лапоніту (ОЛП), відбувається зміщення порогу перколяції в область нижчих концентрацій ВНТ. Встановлено, що введення ОЛП більше 0,4 % у систему приводить до значного зниження електропровідності. Цей ефект пояснюється тим, що пластинки ОЛП перешкоджають утворювати прямі контакти між нанотрубками.

Полімерні нанокомпозитні матеріали наповнені вуглецевими нанотрубками (ВНТ) привертають велику увагу науковців протягом останніх двох десятиліть. Такі матеріали володіють гарними електричними, механічними, магнітними, оптичними та іншими фізичними властивостями. Зокрема, введення дуже незначної кількості ВНТ у полімерну матрицю значно впливає на її електропровідність, механічні властивості, температуру склування та процеси кристалізації.

Головною проблемою створення полімерних нанокомпозитних матеріалів із покращеними функціональними характеристиками є висока ступінь агрегації ВНТ у рідких середовищах та низька стабільність їх дисперсій. Існує багато методів подолання агрегації ВНТ, основними з яких є функціоналізація ВНТ, введення поверхнево-активних речовин або наночастинок. З літератури відомо, що введення шаруватих силікатів (наноглин), наприклад монтморилоніту (ММТ), сприяє більш рівномірному розподілу нанотрубок у різних середовищах та покращує електричні властивості полімерних нанокомпозитів, наповнених ВНТ. Крім того, цей новий клас матеріалів, типу полімер-ВНТ-наноглина, з вдосконаленими електричними і механічними властивостями, має багато сфер застосування, від датчиків і біосенсорів, електромагнітних екранів, армуючих елементів до середовищ для літій-полімерних батарей та інших джерел енергії. Окрім ММТ, для покращення розподілу нанотрубок у рідких середовищах часто використовується лапоніт, що є синтетичною нагоглиною.

Автори роботи [1] досліджували вплив лапоніту на властивості системи вода-ВНТ і встановили, що у даній гібридній системі гідрофільні пластинки лапоніту покривають ВНТ і утворюють гідрофільну заряджену оболонку на їх поверхні. У роботі [2] автори запропонували простий і ефективний підхід для покращення розподілу ВНТ

у рідких кристалах Е7. Цей підхід полягає у введенні до складу системи Е7-ВНТ нанорозмірного лапоніту, який показує високу спорідненість з нанотрубками. Органономодифіковані пластинки оточують ВНТ та перешкоджають утворенню їх агрегатів. В той же час, наночастинки лапоніту не перешкоджають орієнтаційному упорядкуванню ВНТ у рідкокристалічній матриці. Даний підхід дозволяє замінити пряму органономодифікацію ВНТ, яка пов'язана з погіршенням їх структури та унікальних властивостей. Збільшення ступеню розподілу ВНТ приводить до значного покращення діелектричних та електрооптичних характеристик досліджуваних суспензій. Автори роботи [3] досліджували вплив лапоніту на перколяційну поведінку системи поліпропіленгліколь (ППГ)-ВНТ. Показано, що введення органономодифікованого лапоніту приводить до значного впливу на перколяційну поведінку системи ППГ-ВНТ. При додаванні 0,1 % лапоніту поріг перколяції знизився від 0,45 % до 0,2 %, а загальна електропровідність системи збільшилась. Даний ефект пояснювався зростанням розмірів агрегатів із ВНТ за рахунок кращого просторового розподілу нанотрубок. Встановлено, частинки лапоніту покривають нанотрубки лише частково, залишаючи можливість ВНТ утворювати прямі контакти. Проте, зі зростанням величини відношення лапоніт/ВНТ, пластинки лапоніту повністю покривають нанотрубку, що приводить до значного зниження електропровідності системи.

Отже, введенням шаруватих нанопоповнювачів у систему поліетер-ВНТ можна суттєво впливати на її перколяційні характеристики. У даній роботі показано, що при введенні в систему органономодифікованого лапоніту (ОЛП), який повністю ексfolіює, спостерігається „розпушування” кластерів та значна зміна перколяційної поведінки електропровідності. На рис. зображена залежність електропровідності від вмісту наповнювача для досліджуваних систем

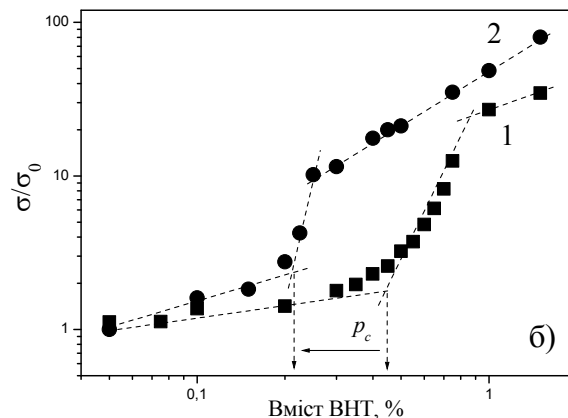
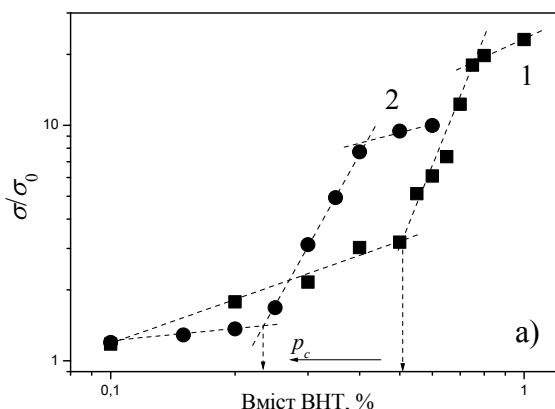


Рисунок. Залежність приведеної електропровідності від вмісту ВНТ для систем на основі ПЕГ-400 (а) та ППГ (б): 1 – поліетер-ВНТ; 2 – поліетер-ВНТ-ОЛП

поліетер-ВНТ із додаванням 0,1 % наночастинок ОЛП.

Введення 0,1 % лапоніту до складу систем поліетер-ВНТ приводить до зменшення значень порогу перколяції більш ніж удвічі: для систем на основі ПЕГ-400 з 0,5 % до 0,22 %, а для систем на основі ППГ з 0,45 % до 0,2 %. Такий ефект пов'язаний зі зміною ступеня розподілу нанотрубок по об'єму полімерної матриці. При введенні у матеріал, наночастинок ОЛП починають взаємодіяти із поверхнею нанотрубок та притягуються до неї. У результаті цього відбувається часткове покриття поверхні нанотрубок пластинками лапоніту. Варто відмітити, що при такому ступені покриття залишається ймовірність для утворення прямих контактів між ВНТ.

Однак, зі збільшенням вмісту ОЛП у системі, у процесі формування нанокомпозиту, пластинки лапоніту взаємодіють між собою та з полімерними молекулами, утворюючи тривимірну квазісітку. При цьому частинки ОЛП перешкоджають окремим нанотрубками сформувати власну перколяційну сітку. У результаті, нанотрубки, залишаючись ізольованими одна від одної, не можуть утворити прямі контакти між собою, що призводить до значного зниження електропровідності системи.

1. M. Loginov, N. Lebovka, E. Vorobiev, *J. Colloid Interface Sci.* **365**, 127 (2012)
2. O. Yaroshchuk, S. Tomylo, O. Kovalchuk, N. Lebovka, *Carbon*. **68**, 389 (2014).
3. E.A. Lysenkov, N.I. Lebovka, Y.V. Yakovlev, V.V. Klepko, N.S. Pivovarov, *Compos. Sci. Technol.* **72**, 1191 (2012).

ІОН-ПРОВІДНА СИСТЕМА НА ОСНОВІ АРОМАТИЧНОГО ТА АЛІФАТИЧНОГО ОЛІГОМЕРІВ І ПЕРХЛОРАТУ ЛІТІЮ

Л.К. Матковська^{1,2}, М.В. Юрженко¹, Є.П. Мамуня¹, G. Boiteux², A. Serghei²

¹Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України

Харківське шосе, 48, 02160, Київ, Україна

lovemk@ukr.net

²Université de Lyon, Université Lyon 1, Ingénierie des Matériaux Polymères

UMR CNRS 5223, 15 Boulevard A. Latarjet, 69 622 Villeurbanne Cedex, France

Останніми десятиліттями розробка нових систем твердих полімерних електролітів (ТПЕ) була важливим завданням (оскільки до сих пір не досягнуто оптимального співвідношення між високою іонною провідністю і технологічністю матеріалу [1]) у зв'язку з необхідністю пошуку нових, більш ефективних видів електролітів для розширення сфер застосування в різних електричних пристроях [2]. ТПЕ характеризуються гарною сумісністю з електродами; відсутність витоку робочого тіла, низьким саморозрядом батарей, простотою виробництва в найрізноманітніших формах і розмірах, гнучкістю та можливістю пристосовуватися до змін форми при заряд-розрядному циклі [1-4].

Тверді полімерні електроліти, як правило, складаються з солі, яка розчинена в полімері, який, в свою чергу, формує тверду матрицю з іонною провідністю [3,5,6]. Додавання солі до полімеру забезпечує як наявність джерела іонів, так і сприяє їх руху вздовж полімерного ланцюга, що відіграє вирішальну роль в процесі іонного транспорту в полімерних електролітах [7].

Для створення епоксиполімерного іонпровідного матеріалу використовували епоксидний олігомер – дигліцидиловий ефір поліетиленгліколю ДЕГ-1, епоксидіанову смолу ЕД-20 та сіль перхлорату літію LiClO_4 . Як твердник використано поліетиленполіамін.

Виявлено, що наявність перхлорату літію впливає на структуру епоксидного полімеру, про що свідчить значне підвищення температури склування при збільшенні концентрації LiClO_4 . В структуру солі входять катіони літію Li^+ та внаслідок їх електростатичної взаємодії з макромолекулярним ланцюгом полімеру ДЕГ-1 утворюються координаційні комплекси, що супроводжується зміщенням електронної густини атомів кисню та її частковою поляризацією [8],

що, в свою чергу, призводить до зменшення рухливості макромолекулярних ланцюгів епоксидного полімеру. Введення солі LiClO_4 в об'єм епоксидного полімеру супроводжується появою дифракційного максимуму дифузного типу при $2\theta_m \approx 12.2^\circ$ низької інтенсивності на фоні аморфного гало, що характеризує існування в міжмолекулярному просторі композиту метало–полімерних комплексів донорно-акцепторного типу між центральними іонами Li^+ і лігандами. Середня бреггівська відстань d між молекулярними ланками, координованими катіонами Li^+ , складає 7.25 Å. Дослідження за допомогою інфрачервоного випромінювання підтвердили наявність координаційних зв'язків за участю іонів Li^+ системи. Аналіз ШРРП та ДСК на основі епоксидного полімеру і солі перхлорату літію LiClO_4 показав, що всі вони є аморфними. Методом широкосмугової діелектричної спектроскопії досліджено іонпровідний матеріал з максимальним рівнем йонної провідності $\sim 10^{-3}$ См/см та діелектричної проникності $6 \cdot 10^5$ за підвищених температур (до 200 °C).

1. L.A. Guilherme, R.S. Borges, E. Mara S. Moraes, G. Goulart Silva, M.A. Pimentac, A. Marletta, R.A. Silva / *Electrochimica Acta*, Vol.53, 2007, P.1503–1511.
2. M.N. Chai, M.I.N. Isa / *International Journal of Advanced Technology & Engineering Research*, Vol.2, Issue 6, 2012, P.36-39.
3. Suriani Ibrahim, Mohd Rafie Johan / *International journal of electrochemical science*, Vol.7, 2012, P.2596 – 2615.
4. Z. Ahmad, M.I.N. Isa / *International Journal of Latest Research in Science and Technology*, Vol.1, Issue 2, P.70-75.
5. Gilmar O. Machado, Robert E. Prud'homme, Agnieszka Pawlicka / *e-Polymers*, 2007, Vol.115.
6. N.K. Karan, D.K. Pradhan, R. Thomas, B. Natesan, R.S. Katiyar / *Solid State Ionics*, Vol.179, 2008, P.689–696.
7. Arup Dey, S. Karan, S.K. De / *Solid State Communications*, Vol.149, 2009, P.1282-1287.
8. Ю. М. Киселев / *Химия координационных соединений*. — М.: Интеграл-Пресс, 2008. — 728 с.

ГИБРИДНЫЕ ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИТИТАНОКСИДА, ПОЛУЧЕННОГО ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ В РАЗЛИЧНЫХ СРЕДАХ

Т.В. Цебриенко, Т.Т. Алексеева, Л.Н. Ященко

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины
Харьковское шоссе, 48, 02160, Киев, Украина
mara8@ukr.net

Получены органо-неорганические взаимопроникающие полимерные сетки (ОН ВПС) на основе сетчатого полиуретана (ПУ), полигидроксиэтилметакрилата (ПГЭМА) и полититаноксида $(-\text{TiO}_2-)_n$, сформированного золь-гель методом в разных средах: полиоксипропиленгликоле (ПОПГ) и 2-гидроксиэтилметакрилате (ГЭМА). Изучены особенности кинетики образования ПГЭМА-составляющей ОН ВПС, полученных на основе $(-\text{TiO}_2-)_n$, сформированного в разных средах. Также установлено влияние особенности формирования $(-\text{TiO}_2-)_n$, как в среде ПОПГ, так и в ГЭМА на термические и физико-механические свойства гибридных полимеров.

Гибридные органо-неорганические материалы представляют большой научный и практический интерес в связи с возможностью получения полимерных композиций с улучшенными физико-химическими свойствами в сравнении с исходными материалами. Перспективным в качестве неорганического компонента является использование TiO_2 как в аморфном, так и кристаллическом состоянии в связи с его широкой сферой применения для реализации фотохимических процессов. Основной задачей синтеза гибридных органо-неорганических материалов является равномерное распределение неорганической составляющей в органической матрице. Наиболее популярным решением этой проблемы является золь-гель синтез, позволяющий получить равномерно распределенную неорганическую фазу в органической даже на молекулярном уровне.

Органо-неорганические взаимопроникающие сетки синтезировали на основе сшитого полиуретана, полигидроксиэтилметакрилата и полититаноксида.

Были получены два ряда гелей $(-\text{TiO}_2-)_n$ реакцией гидролиз-конденсация изопропоксида титана $(\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4)$ в среде полиоксипропиленгликоля и 2-гидроксиэтилметакрилата с исходной концентрацией $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$ в ПОПГ = 5 мас.% и $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$ в ГЭМА = 3,4 мас.% и мольным соотношением $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O} = 1/1$. Для сопоставления свойств были получены ОН ВПС на основе геля $(-\text{TiO}_2-)_n$ сформированного в среде ПОПГ и ГЭМА при одинаковом соотношении компонентов ПУ/ПГЭМА/ $(-\text{TiO}_2-)_n$ (49,8/49,8/0,4, мас. %).

Калориметрическим методом изучены кинетические закономерности образования ПГЭМА составляющей в исходной и ОН ВПС. По данным кинетики образования ПГЭМА в ВПС и ОН ВПС определяли следующие кинетические параметры: конверсию мономера в момент начала автоускорения (α_a), время начала автоускорения (τ_a), время максимума приведенной скорости образования ($\tau_{\max}$) и максимальное значение приведенной скорости ($W_{\max}$). Кинетические параметры представлены в таблице 1.

Таблица 1

Кинетические параметры образования ПГЭМА в ВПС и ОН ВПС

Образец	Содерж. $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$ в ПОПГ, мас. %	Содерж. $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$ в ГЭМА, мас. %	ПУ/ПГЭМА/ $(-\text{TiO}_2-)_n$, мас. %	α_a	τ_a , мин	$W_{\max} \cdot 10^2$, мин ⁻¹	$\tau_{\max}$, мин
ВПС	–	–	50,0/50,0/0	0,013	24	20,00	38
ОНВ-1	5,0	–	49,8/49,8/0,4	0,013	31	15,30	44
ОНВ-2	–	3,4	49,8/49,8/0,4	0,020	27	1,70	48

Установлено, что значения кинетических параметров формирования ПГЭМА в присутствии $(-\text{TiO}_2-)_n$, образованного в среде ПОПГ (ОНВ-1) незначительно отличаются от образования ПГЭМА-составляющей ВПС, в то время как $W_{\max}$ образования ПГЭМА в присутствии $(-\text{TiO}_2-)_n$, полученного в среде ГЭМА (ОНВ-2) понижается в 12 и 9 раз относительно ВПС и ОНВ-1 соответственно. Это, по-видимому, связано с особенностями встраивания $(-\text{TiO}_2-)_n$ в

полимерную матрицу. Методом ИК-спектроскопии было показано, что в процессе золь-гель синтеза наравне с образованием полититаноксида, происходит реакция нуклеофильного замещения с образованием Ti -содержащего ПОПГ или Ti -содержащего ГЭМА в зависимости от среды формирования полититаноксида. Следовательно, $(-\text{TiO}_2-)_n$, полученный в среде ПОПГ при формировании уретановой композиции встраивается в ее

матрицу и незначительно влияет на кинетику образования ПГЭМА в ОН ВПС. При этом, $(-\text{TiO}_2-)_n$, сформированный в среде ГЭМА в результате образования полититаноксид-оксоэтилметакрилата снижает подвижность метакрилатных групп и затрудняет доступ свободных радикалов, инициирующих радикальную полимеризацию к двойным связям в молекулах ГЭМА.

Методом термогравиметрического анализа установлено влияние способа формирования $(-\text{TiO}_2-)_n$ на термические свойства синтезированных ОН ВПС. Как видно с табл. 2, введение $(-\text{TiO}_2-)_n$, полученного в среде ГЭМА, в состав ВПС повышает температуру разложения при 50 % потери массы на 25 °С, а при 80 % потери массы на 17 °С, относительно исходной ВПС. Образец ОНВ-1 (табл.2) также демонстрирует повышение температуры разложения относительно исходной ВПС, однако, эти значения ниже, чем для ОНВ-2. При этом для образца ОНВ-2 наблюдается заметное снижение интенсивности максимума разложения в области 340-380 °С. Таким образом, как ОНВ-1, так и ОНВ-2 демонстрируют

повышенную стойкость к термоокислительной деструкции относительно исходной ВПС в результате, по-видимому, эффекта удерживания атома кислорода вблизи титана благодаря образованию прочных координационных связей и/или частичным подавлением окисления углеродного скелета в присутствии титана. Однако, стойкость к термоокислительной деструкции ОН ВПС выше, в случае формирования его на основе $(-\text{TiO}_2-)_n$, полученного в среде ГЭМА вследствие большей степени прививки полититаноксида к ГЭМА, чем в случае формирования геля в ПОПГ. Повышение плотности сшивки ОН ВПС за счет $(-\text{TiO}_2-)_n$ способствует более эффективной антиоксидантной защите полимерной матрицы, на что указывает также повышенное содержание коксового остатка в ОНВ-2 относительно ОНВ-1.

Изучены механические свойства исходной и ОН ВПС. Полученные результаты исследования прочности на разрыв (σ) и относительного удлинения образцов (ϵ) приведены в табл. 3.

Таблица 2

Данные термогравиметрического анализа ВПС и ОН ВПС

Образец	Содерж. $\text{Ti}(\text{OPr})_4$ в ПОПГ, мас. %	Содерж. $\text{Ti}(\text{OPr})_4$ в ГЭМА, мас. %	Соотн. ПУ/ПГЭМА/ $(-\text{TiO}_2-)_n$, мас. %	Температура, °С при потере массы			T_{max} , °С	Потеря массы, %	Коксовый остаток, %
				5 %	50 %	80 %			
ВПС	-	-	50,0/50,0/0	259	355	427	325 410 425	32,0 41,0 79,0	1,1
ОНВ-1	5,0	-	49,8/49,8/0,4	260	368	439	315 375 430	20,0 54,0 77,0	1,8
ОНВ-2	-	3,4	49,8/49,8/0,4	253	380	444	320 350 420	25,0 38,0 68,0	3,2

Таблица 3

Физико-механические параметры для ВПС и ОН ВПС

Образец	Содерж. $\text{Ti}(\text{OPr})_4$ в ПОПГ, мас. %	Содерж. $\text{Ti}(\text{OPr})_4$ в ГЭМА, мас. %	Соотн. ПУ/ПГЭМА/ $(-\text{TiO}_2-)_n$, мас. %	σ , МПа	ϵ , %
ВПС	-	-	50,0/50,0/0	13,9	144
ОНВ-1	5,0	-	49,8/49,8/0,4	11,5	149
ОНВ-2	-	3,4	49,8/49,8/0,4	16,5	166

Установлено, что максимальную прочность на разрыв показал образец ОНВ-2 относительно как исходной ВПС, так и ОНВ-1. Кроме того, ОН ВПС, полученная на основе геля $(-\text{TiO}_2-)_n$ в ПОПГ (ОНВ-1) демонстрирует более низкое значение σ не только относительно ОНВ-2, но и ВПС. Возможно, увеличение прочности на разрыв для образца ОНВ-2, содержащего $(-\text{TiO}_2-)_n$, полученного в среде ГЭМА, происходит вследствие прививки

полититаноксида к ПГЭМА, что приводит к повышению плотности сшивки в ОН ВПС и как следствие, упрочнению полимерной системы. При этом, снижение когезионной прочности для образца ОНВ-1 связано, по-видимому, с пришивкой $(-\text{TiO}_2-)_n$ к ПОПГ, что приводит к возможной дефектности сетки ПУ и ОН ВПС в целом.

МОДИФІКОВАНІ ГУМОПЛАСТИ НА ОСНОВІ ФУНКЦІОНАЛІЗОВАНОГО СЕВІЛЕНУ

В.Д. Мишак, В.В. Семиног

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
Україна 02160, Київ-160, Харківське шосе, 48

Синтезовано блокований макродіізоціанат (МДІ) на основі гідроксилвмісного олігодієну та блокуючого агенту - п-хінондіоксиму. Проведено оцінку термічної стійкості блокованого МДІ методом термогравіметричного аналізу. Досліджено вплив модифікатору на фізико-механічні характеристики та структурні особливості композиційних матеріалів, отриманих на основі дисперсної гумової крихти та гідроксилвмісного кополімеру етилену з вінілацетатом. Визначено ефективні концентрації блокованого МДІ та його вплив на механічні та деформаційні характеристики полімерних композиційних матеріалів. Показано, що використання блокованого МДІ в якості модифікатора вище зазначених композитів приводить до покращення їх міцнісних характеристик.

З кожним роком все більш гостро постає проблема накопичення, утилізації та рециклінгу відходів полімерних матеріалів. Значну частку, серед них, займають термопластичні та еластомерні відходи, які здатні до багатократної переробки. В умовах зростаючого дефіциту вуглеводневої сировини використання термопластичних та еластомерних відходів для створення композиційних матеріалів є перспективним і актуальним напрямком досліджень.

В зв'язку з цим, метою роботи є вивчення перспектив створення гумопластів на основі дисперсної гумової крихти (ГК), кополімеру етилену з вінілацетатом (КЕВА), функціоналізованого гідроксильними групами на поверхні гранул, та модифікатору на основі рідкого каучуку з функціональними групами. Дослідження структурних особливостей та фізико-механічних характеристик створених композицій.

Для досліджень та створення композитів використовували в якості наповнювача гумову крихту (ГК), отриману подрібненням амортизованих автомобільних шин методом високотемпературного зсувного подрібнення, гідроксилвмісний кополімер етилену з вінілацетатом (КЕВА) – вміст вінілацетатних груп – 33%, функціоналізацію якого проводили реакцією лужного алкоголізу, та як модифікатор використовували блокований МДІ, синтезований на основі олігодієндіолу марки "Krasol LBH-3000" та блокуючого агенту - п-хінондіоксиму. Композиційні матеріали на основі 50% функціоналізованого КЕВА 3345, 50% ГК та модифікатора отримували шляхом механічного змішування компонентів, із наступною гомогенізацією отриманих сумішей в екструдері, при відповідних деформаційних та температурних режимах, з введенням різної кількості скритого макродіізоціанату. Вміст модифікуючої добавки складав 3, 7, 15, 20 % мас.

Для отримання модифікованих гумопластів спочатку готували 15 % розчин функціоналізованого КЕВА 3345 в перегнаному та

висушеному толуолі. Отриманим розчином обробляли ГК. Для досягнення гомогенності суміш ретельно перемішували у змішувачі за кімнатної температури протягом 0,5 години, після чого сушили до досягнення постійної маси та екстудували за температури 100°C. Отриманий екструдат подрібнювали та додавали блокований МДІ, в зазначених вище пропорціях і екстудували за температури 100°C, нижче температури розблокування блокованого МДІ (120 °C).

Зразки для фізико-механічних досліджень у вигляді двосторонніх лопаток отримували методом прямого пресування екструдату композицій, при температурі пресування 160°C, яка вище температури розблокування МДІ, тиску пресування 5 МПа, часу витримки 5 хвилин на 1 мм товщини, з наступним їх охолодженням під тиском до кімнатної температури (20°C).

За оціночні критерії фізико-механічних властивостей були прийняті: руйнуюча напруга при розтягу (σ_p) та відносне видовження ($\Delta\epsilon$). Визначали граничне значення міцності σ_p та видовження $\Delta\epsilon$, а їх середні значення вираховували по п'яти зразках.

Структурні особливості, кінетику реакції синтезу МДІ та хімічну будову матеріалів вивчали методом інфрачервоної спектроскопії (ІЧ-спектрометр TENSOR-38, з Фур'є перетворювачем, фірми BRUKER, Німеччина). Рідини знімали між пластинками NaCl, полімерні зразки – з використанням приставки НПВО.

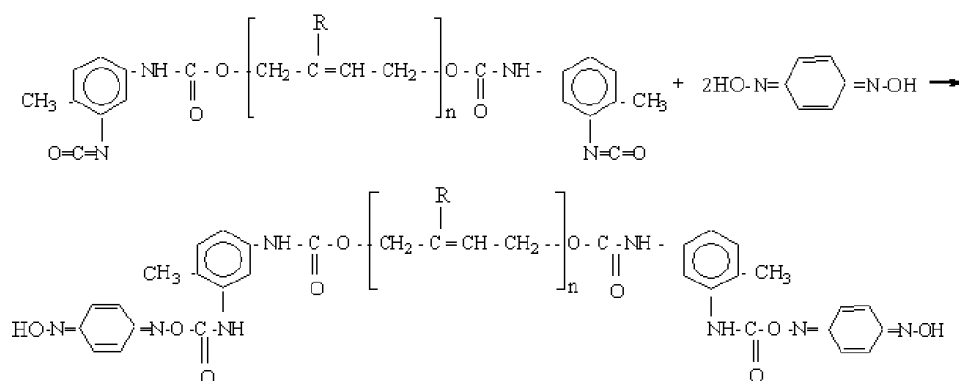
Перспективними продуктами для використання, в якості компатибілізаторів, гумонаповнених полімерних композитів є рідкі вуглеводневі каучуки (РК) - лінійні олігомерні продукти на основі олігодієнів. Їх переваги визначаються низькою властивостей, в першу чергу їх вуглеводневою природою, яка сприяє сумісності з гумовою складовою композицій і відповідно покращує адгезію до крихти, по-друге, вони характеризуються низькою в'язкістю і володіючи

рідкою консистенцією легко розподіляються на поверхні фаз, і полегшують змішування всіх компонентів суміші.

Синтез скритого МДІ проводили у дві стадії. На першій стадії отримували МДІ на основі олігодієндіолу, який має у своєму складі гідроксильні групи, що взаємодіють з 2,4-толуїлендіізоціанатом (ТДІ). Реакцію припиняли при зменшенні NCO-груп на 50 %, що

визначали методом ІЧ-спектроскопії (по зменшенню інтенсивності ізоціанатних груп).

На другій стадії отриманий макроізоціанат змішували з *n*-хінондіоксिमом (*n*-ХДО), при еквівалентному співвідношенні гідроксильних і ізоціанатних груп за температури 80 °С. Реакцію вважали завершеною, коли всі NCO-групи прореагували. Схема синтезу блокованого МДІ на основі олігодієнуретандіізоціанату з *n*-ХДО наведена нижче:



Кінетика реакції МДІ з *n*-ХДО відстежувалась по ІЧ-спектрам поглинання NCO-груп в області 2274 cm^{-1} відносно смуги поглинання CH- груп, інтенсивність якої в процесі реакції не змінюється (рис. 1).

При порівнянні спектрів на рис. 1 (криві 1-4), спостерігається зникнення смуг поглинання

ізоціанатної групи (2274 cm^{-1}), появу смуги валентних коливань NH (3368 cm^{-1}) та C=O (1763 cm^{-1}) уретанової групи, перерозподіл інтенсивності деформаційних коливань NH груп в області 1500-1531 cm^{-1} , зменшення інтенсивності поглинання C=N - (1620 cm^{-1}), що свідчить про утворення продукту реакції - олігодієнуретаноксиму.

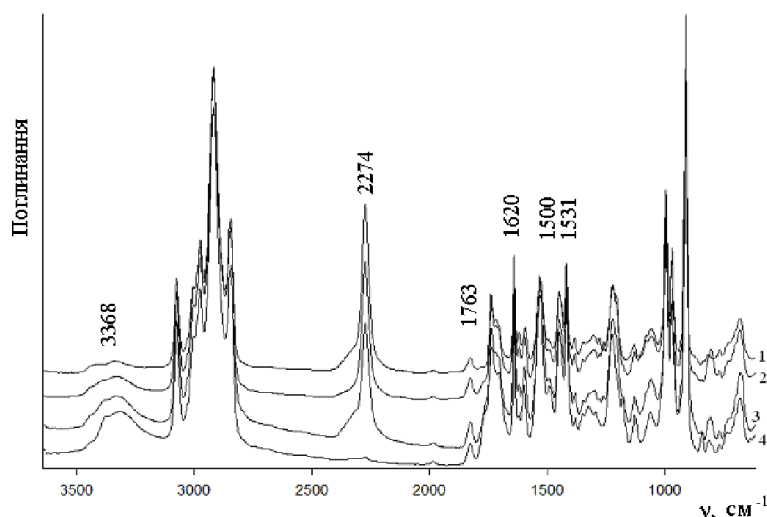
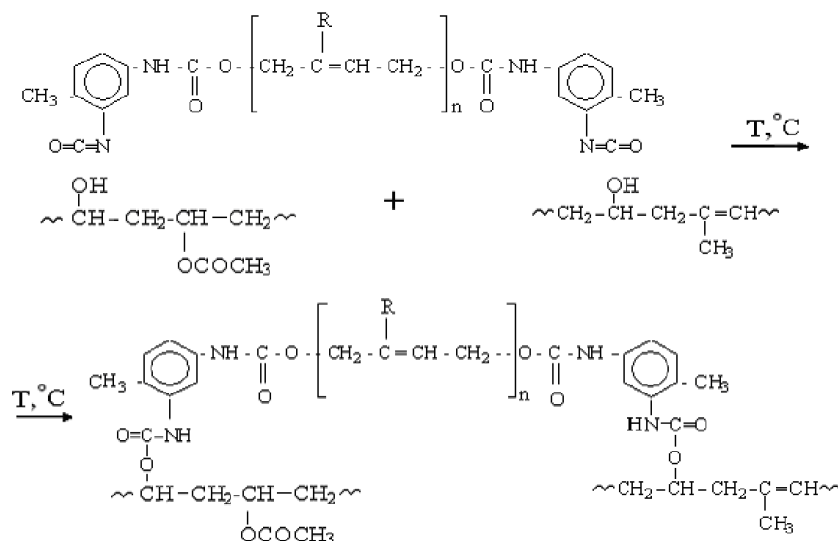


Рисунок 1. Кінетика реакції олігодієнуретандіізоціанату з *n*-ХДО.
1 – ІЧ-спектр вихідної суміші, 2 – через 1 годину, 3 – через 5 годин, 4 – через 10 годин

Отриманий скритий МДІ був використаний в якості модифікуючої добавки при отриманні композицій на основі гідроксилвмісного КЕВА і ГК, він наносився безпосередньо на екструдат композицій і наступною їх гомогенізацією. З отриманих таким чином гомогенізованих композицій формували зразки для фізико-механічних випробувань. В процесі високотемпературного формування зразків композицій (160 °С) відбувається, як зазначалося

вище, розблокування олігодієнуретаноксиму, утворюються МДІ та *n*-ХДО. Утворені продукти розкладу блокованого МДІ далі реагують з функціональними групами, що присутні у ГК та функціоналізованому гідроксильними групами КЕВА, в результаті чого утворюються додаткові хімічні зв'язки, які сприяють структуруванню гумопласту. Можлива схема реакції між МДІ, гідроксилвмісним КЕВА та ГК наведена нижче:



Дослідження фізико-механічних характеристик отриманих композитів показали, що наявність активних функціональних груп у вихідних речовинах сприяє покращенню їх характеристик міцності – розривної напружки при розтягу та відносного видовження. Результати фізико-механічних досліджень отриманих матеріалів приведені на рис. 2.

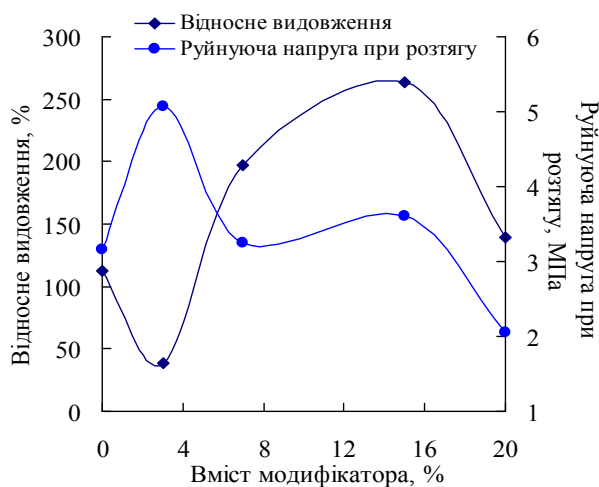


Рисунок 2. Залежність руйнуючої напружки при розтягу та відносного видовження гумопластів від вмісту блокованого МДІ

Отримані дані впливу модифікуючої дії блокованого МДІ на σ_p і $\Delta\epsilon$ зразків композицій вказують на те, що властивості полімерних композицій залежать від співвідношення між КЕВА, ГК і модифікатором, максимум σ_p спостерігається за вмісту блокованого МДІ 3 % мас., і на 62% перевищує показники σ_p в порівнянні з контрольним зразком без модифікатора. Максимум для $\Delta\epsilon$ проявляється за вмісту 15 % мас. блокованого МДІ, що на 234% перевищує показник $\Delta\epsilon$ зразка не модифікованого гумопласту.

Таким чином, проведені дослідження показують ефективність модифікуючої дії блокованого МДІ при створенні композитів на основі функціоналізованого КЕВА та ГК. Модифікуюча дія проявляється в покращенні механічних і деформаційних характеристик композитів. Введення скритих макродіізоціанатів в суміш 50% ГК та 50% КЕВА з гідроксильними групами, привело до підвищення руйнуючої напружки при розтягу та відносного подовження у 1,6-2,3 рази, що може бути обумовлено структурно-хімічними процесами, взаємодією реакційноспроможних груп, що є на поверхні крихти та у КЕВА. Таким чином, використання блокованих макродіізоціанатів показує перспективність їх використання у якості модифікаторів гумопластичних матеріалів і дає можливість створювати термопластичні композити з високими механічними показниками.

THERMOSTABLE CYANATE ESTER RESIN/IONIC LIQUID NETWORKS: VISCOELASTIC PROPERTIES

A. Vashchuk^{1,2}

¹Institute of Macromolecular Chemistry, National Academy of Science of Ukraine
Kharkivs'ke shose 48, 02160 Kyiv
alina.vashchuk@i.ua

²Institut de Chimie et des Matériaux Paris-Est, UMR 7182 CNRS –
Université Paris-Est Créteil Val-de-Marne, 2, rue Henri Dunant, 94320 Thiais, France

Cyanate ester resins (CERs) represent a family of thermosetting polymers possessing such attractive intrinsic features as excellent dimensional stability, high glass transition temperatures ($T_g > 250^\circ\text{C}$), low dielectric constants (2.5-3.2), inherent flame-retardancy, and high adhesion to conductor metals and composites. Therefore, they are promising materials for airspace and electronic application, especially as polymer matrixes for structural composites, adhesives, compounds, coatings, working under severe conditions (high temperatures, corrosive media) [1, 2].

Ionic liquids (ILs) attract attention due to the negligible vapour pressure, a broad range of room temperature liquid compositions, excellent thermal and chemical stability, interesting tunable physical-chemical characteristics, selective dissolvability for many organic and inorganic materials, easy synthesis and good stability to oxidative and reductive conditions [3]. Since they are non-flammable, non-volatile and recyclable, they are greener alternatives to conventional organic solvents.

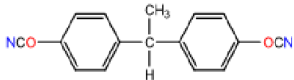
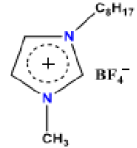
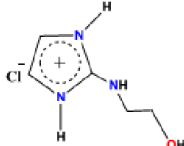
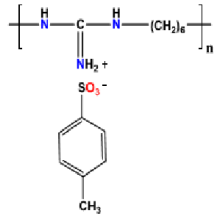
In our previous study [4], we demonstrated that small additions of ILs affected significantly kinetics of

CERs polycyclotrimerization reaction. Thus, the main idea of this work was to check the influence of the ILs of different chemical structure on viscoelastic properties of the thermostable CER/IL networks synthesized by *in situ* method.

1,1-bis(4-cyanatophenyl) ethane (dicyanate ester of bisphenol E, DCBE), under the trade name Primaset™ LECy was kindly supplied by Lonza (Bazel, Switzerland), and was used as received. Three different ILs such as 1-methyl-3-octylimidazolium tetrafluoroborate ([OMIm][BF₄]), 2-(hydroxyethylamino) imidazolium chloride ([HEAIm][HCl]) and polyhexamethylene guanidine toluenesulfonate ([PHMG][TS]) were used in this study. [OMIm][BF₄], [HEAIm][HCl] and [PHMG][TS] were synthesized using the methods described, respectively, in [5, 6 and 7]. The compositions of the DCBE with 1.0 wt. % of the different ILs were first stirred until homogeneous state and then *in situ* polymerized by step-by-step heating procedure at the following conditions (T /time): $150^\circ\text{C}/8\text{h}$, $180^\circ\text{C}/3\text{h}$, $210^\circ\text{C}/1\text{h}$, $(210-230)^\circ\text{C}/1\text{h}$. The chemical structure and some physical characteristics of the individual components used in this study are summarized in Table 1.

Table 1

Chemical structure and physical characteristics of the components used

Component	Chemical structure	Properties
1,1-bis(4-cyanatophenyl) ethane DCBE		$M_w = 264$; $T_m = 29^\circ\text{C}$; $T_d = 434^\circ\text{C}$
1-octyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate [OMIm][BF₄]		$M_w = 282.1$; $T_m = -88^\circ\text{C}$; $T_d = 400.9^\circ\text{C}$
2-(hydroxyethylamino)imidazolium chloride [HEAIm][HCl]		$M_w = 163.6$; $T_m = -97-98^\circ\text{C}$; $T_d = 243.5^\circ\text{C}$
Polyhexamethylene guanidine toluenesulfonate [PHMG][TS]		$M_{mer} = 313$, $n \sim 40-50$; $T_m = 110-115^\circ\text{C}$; $T_d = 371.3^\circ\text{C}$

Dynamic mechanical thermal analysis (DMTA) was carried out using DMA-Q800 (TA Instruments) in a temperature range of $T \approx 20 - 350^\circ\text{C}$, at heating rate of $4^\circ\text{C}/\text{min}$ and frequency of 1 Hz using single cantilever bending mode, rectangular samples ($40 \times 5 \times 1$ mm) were cut from the CER/IL films and investigated.

Figure shows the temperature dependence of storage modulus E' (a) and $\tan \delta$ (b) for CER/IL networks in dependence of different chemical structure of IL component. It can be noted that viscoelastic properties of CER/IL networks created significantly depend on IL chemical structure (cf. Figure and Tables 2, 3). This conclusion is confirmed by changes in the trend of $E' = f(T)$ and $\tan \delta = f(T)$ curves (Figure), as well as by changes in the E' , $\tan \delta_{\max}$ and T_g values (Table 2 and 3).

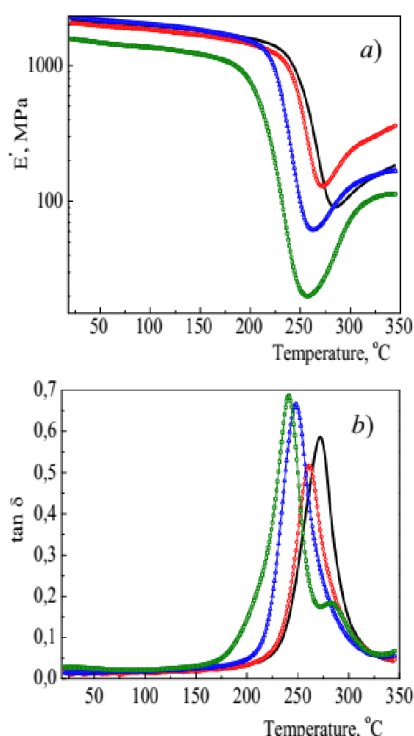


Figure. Plot of E' (a) and $\tan \delta$ (b) as a function of temperature for the different CER/IL networks: cured CER (—●—); CER/[OMIm][BF₄] (---○---); CER/[HEAIm][HCl] (---△---) and CER/[PHMG][TS] (---□---)

Table 2
Storage modulus, E' , of the CER/IL networks

Sample	E' (GPa) at different temperatures ($^\circ\text{C}$)			
	20	150	200	250
cured CER	2.2	1.8	1.6	0.80
CER/[HEAIm][HCl]	2.3	1.8	1.5	0.10
CER/[OMIm][BF ₄]	2.1	1.7	1.4	0.56
CER/[PHMG][TS]	1.6	1.2	0.8	0.02

The decreasing E' and T_g values of CER/IL networks is observed compared to the individual CER that evidences growing segmental mobility of polymer chains in CER matrix of CER/IL samples due to

acceleration effect of ILs on polycyclotrimerization of dicyanate esters, as it was noted before [4], and formation of CER networks with different crosslink density.

Table 3
Some viscoelastic properties of the CER/IL networks

Sample	T_g , $^\circ\text{C}$	$\tan \delta$	ΔT^*
cured CER	272	0.58	39
CER/[OMIm][BF ₄]	262	0.52	40
CER/[HEAIm][HCl]	248	0.67	40
CER/[PHMG][TS]	242; 284	0.68; 0.19	42; 31

* ΔT – width at half height of $\tan \delta$ peak

The rigidity of the CER matrices at room temperature decreases (Table 2) in a row: CER/[HEAIm][HCl] > CER/[OMIm][BF₄] > CER/[PHMG][TS], that can be caused by growth of M_w value of corresponding IL used (Table 1).

Significant decrease in E' values observed in whole glassy region for CER/[PHMG][TS] sample (Figure, a), as well as lowering T_g value and corresponding growth of $\tan \delta$ values (Figure, b, Table 3) can be explained by increased molecular mobility of the CER network [8] caused by reducing rigidity due to the presence of the linear polymeric chains of the [PHMG][TS] ionic liquid inside the network.

DMTA measurements have shown also that for all the CER/IL networks the T_g values are lower compared to the neat CER (Table 3) that evidences formation of less regular network in CER/IL samples, as mentioned above, due to acceleration effect of ILs on polycyclotrimerization of DCBE.

Finally, some increasing the E' modulus at the temperatures higher than 250°C (see Figure, a) for all the samples studied is caused by post-curing of residual C≡N groups of DCBE [9] resulting in growth of crosslinking density of CER/IL networks studied leading to improvement of their thermal stability.

Thus, according to the DMTA results one can conclude that the catalytic amounts of the ILs used at synthesis of CER networks do not worsen their viscoelastic characteristics keeping their high thermal stability and applicability as suitable matrix for aerospace composites, electronic industry, etc.

Author thanks the M.G. Tkach (NASU Center of Collective Using of Scientific Equipment at IMC) for the DMTA measurements.

- Hamerton, I. ed. *Chemistry and Technology of Cyanate Ester Resins*, Chapman & Hall, Glasgow, UK, 1994.
- Fainleib, A. ed. *Thermostable polycyanurates: synthesis, modification, structure and properties*, Nova Science Publishers, New York, USA, 2010.
- Handy S.T. *Room temperature ionic liquids: Different classes and physical properties*, Current Organic Chemistry. 2005, 9, 959-988.
- Acceleration effect of ionic liquids on polycyclotrimerization of dicyanate esters. Fainleib A., Grigoryeva O., Starostenko O., Vashchuk A., Rogalsky S., Grande D. *eXpress Polymer Letters*, 2016, 10 (9), p.722-729.
- Antimicrobial properties and thermal stability of polycarbonate modified with 1-alkyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ionic liquids. Rogalsky S., Fatyeyeva K., Lyoshina L.,

-
- Tarasiuk O., Bulko O., Lobok S. J. Appl. Polym. Sci. 2014, 131, 40-50.
6. A new molecular rearrangement. Confirmation of structures and extension of the rearrangement reaction. *McCay A. F., Hatton W. G., Braun R. O.* J. Am. Chem. Soc. 1956, 78, 6144-6147.
 7. Structural, thermal and antibacterial properties of polyamide 11/polymeric biocide polyhexamethylene guanidine dodecylbenzenesulfonate composites. *Rogalsky S., Bardeau J.-F., Wu H., Lyoshina L., Bulko O., Tarasyuk O., Makhno S., Cherniavska T., Kyselov Y., Koo J. H.* J. Mater. Sci. 2016, 51, 7716-7730.
 8. Unmodified and modified surface sisal fibers as reinforcement of phenolic and lignophenolic matrices composites. *Paiva J.M.F., Frollini E.* Macromolecular Materials and Engineering, 2006, 291 (4), 405-417.
 9. Bisphenol E cyanate ester as a novel resin for repairing BMI/carbon fiber composites. Influence of cure temperature on adhesive bond strength. *Bauer A., Thunga M., Obusek K., Akinc M., Kessler M.* Polymer, 2013, 54 (15), 3994-4002.

ВПЛИВ НАНОНАПОВНЮВАЧІВ НА РЕОЛОГІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ГІДРОГЕЛІВ КСАНТАНА

Т.О. Ємельянова^{1,2}, А.В. Губіна¹, Є.В. Лобко¹, І.Л. Карпова¹, В.В. Клепко¹

¹Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України

Харківське шосе, 48, 02160, Київ, Україна

zurako@ukr.net

²Національний університет «Києво-Могилянська академія»

вул. Г. Сковороди, 2, Київ, Україна

Досліджено вплив концентрації полісахариду на в'язкість гідрогелів ксантану. Показано, що нагрівання і охолодження не впливає на в'язкість одержаних гідрогелів. Встановлено, що введення нанонаповнювачів підвищує в'язкість гідрогеля, а одержані наповнені гелі стабільні протягом одного місяця.

Полісахариди знайшли широке застосування в полімерній хімії завдяки своїй різноманітності, здатності до самоорганізації, біологічній активності, а також біосумісності та здатності до біодеструкції [1]. Такі властивості обумовлюють широке використання полісахаридів для створення полімерів біомедичного призначення [2]. Матеріали на основі полісахаридів знаходять використання як системи доставки ліків, матеріали для тканинної інженерії та ін. Зокрема, широке застосування знаходять полімерні структури, які здатні утримувати значну кількість води, формуючи стійкі гідрогелі [3,4,5,6]. Властивість гідрогелів поглинати і утримувати значну кількість води дозволяють використовувати їх як зволожуючий елемент раневого покриття, який до того ж можна насичувати лікарськими речовинами і спрямовувати їх виділення безпосередньо на раневу поверхню. Одним із способів створення таких засобів є розробка гідрогелів, які містять нанонаповнювачі, здатні адсорбувати значну кількість лікарських речовин. Застосування таких композитів зокрема дозволяє забезпечити пролонговану дію препарату.

В даній роботі було досліджено стійкість гідрогелів на основі ксантану (КС), наповнених багатопоровими вуглецевими нанотрубками (КНТ) та наноглинами (НГ). Ксантан – полісахарид мікробного походження, який є біосумісним, піддається біодеструкції, а також легко формує гелі [7]. Вуглецеві нанотрубки і наноглина розглядаються як ефективні носії ліків [8, 9]. Для біомедичного застосування таких композитів важливе значення має стійкість одержаних гелів в часі, при зміні температури, а також при варіюванні концентрації полісахариду і наповнювача. Тому в даній роботі було досліджено вплив концентрації полісахариду, концентрації наповнювача, температури на реологічні властивості таких гідрогелів, а також була оцінена стійкість наповнених гідрогелів в часі.

Гідрогелі ксантану одержували розчиненням наважки ксантану в дистильованій воді при перемішуванні і нагріванні до 70°C протягом

2 годин. Наповнені гелі готували диспергуванням наповнювачів в приготованих гелях ультразвуком протягом 2 хвилин. Реологічні властивості всіх одержаних гідрогелів досліджували за допомогою ротаційного віскозиметра.

Морфологію гелів вивчали методом трансмісійної електронної мікроскопії (ТЕМ).

В'язкість гелів ксантану досліджували в діапазоні концентрацій полісахариду 0.3 – 3.0%. На рис. 1 наведено залежність в'язкості розчину від швидкості зсуву. Для гелів всіх концентрацій спостерігається зменшення в'язкості зі збільшенням швидкості зсуву, що вказує на те, що гідрогелі ксантану є неньютонівськими рідинками.

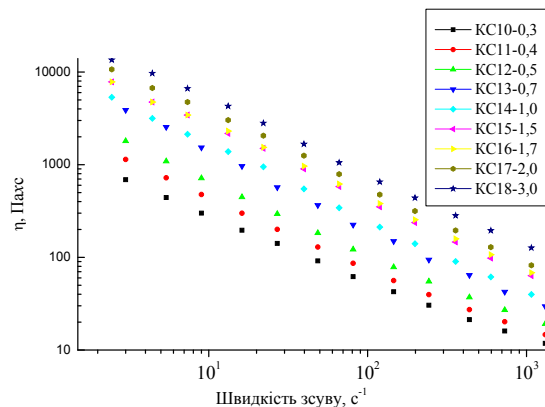


Рисунок 1. Залежність в'язкості розчинів ксантану різної концентрації від напруження зсуву

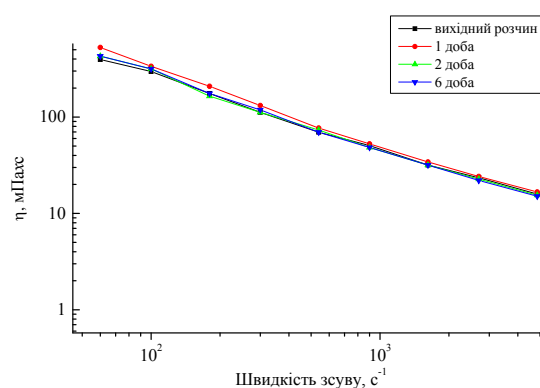


Рисунок 2. Стійкість 1% гелю ксантану в часі

При цьому спостерігається збільшення в'язкості розчинів при збільшенні концентрації полісахариду, при чому, для розчинів вище концентрації 1 % зміна в'язкості є несуттєвою, що вказує на формування стійкого гідрогелю вже при даній концентрації.

Відомо, що вище температури 60-70°C ксантан в розчині змінює конформацію[10]. Зміна конформації може впливати на гелеутворюючі властивості полісахариду а також позначитися на стійкості гелю, тому було досліджено вплив температури реологічні властивості гелів ксантану.

На Рис. 3 наведено зміни в'язкості 1% гелю ксантана при різних температурах. Одержані результати свідчать, що при нагріванні до 76°C характер течії і в'язкість 1% гелю ксантана не змінюються. Після двох циклів охолодження і нагрівання такого гелю результат залишається незмінним. Це свідчить про стабільність гелю такої концентрації при підвищенні температури вище температури конформаційного переходу ксантану. Раніше нами було показано, що для розведених розчинів ксантана (0.1, 0.2%) при нагріванні в'язкість зростає. У випадку з 1% гелем імовірно конформаційним перетворенням ксантана заважає стійка тримірна структура, яка утворюється за рахунок водневих зв'язків.

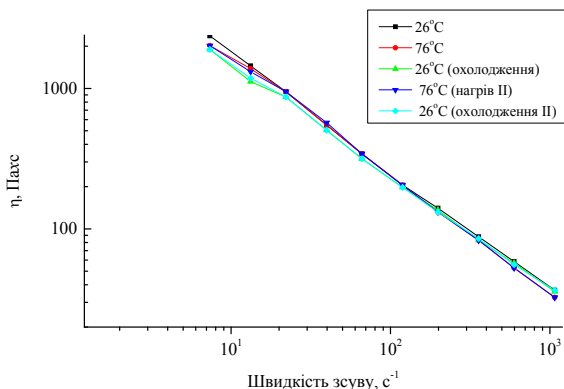


Рисунок 3. Вплив температури на в'язкість 1% гелю ксантана

Вплив нанонаповнювачів на в'язкість гелів ксантана досліджували для зразків гелів, наповнених вуглецевими нанотрубками (КНТ) і наноглиною (НГ). Результати дослідження реологічних властивостей 1% гелю ксантана, наповненого 1% КНТ, або 1% НГ наведено на Рис. 4. Одержані результати свідчать, що введення нанонаповнювача в обох випадках призводить до майже двократного збільшення в'язкості гелю. Проте при низьких концентраціях нанонаповнювача, наприклад для системи 1%, яка містить 0.3% КНТ спостерігається незначне зменшення в'язкості. При цьому гель зберігає стабільність в часі, а в'язкість такого гелю збільшується в декілька разів протягом місяця.

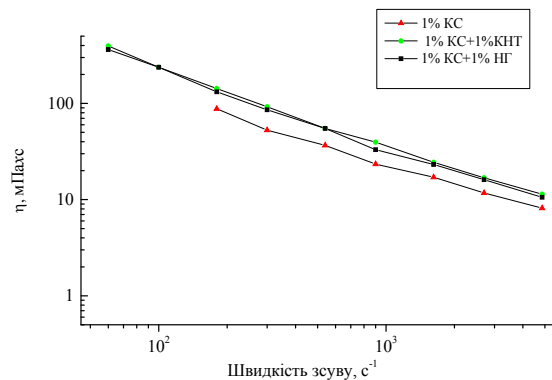


Рисунок 4. Вплив нанонаповнювачів на в'язкість гелів ксантана

Знімки гелів, наповнених КНТ, одержані за допомогою ТЕМ, наведено на рис. 5. На знімках видно, що КНТ рівномірно розподілені по об'єму полісахаридної матриці і не утворюють агрегатів. При видаленні води формуються композити з мезопористою структурою.

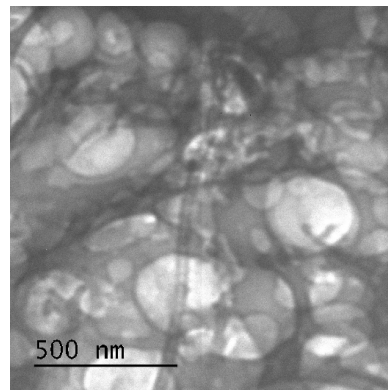


Рисунок 5. Зображення композиту КС 1%-КНТ 1%, одержане методом ТЕМ

За результатами даної роботи було встановлено, що при концентраціях вище 1% ксантана і вище в'язкість гелю суттєво не змінюється. Нагрівання такого гелю до 76°C і наступне охолодження не впливає на стабільність гелів. Крім того, в'язкість гелів ксантану підвищується майже вдвічі при введенні 1% нанонаповнювачів (КНТ, НГ). Одержані гелі не розшаровуються і зберігають стабільність протягом одного місяця. Такі результати свідчать про перспективність застосування таких композитів в якості зволожуючих елементів для раневих покриттів, а також трансдермальних засобів доставки ліків.

1. Zheng, Y., Monty, J. & Linhardt, R. J. Polysaccharide-based nanocomposites and their applications. *Carbohydr. Res.* **405**, 23–32 (2015).
2. Kwon, S. S., Kong, B. J. & Park, S. N. Physicochemical properties of pH-sensitive hydrogels based on hydroxyethyl cellulose-hyaluronic acid and for applications as transdermal delivery systems for skin lesions. *Eur. J. Pharm. Biopharm.* **92**, 146–154 (2015).

3. Hoare, T. R. & Kohane, D. S. Hydrogels in drug delivery: Progress and challenges. *Polymer (Guildf)*. **49**, 1993–2007 (2008).
4. Brandl, F. *et al.* Hydrogel-based drug delivery systems: Comparison of drug diffusivity and release kinetics. *J. Control. Release* **142**, 221–228 (2010).
5. Hamidi, M., Azadi, A. & Rafiei, P. Hydrogel nanoparticles in drug delivery. *Adv. Drug Deliv. Rev.* **60**, 1638–1649 (2008).
6. Mazzitelli, S., Pagano, C., Giusepponi, D., Nastruzzi, C. & Perioli, L. Hydrogel blends with adjustable properties as patches for transdermal delivery. *Int. J. Pharm.* **454**, 47–57 (2013).
7. Agoub, a. a., Smith, a. M., Giannouli, P., Richardson, R. K. & Morris, E. R. ‘Melt-in-the-mouth’ gels from mixtures of xanthan and konjac glucomannan under acidic conditions: A rheological and calorimetric study of the mechanism of synergistic gelation. *Carbohydr. Polym.* **69**, 713–724 (2007).
8. Scheinberg, D. a. *et al.* Carbon nanotubes as vaccine scaffolds. *Adv. Drug Deliv. Rev.* **65**, 2016–2022 (2013).
9. Wong, B. S. *et al.* Carbon nanotubes for delivery of small molecule drugs. *Adv. Drug Deliv. Rev.* **65**, 1964–2015 (2013).
10. Matsuda, Y., Biyajima, Y. & Sato, T. Thermal Denaturation, Renaturation, and Aggregation of a Double-Helical Polysaccharide Xanthan in Aqueous Solution. *Polym. J.* **41**, 526–532 (2009).

ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ПРОТОНООБМЕННЫЕ МЕМБРАНЫ С ДВУМЯ ТИПАМИ КАТИОНАКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ В СВОЕМ СОСТАВЕ, ПОЛУЧЕННЫЕ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ

А.В. Стрюцкий¹, М.А. Гуменная¹, Ю.В. Яковлев¹, О.А. Собко¹, В.В. Кравченко²,

¹Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины
Харьковское шоссе, 48, 02160, Киев, Украина
striutskyi@gmail.com

²Институт физико-органической химии и углехимии им. АМ. Литвиненко НАН Украины
Харьковское шоссе, 50, 02160, Киев, Украина
viktor.kravchenko@ukr.net

Разработан метод синтеза алкоксисилильного оксиэтиленового олигомера, сочетающего в себе способность к золь-гель превращениям, протонпроводящие свойства и наличие в своем составе катиногенных функций двух типов – имидазольную ароматическую и алифатические группы. На их основе получены органо-неорганические протоннообменные мембраны с безводным механизмом проводимости, содержащие протонные катионактивные имидазоль-сульфатные и имидазоль-фосфатные ионожидкостные группы. Синтезированные мембраны характеризуются протонной проводимости (10^{-6} - 10^{-5}) См/см при (100-120)°С в безводных условиях.

Полимерэлектролитные водородные топливные элементы являются высокоэффективными экологически безопасными электрохимическими источниками электроэнергии как для различных портативных устройств, так и крупногабаритных стационарных (различное электрооборудование) и нестационарных (транспортные средства) объектов. Однако дальнейшее улучшение их функциональных характеристик связано с повышением рабочих температур до (100-200)°С в условиях отсутствия увлажнения полимерных протоннообменных мембран (ПОМ). Перспективным решением этой задачи является создание наноструктурированных гибридных органо-неорганических ПОМ золь-гель методом. Наличие неорганической силсесквиоксановой составляющей в таких мембранах обеспечивает их высокую термическую стабильность и механическую прочность, а органическая составляющая придает им необходимую эластичность. Другим подходом к повышению эффективности работы полимерэлектролитных топливных элементов является замена водной протонпроводящей среды в составе ПОМ на безводную. В качестве таковой перспективным является использование ионных жидкостей (ИЖ) как допантов, которые, однако, склонны к диффузии из объема мембран, что в свою очередь ухудшает их эксплуатационные характеристики. Для подавления диффузии ИЖ из состава мембраны применяют их ковалентную привязку гибким спейсером к матричному полимеру ПОМ. В то же время направление использования в синтезе гибридных ПОМ алкоксисилильных катиногенных олигомеров, способных при нейтрализации кислотами Бренстеда формировать ковалентно связанные протонные катионактивные

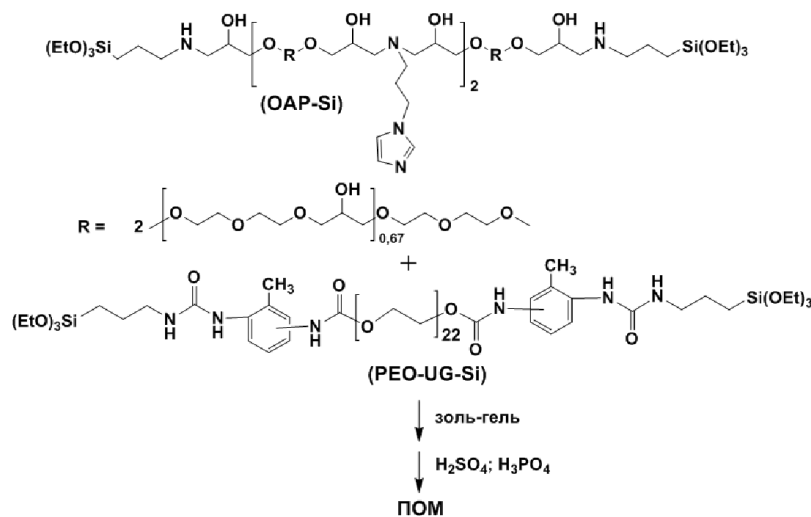
ионожидкостные группы в составе мембран на их основе, является неразработанным. Также следует отметить, что в качестве эффективной безводной ионопроводящей среды в ПОМ широко используются олигоэтиленоксиды, способные к протонной проводимости в безводных условиях за счет собственной сегментальной подвижности.

В данном исследовании разработан метод синтеза олигомерного прекурсора нового типа для золь-гель процесса – α,ω - диалкоксисилильного катиногенного оксиэтиленового прекурсора, сочетающего в себе способность к золь-гель превращениям, протонпроводящие свойства и наличие в своем составе основных функций двух типов – ароматической имидазольной и алифатических аминных групп. Предложены методы получения органо-неорганических мембран на основе разработанного олигомера с безводным механизмом проводимости, содержащих протонные катионактивные имидазоль-сульфатные и имидазоль-фосфатные ионожидкостные группы.

Синтез алкоксисилильного катиногенного олигомера OAP-Si осуществляли реакцией избытка алифатических эпоксидных олигомеров с 1(3-аминопропил)имидазолом с последующим блокированием концевых эпоксидных групп полученного соединения 3-аминопропилтриэтоксисилоном. Следует подчеркнуть, что наличие триэтоксисилильных групп в составе синтезированного соединения придает ему способность к гидролитической конденсации, а имидазольных колец, вторичных и третичных аминогрупп – способность формировать катионактивные протонные ионожидкостные группы в мембранах на его основе при нейтрализации протонными

кислотами (в данной работе в качестве таковых использованы H_2SO_4 и H_3PO_4). Также ионожидкостные группы в ПОМ на основе разработанного олигомера выполняют роль протонодоноров, а в сочетании с оксиэтиленовой составляющей – протонопроводящей безводной

среды. В качестве соолигомера в синтезе ПОМ предложено производное олигоэтиленоксида молекулярной массы 1000 с концевыми триэтоксисилильными уретанмочевинными фрагментами (PEO-UG-Si).



Синтез ПОМ осуществляли как гидролитической гомополиконденсацией полученного в данной работе олигомера OAP-Si, так и его соконденсацией с олигомером PEO-UG-Si при их соотношениях 25 : 75; 50 : 50; 75 : 25 соответственно. Золь-гель процесс проводили с использованием 0,1н HCl в количестве, обеспечивающем стехиометрическое соотношение воды к этоксильным группам. Имидазолий-сульфатную ионожидкостную группу вводили в состав полученных гибридных пленочных материалов их обработкой 1 М H_2SO_4 , а имидазолий-фосфатную – 1М H_3PO_4 соответственно.

Синтезированные материалы представляют собой прозрачные гибкие пленки, нерастворимые в органических растворителях, разбавленных растворах кислот и щелочей.

Химическое строение синтезированных олигомеров и ПОМ на их основе исследовано методом ИК-спектроскопии и функционального анализа. По результатам ДСК установлено, что данные мембраны характеризуются аморфной структурой с T_g в области положительных температур в диапазоне (75-87) $^{\circ}\text{C}$. При этом наблюдается снижение T_g с увеличением содержания олигоэтиленоксидного соолигомера PEO-UG-Si, что обусловлено влиянием гибкоцепного олигоэфирного фрагмента. Синтезированные мембраны термически стабильны до (220-260) $^{\circ}\text{C}$, а значения их статической обменной емкости в зависимости от содержания алкоксисилильного катионогенного олигомера OAP-Si колеблются в пределах (0,75–2,96) мэкв/г. При этом

наблюдается рост значений статической обменной емкости ПОМ с повышением содержания катионогенного олигомера в их составе, в то время как четкая корреляция состава с термической стабильностью мембран отсутствует. Методом диэлектрической релаксационной спектроскопии исследована протонная проводимость синтезированных материалов в безводных условиях, величина которой составляет (10⁻⁶-10⁻⁵) См/см при температурах (100-120) $^{\circ}\text{C}$. Для данных систем наблюдается ожидаемый рост величины проводимости с повышением содержания ионожидкостных групп (величиной статической обменной емкости), выполняющих роль как протонодоноров, так и протонопроводящей среды. Следует отметить, что ПОМ с имидазолий-сульфатными группами характеризуются более высокими проводимостями в сравнении с имидазолий-фосфатными аналогами. Это объясняется большей степенью диссоциации сульфатной ионожидкостной группы в сравнении с фосфатной исходя из величин pK_a соответствующих исходных кислот: $pK_{a1} = -3,00$; $pK_{a2} = 1,99$ для H_2SO_4 против $pK_{a1} = 2,12$; $pK_{a2} = 7,21$; $pK_{a3} = 12,67$ для H_3PO_4 [1]. Полученные ПОМ перспективны для использования в качестве твердополимерных электролитов в водородных топливных элементах при температурах (100-200) $^{\circ}\text{C}$ в безводных условиях.

1. Weast, Robert C., ed. (1983). CRC Handbook of Chemistry and Physics (64th ed.). Boca Raton, Florida: CRC Press. p. D-169. ISBN 0-8493-0464-4.

МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ РАДІАЦІЙНО ЗШИТИХ ГІДРОГЕЛІВ І АВТОМАТИЗОВАНА СИСТЕМА “КЕРН-ДП” АНІЗОТРОПІЇ

Ю.А. Онанко, Г.Т. Продайвода, С.А. Вижива, А.П. Онанко, М.П. Куліш,
О.П. Дмитренко, О.Ю. Колендо, Н.В. Куцевол

Київський національний університет імені Тараса Шевченка
вул. Володимирська, 64, 01601, Київ, Україна
onanko@univ.kiev.ua

Встановлено зменшення статичного модуля пружності при стисненні, при розтягу, межі пружності, ефективної межі плинності, межі міцності на стискання з ростом концентрації полівінілового спирту у результаті збільшення вмісту полівінілового спирту.

Для визначення механічних характеристик матеріалів, побудови діаграми напруження - деформація σ - ϵ при короткочасному одновісному розтягу використовують машини для випробувань [1]. Для визначення механічних характеристик: статичного модуля пружності E , межі пружності σ_E , межі плинності $\sigma_{0.2}$, межі міцності σ_M за допомогою побудови діаграми напруження - деформація σ - ϵ

$$\left(\frac{F}{S} - \frac{\Delta l}{l_0} \right) \text{ при}$$

короткочасному одновісному оборотному стисненню - розтягу використовувалась модернізована установка „АЛА-ТОО” (ИМАШ-20-75), представлена на рис. 1. Випробування проводять на стандартних зразках спеціальної форми. Зразок, закріплений в захватах, навантажується поступальним переміщенням тягового ланцюга від системи передач електродвигуна. Зусилля стиснення - розтягу F визначається за допомогою тензометричного датчика опору Δp .

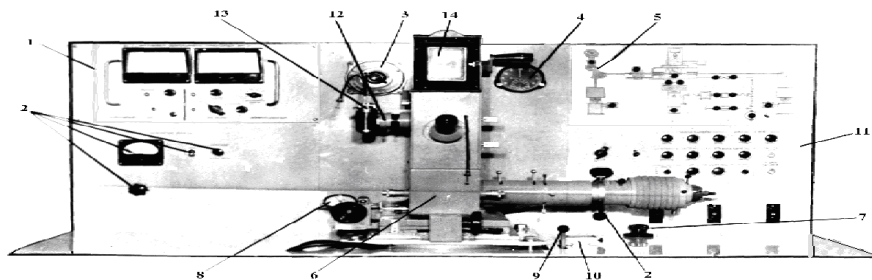


Рисунок 1. Передня панель пульта керування установки АЛА-ТОО (ИМАШ-20-75). 1 – вакуумметр, 2 – органи керування і контролю блока живлення ртутно-кварцевої лампи ДРШ-250 освітлювача мікроскопу, 3 – перемикач термоду, 4 – годинник, 5 – панель сигналізації, 6 – мікроскоп, 7 – гніздо для підключення електроду приварки термоду, 8 – пристрій відображення, 9 – рукоятка переміщення захисного скла

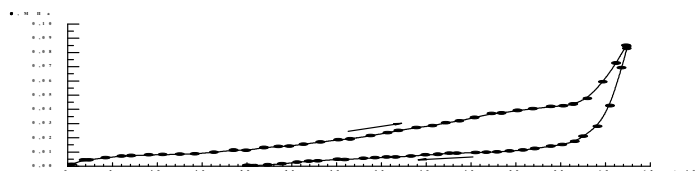
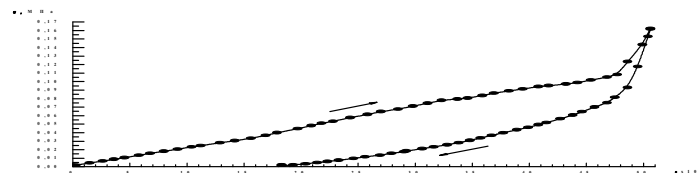
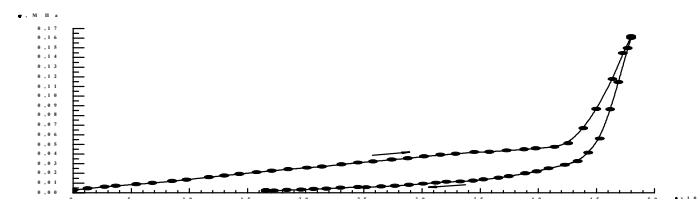
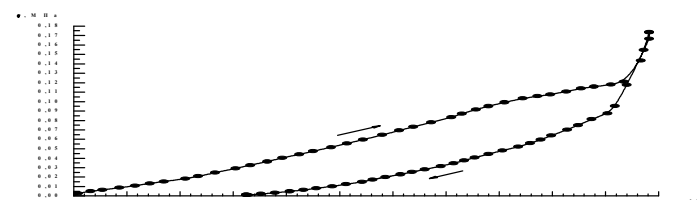
За величиною $\text{tg} \alpha$ - кута лінійного нахилу кривих навантаження – розвантаження був визначений модуль пружності E ; межа пружності σ_E , межа плинності $\sigma_{0.2}$, межа міцності σ_M . При побудові діаграми напруження - деформація σ - ϵ записувались 2 криві циклу навантаження – розвантаження [2,3]. Для радіаційно зшитого гідрогеля + 10% полівінілового спирту ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$)_n (ХХ-6) на рис. 2 статичний модуль пружності $E \approx 82,4$ КПа при стисненні, $E \approx 23,5$ КПа при розтягу; межа пружності $\sigma_E \approx 42$ КПа; ефективна межа плинності $\sigma_{\text{пл}} \approx 65$ КПа; межа міцності на стискання $\sigma_M \approx 85$ КПа.

Для радіаційно зшитого гідрогеля + 8% полівінілового спирту ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$)_n (2Б) на рис. 3 статичний модуль пружності $E \approx 243,0$ КПа при стисненні, $E \approx 247,9$ КПа при розтягу; межа пружності $\sigma_E \approx 78$ КПа; ефективна межа плинності

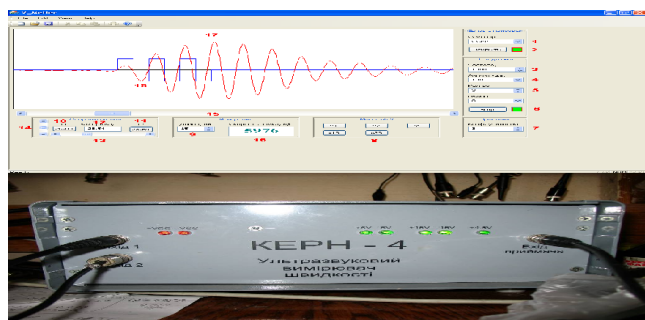
$\sigma_{\text{пл}} \approx 94$ КПа; межа міцності на стискання $\sigma_M \approx 152$ КПа.

Для радіаційно зшитого гідрогеля + 6% полівінілового спирту ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$)_n (3Б) на рис. 4 статичний модуль пружності $E \approx 131,5$ КПа при стисненні, $E \approx 69,0$ КПа при розтягу; межа пружності $\sigma_E \approx 43$ КПа; ефективна межа плинності $\sigma_{\text{пл}} \approx 48$ КПа; межа міцності на стискання $\sigma_M \approx 155$ КПа.

Для радіаційно зшитого гідрогеля + 5% полівінілового спирту ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$)_n (4Б) на рис. 5 статичний модуль пружності $E \approx 231,7$ КПа при стисненні, $E \approx 272,3$ КПа при розтягу; межа пружності $\sigma_E \approx 73$ КПа; ефективна межа плинності $\sigma_{\text{пл}} \approx 108$ КПа; межа міцності на стискання $\sigma_M \approx 135$ КПа.


Рисунок 2. Діаграма напруження – деформація $\sigma - \varepsilon$ радіаційно зшитого гідрогеля + 10% $(C_2H_4O)_n$ (XX-6)

Рисунок 3. Діаграма напруження – деформація $\sigma - \varepsilon$ радіаційно зшитого гідрогеля + 8% $(C_2H_4O)_n$ (2Б)

Рисунок 4. Діаграма напруження – деформація $\sigma - \varepsilon$ радіаційно зшитого гідрогеля + 6% $(C_2H_4O)_n$ (3Б)

Рисунок 5. Діаграма напруження – деформація $\sigma - \varepsilon$ радіаційно зшитого гідрогеля + 5% $(C_2H_4O)_n$ (4Б)

Ультразвуковий (УЗ) вимірювач швидкостей розповсюдження в функціональних матеріалах комп'ютеризований КЕРН-4 на рис. 6 складається із вимірювального блока і персонального комп'ютера із операційною системою “Windows XP”.


Рисунок 6. Ілюстрація вікна обробки даних вимірювань швидкостей пружних хвиль в функціональних матеріалах луна-імпульсної методики на частоті $f_{\parallel} \approx 1,11$ МГц, $f_{\perp} \approx 0,43$ МГц і загальний вид комп'ютеризованої установки КЕРН-4

Програма КЕРН-4 забезпечує управління основними підсистемами блока вимірювання, відображення сигналу прийому в режимі цифрового осцилографа, що запам'ятовує, а також обчислення швидкості розповсюдження

ультразвуку і індикацію її величини на індикаторі. Вимірювальний блок складається із генератора, підсилювача потужності, модуля управління-1, модуля управління-2, приймача, модуля живлення. Блок управління містить схему виділення парних імпульсів, які слідує із тактовою частотою, що задається генератором, схему формування еталонних і вимірювальних імпульсів і схему синхронізації розгортки. Діапазон частот $f = 0,3 \div 2$ МГц. Температура Дебая θ_D визначалась за формулою:

$$\theta_D = \frac{h}{k_B} \cdot \left(\frac{9N_A \rho}{4\pi A} \right)^{1/3} \cdot \left(\frac{1}{V_{\parallel}^3} + \frac{2}{V_{\perp}^3} \right)^{1/3}, \quad (1)$$

де $k_B = 1,38066 \cdot 10^{-23} \frac{\text{дж}}{\text{К}}$ стала Больцмана, $h = 6,62617 \cdot 10^{-34} \text{ дж} \cdot \text{сек}$ стала Планка, $N_A = 6,02209 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$ число Авогадро, A – середня молярна маса, ρ – густина, $V_{\parallel}$ – квазіповздовжня УЗ швидкість, $V_{\perp}$ – квазіпоперечна УЗ швидкість, μ – коефіцієнт Пуассону.

$$\mu = \frac{\varepsilon_{\perp}}{\varepsilon_{\parallel}} = \frac{1}{2} \left[1 + \frac{1}{1 - \left(\frac{V_{\parallel}}{V_{\perp}} \right)^2} \right]. \quad (2)$$

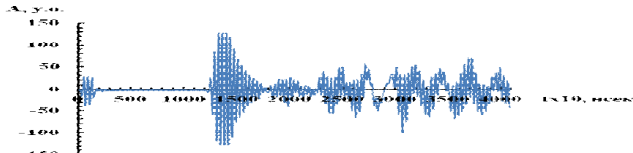


Рисунок 7. Осцилограма імпульсів квазіповздовжньої поляризації $V_{||}$ в радіаційно зшитому гідрогелі + 10% $(C_2H_4O)_n$ (XX-6)

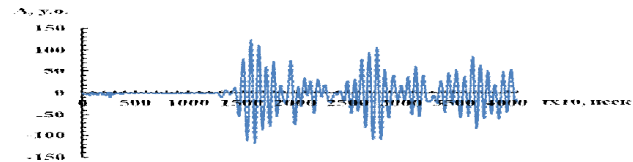


Рисунок 8. Осцилограма імпульсів "швидкої" квазіпоперечної поляризації $V_{\perp 1}$ в радіаційно зшитому гідрогелі + 10% $(C_2H_4O)_n$ (XX-6)

З осцилограм на рис. 7, 8 визначалась квазіповздовжня УЗ швидкість $V_{||} = 9$ м/сек, модуль пружності $E = \rho V_{||}^2 = 82,70$ КПа; "швидка" квазіпоперечна ультразвукова (УЗ) швидкість $V_{\perp 1} = 5$ м/сек, модуль зсуву $G = \rho V_{\perp 1}^2 = 25,53$ КПа, потім коефіцієнт Пуассону $\mu = 0,2768$ радіаційно зшитого гідрогелю + 10% $(C_2H_4O)_n$ (XX-6).

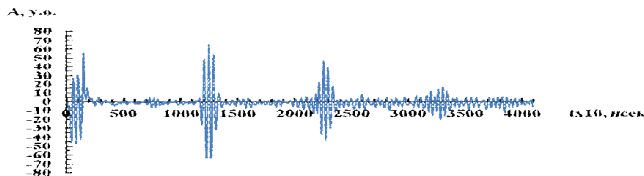


Рисунок 9. Осцилограма імпульсів квазіповздовжньої поляризації $V_{||}$ в радіаційно зшитому гідрогелі + 10% $(C_2H_4O)_n$ (XIX-223).

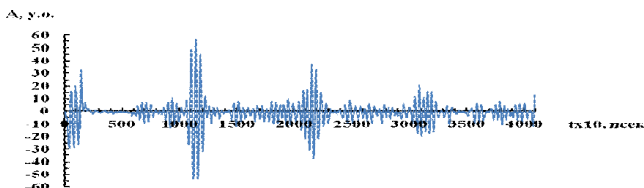


Рисунок 10. Осцилограма імпульсів "швидкої" квазіпоперечної поляризації $V_{\perp 1}$ в радіаційно зшитому гідрогелі + 10% $(C_2H_4O)_n$ (XIX-223).

З осцилограм на рис. 9, 10 визначалась квазіповздовжня УЗ швидкість $V_{||} = 10$ м/сек, динамічний модуль пружності $E = \rho V_{||}^2 = 102,10$ КПа; "швидка" квазіпоперечна ультразвукова (УЗ) швидкість $V_{\perp 1} = 6$ м/сек, модуль зсуву $G = \rho V_{\perp 1}^2 = 36,76$ КПа, потім коефіцієнт Пуассону $\mu = 0,2188$ радіаційно зшитого гідрогелю + 10% $(C_2H_4O)_n$ (XIX-223).

Висновки

1. Визначені абсолютна величина статичного модуля пружності E при стисненні, при розтягу; межі пружності σ_E ; ефективні межі плинності $\sigma_{пл}$; межі міцності на стискання σ_M ; динамічного модуля пружності E ; квазіповздовжня УЗ швидкість $V_{||}$; "швидка" квазіпоперечна УЗ швидкість $V_{\perp 1}$; модуль зсуву G ; коефіцієнт Пуассону μ радіаційно зшитих гідрогелів + 10, 8, 6, 5% полівінілового спирту $(C_2H_4O)_n$.

2. Розроблений алгоритм та програмне забезпечення, автоматизована система "KERN-DP" на мові програмування Delphi 7 за допомогою зовнішнього OLE 2.0 – сервера використовує програму Surfer 10 для чисельного та графічного аналізу і візуалізації в автоматичному режимі даних ультразвукових вимірювань параметрів анізотропії швидкостей пружних хвиль для експрес-обробки експериментальних значень фазових швидкостей квазіповздовжньої, "швидкої" і "повільної" квазіпоперечних хвиль інваріантно-поляризаційним методом.

1. Никаноров С.П., Кардашев Б.К. Упругость и дислокационная неупругость кристаллов. – М.: Наука, 1985. – 253 с.
2. Онанко Ю.А., Продайвода Г.Т., Выжва С.А., Онанко А.П., Кулиш М.П. Автоматизированная система обработки измерений продольных и поперечных скоростей ультразвука // Металлофизика и новейшие технологии. – 2011. – Т. 33, № 13. – С. 529-533.
3. Onanko A.P., Lyashenko O.V., Onanko Y.A. Acoustic attenuation in silicon and silicon oxide // J. Acoust. Soc. Am. – 2008. – V. 123, № 5, Pt. 2. – P. 3701.

ВПЛИВ ЕЛЕКТРИЧНОГО ПОЛЯ НА ВЛАСТИВОСТІ КОМПОЗИТІВ ПОЛІУРЕТАН/ВУГЛЕЦЕВІ НАНОТРУБКИ

Є.В. Лобко¹, Е.А. Лисенков², В.Л. Демченко¹, З.О. Гаголкіна¹, В.В. Клепко¹

¹Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
Харківське шосе, 48, 02160, Київ, Україна
lobko_zhenia@i.ua

²Миколаївський національний університет ім. В.О. Сухомлинського
вул. Нікольська, 24, 54030, Миколаїв, Україна

Поліфункціональні полімерні композити на сьогоднішній день мають широке використання. Проте, не зважаючи на це, проблема їх отримання залишається актуальною. Це пов'язано зі складністю отримання гомогенного розподілу наповнювача в об'ємі полімеру, що відображається на структурі та властивостях матеріалів.

Серед таких матеріалів все більша увага приділяється полімерним композитам з вуглецевими нанонаповнювачами, зокрема нанотрубками, розподіл яких в полімерній матриці ускладнений їх агрегацією. Разом з тим, можливо також контролювати процеси агрегації наповнювача та його орієнтацію, формуючи композити під дією зовнішніх полів. Особливо це важливо у випадку надання електропровідності полімеру, додаючи електропровідний наповнювач, оскільки для забезпечення електропровідності потрібне утворення електропровідного перколяційного кластеру. Шляхом формування поліуретанових композитів з нанотрубками *in situ* в постійному електричному полі (ЕП), можливо забезпечити орієнтацію наповнювача вздовж силових ліній, що буде суттєво впливати на формування перколяційного кластера та, відповідно, на електропровідність матеріалів.

Тому, було отримано композити на основі сітчастого поліуретану (СПУ) з введеними *in situ* вуглецевими нанотрубками (ВНТ), що сформовані в постійному електричному полі та без нього, а також досліджено їх електропровідність при постійному струмі.

СПУ були синтезовані на основі 2,4-/2,6-толуїлендіізоціанату (80/20) (ТДІ) та олігопропіленгліколю з молекулярною масою 1000 (ОПГ). Зшивання проводили триметилпропаном (ТМП). Як наповнювач використовували ВНТ з довжиною 5-10 мкм, діаметром 20 нм (ВАТ «Спецмаш» (Україна)). ВНТ в кількості 0,1-3 % вводили на стадії зшивання у вигляді дисперсії в дихлорометані, отриманої за допомогою УЗ диспергування. Плівки формували при 65 °С без накладання постійного електричного поля та в полі (ЕП) напруженістю 10^6 В/м (СПУ/ВНТ та СПУ/ВНТ-ЕП, відповідно).

На рис. 1 наведено залежність електропровідності при постійному струмі (σ_{DC}) композитів, сформованих в електричному полі і без, від концентрації ВНТ. Видно, що для СПУ/ВНТ-ЕП (рис. 1, крива 2) електропровідний

кластер формується вже при концентраціях ВНТ 0,1 %, тоді як для СПУ/ВНТ (рис. 1, крива 1) перколяційний перехід спостерігається при концентрації ВНТ 0,65 %. Таке зменшення значень перколяційного переходу відбувається завдяки орієнтації ВНТ у ЕП.

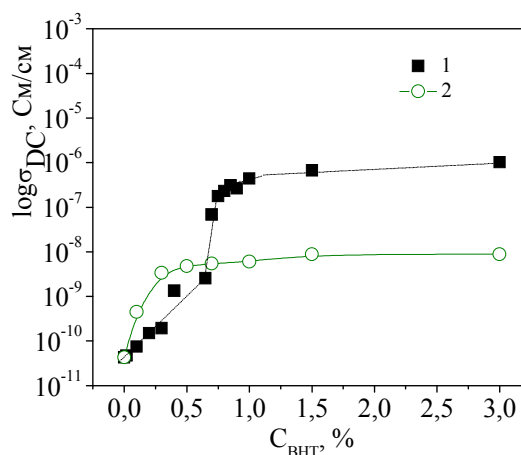


Рисунок 1. Електропровідність при постійному струмі композитів СПУ/ВНТ, сформованих без (1) та в електричному полі (2)

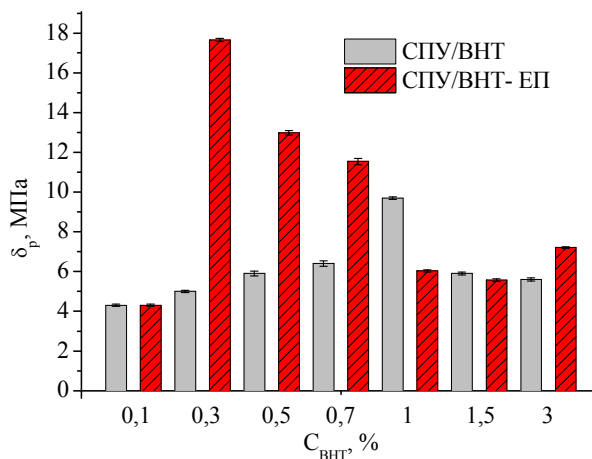


Рисунок 2. Міцність композитів СПУ/ВНТ, сформованих без (1) та в електричному полі (2)

Проте, з рис. 1 видно, що для зразків СПУ/ВНТ-ЕП загальний рівень електропровідності нижчий, ніж для СПУ/ВНТ. Це може бути пов'язано з меншою імовірністю утворення прямих контактів за рахунок строго вертикальної орієнтації ВНТ вздовж силових ліній.

Орієнтація ВНТ може також впливати на механічну міцність матеріалів, як покращуючи її, за рахунок армувального ефекту ВНТ, так і погіршуючи, в разі, коли агрегати ВНТ виступають механічними дефектами матриці.

З рис. 2, видно, що як для систем СПУ/ВНТ, так і для СПУ/ВНТ-ЕП, введення невеликої кількості ВНТ (до 0,3 та 1 %, відповідно) веде до зростання значень міцності на розрив (δ_p). Це відбувається завдяки армуванню матриці нанотрубками. При цьому значення δ_p становлять 9 та 17 МПа для СПУ/ВНТ та СПУ/ВНТ-ЕП, відповідно. При подальшому додаванні ВНТ значення δ_p знижуються в обох випадках, оскільки при такій кількості наповнювача збільшується кількість агрегатів ВНТ, які виступають дефектами матеріалу і перевищують ефект армування. Взагалом, міцність композитів СПУ/ВНТ-ЕП

виявилася вище відповідних значень для СПУ/ВНТ. Це є неочікуваним ефектом, оскільки нанотрубки орієнтувалися по вертикалі плівок для кращого контакту між електродами комірки для вимірювання електропровідності, а не вздовж плівок для забезпечення кращих механічних характеристик матеріалів. Проте такий результат може бути пов'язаний з орієнтацією і фіксацією ВНТ в ЕП, що не лише орієнтувало ВНТ, а й перешкоджало їм утворювати велику кількість агрегатів.

Отже, формування систем СПУ/ВНТ у ЕП приводить до значного зниження порогу перколяції, але, разом з тим, значно знижує загальний рівень електропровідності систем. При цьому композити СПУ/ВНТ-ЕП характеризуються вищими значеннями міцності на розрив, ніж композити, сформовані без прикладення поля.

ВПЛИВ СПОСОБУ СИНТЕЗУ ПОЛІМЕРУ НА ЕЛЕКТРИЧНІ ТА МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КОМПОЗИТІВ СІТЧАСТИЙ ПОЛІУРЕТАН/ВУГЛЕЦЕВІ НАНОТРУБКИ

З.О. Гаголкіна¹, Є.В. Лобко¹, Е.А. Лисенков², Ю.В. Яковлев¹, В.В. Клепко¹

¹Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
Харківське шосе, 48, 02160, Київ, Україна
lobko_zhenia@i.ua

²Миколаївський національний університет ім. В.О. Сухомлинського
вул. Нікольська, 24, 54030, Миколаїв, Україна

Отримано композити на основі сітчастого поліуретану, синтезованого через форполімер та адукт, з введеними in situ багатопшаровими вуглецевими нанотрубками. Досліджено вплив способу синтезу полімеру, порядку введення та кількості наповнювача на електро-, теплопровідність та механічні характеристики композитів. Показано, що композити на основі поліуретану, синтезованого як через форполімер, так і через адукт характеризуються стрибкоподібним зростанням електропровідності з перколяційним переходом при вмісті нанотрубок 0,65 % та вище 2,5 % та міцністю на розрив 14 та 6 МПа, відповідно.

Полімерні композити з вуглецевими нанотрубками (ВНТ) набувають все ширшого використання в різних галузях науки та техніки. Проте, основні проблеми отримання таких систем пов'язані зі складністю введення та забезпеченням гомогенного розподілу наповнювача в полімерній матриці. Найбільш розповсюджені способи отримання таких композитів – введення наповнювача в розплав або розчин лінійного полімеру, змішування за допомогою екструдера та інші, не вирішують проблем розподілу та агрегації нанотрубок, викликаних високою поверхневою енергією наповнювача. Особливо перспективним методом введення ВНТ, на нашу думку, є полімеризація *in situ*, оскільки саме у цьому випадку забезпечується не лише ефективний розподіл вуглецевого наповнювача, а й зростає імовірність взаємодія між ним і полімерною матрицею.

Поліуретани, в тому числі сітчастої будови, є перспективною полімерною матрицею для синтезу композитів з ВНТ *in situ*. Це обумовлено як відповідними експлуатаційними властивостями цих полімерів, так і можливістю варіювати їх хімічну будову, змінюючи спосіб синтезу, природу та співвідношення вихідних реагентів тощо. Крім того, у випадку сітчастих поліуретанів можна стерично зафіксувати нанотрубки, перешкоджаючи їх вторинній агрегації.

Для отримання ВНТ-вмісних поліуретанових композитів шляхом проведення реакції полімеризації *in situ* використовують методики, що передбачають проходження реакції як через стадію адукту [1], так і через стадію форполімеру [2]. Проте, на сьогодні оцінки впливу способу синтезу полімеру та введення наповнювача на структуру та властивості композитів нами не знайдено.

Тому, було синтезовано сітчасті поліуретани через стадію адукту (СПУад/ВНТ) та через

форполімер (СПУфор/ВНТ) з введеними *in situ* ВНТ та здійснене порівняння електропровідності та механічних властивостей композитів.

Реакційне формування СПУ через адукт здійснювали в дві стадії. На першій стадії проводили реакцію 2,4-/2,6-толуїлендіізоціанату (80/20) (ТДІ) і триметилпропаном (ТМП) (співвідношення реагентів 3/1). Реакція проходила протягом 2 год при 60 °С до вмісту ізоціанатних груп 19,0±2 %. Введення ВНТ також проводили поетапно. Спершу отримували дисперсію ВНТ в суміші олігопропіленгліколю з молекулярною масою 1000 (ОПГ) та дихлорометану УЗ-диспергуванням протягом 2,5 хв. Далі до отриманої дисперсії ВНТ в ОПГ та CH₂Cl₂ додавали розраховану кількість адукту і продовжували диспергування ще 2,5 хв. Вводили ВНТ в кількості від 0,5 до 3 %мас. (далі %) Реакцію зшивання проводили при кімнатній температурі 20 хвилин.

Синтез систем СПУ через форполімер також проводили у дві стадії. На першій стадії отримували форполімер на основі ОПГ та ТДІ (співвідношенні 1:2) при 120 °С протягом 1,5 год. Реакцію продовжували до вмісту ізоціанатних груп 6,0±0,1 % (%NCO_{теор.} = 6,5 %). На другій стадії форполімер зшивали ТМП з утворенням СПУ. Співвідношення форполімер:ТМП = 3:2. ВНТ (0,1 до 3 %) вводили до реакційної маси на стадії зшивання у вигляді дисперсії в CH₂Cl₂. Дисперсію отримували УЗ-диспергуванням протягом 2,5 хв. Після введення ВНТ до реакційної маси диспергування проводили ще 2,5 хв.

Реакційне формування плівок СПУ, синтезованих як через адукт, так і через форполімер здійснювали на чашках Петрі при 65 °С протягом 100 год., після чого вакуумували сформовані плівки до постійної маси. Всі досліджувані СПУ є еластичними плівками, які набухають в ДМФА, ацетоні, 1,4-діоксані та CH₂Cl₂.

Як наповнювач в обох випадках було використано багатопарові вуглецеві нанотрубки довжиною 5-10 мкм, діаметром 20 нм, площею поверхні 190 м²/г та власною провідністю 10 См/см, виготовлені на ВАТ «Спецмаш» (Україна).

УЗ-диспергування здійснювали за допомогою штовкового диспергатора при 22 кГц.

Електропровідність при постійному струмі (σ_{DC}) досліджували з використанням методу імпедансної спектроскопії, реалізованої на базі імпедансметру Z-2000 (Росія). Зразок поміщали між електродами комірки, при цьому вимірювали дійсну (Z') та уявну (Z'') частини імпедансу. Із залежностей комплексного імпедансу була визначена електропровідність при постійному струмі $\sigma_{DC} = d/SR_{DC}$, де S – площа зразка; d – товщина зразка. Виміри проводили при температурі 293 К у частотному діапазоні 1 Гц – 2 МГц.

Механічні дослідження проводились на розривній машині 1925 ПА-10 М при навантаженні 0,5 кН.

Концентраційні залежності електропровідності композитів СПУад/ВНТ (рис. 1, крива 1) СПУфор/ВНТ (рис. 1, крива 2) та при 25 °С мають нелінійний характер.

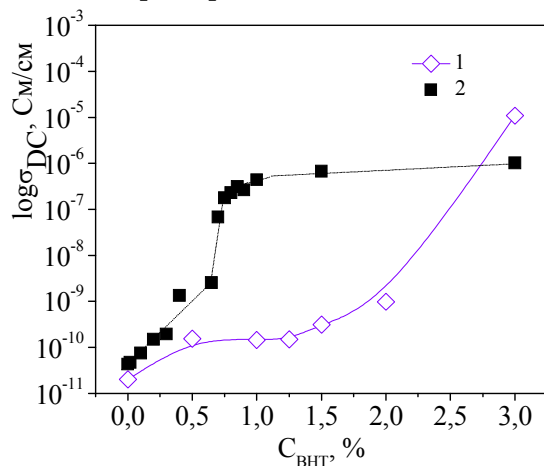


Рисунок 1. Залежність електропровідності при постійному струмі від концентрації ВНТ для СПУ/ВНТ, синтезованих через адукт (1) та через форполімер (2)

Для систем СПУад/ВНТ (рис. 1, крива 1) перколяційний перехід спостерігається при концентрації ВНТ вище 2,5 %. Це пов'язано з формуванням суцільного електропровідного кластера з ВНТ в зазначеному діапазоні концентрацій. Електропровідність при цьому зростає на 6 порядків від $2 \cdot 10^{-11}$ (для СПУад-0) до $1 \cdot 10^{-5}$ См/см (для СПУад/3 %ВНТ).

Натомість, для систем СПУфор/ВНТ перколяційний перехід спостерігається при вмісті ВНТ 0,65 %. Електропровідність для систем СПУфор/ВНТ зростає більше, ніж на 4 порядки від $4,5 \cdot 10^{-11}$ (для СПУфор-0) до $7,8 \cdot 10^{-7}$ См/см (для СПУ/3 % ВНТ) [3].

Отже, для систем СПУфор/ВНТ перколяційний стрибок електропровідності

спостерігається при суттєво нижчих концентраціях, ніж для систем СПУад/ВНТ.

При цьому при найбільшій з досліджуваних концентрації ВНТ (3 %) значення електропровідності для систем СПУад/ВНТ буде на 1,5 порядки вище, ніж для СПУфор/ВНТ.

Концентраційна залежність коефіцієнта теплопровідності (λ) для композиту СПУфор/ВНТ (рис. 2, крива 2) також має нелінійний характер. До концентрації ВНТ 0,7 % теплопровідність систем майже не змінюється і знаходиться на рівні полімерної матриці. Проте, вже при вмісті ВНТ 0,8 % відбувається зростання значень λ , що пов'язано з вкладом кластера ВНТ в теплопровідність систем, оскільки ВНТ є більш тепловідною складовою композита. При концентрації ВНТ 2-3 % спостерігається вихід значень λ на полицю ($\approx 0,6$ Вт/м·К). З іншого боку, для композитів СПУад/ВНТ значення λ не значно зростають з додаванням ВНТ (рис. 2, крива 1).

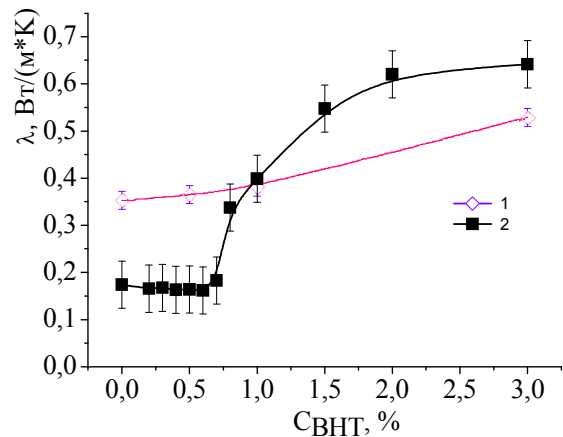


Рисунок 2. Залежність коефіцієнта теплопровідності від концентрації ВНТ для СПУ/ВНТ, синтезованих через адукт (1) та через форполімер (2)

Також відомо, що введення ВНТ сприяє армуванню полімерних систем. Це залежить як від типу самого наповнювача, так і від полімерної матриці. Порівняння міцності на розрив (δ_p) (рис. 3) та подовження при розриві (ϵ_p) (рис. 4) систем СПУад/ВНТ та СПУфор/ВНТ здійснювали для вихідних СПУ-0 та СПУ з 0,5; 1 та 3% ВНТ.

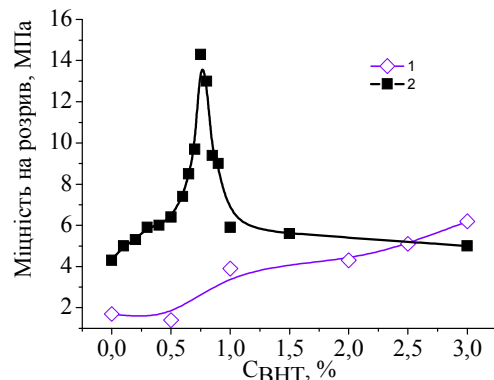


Рисунок 3. Міцність на розрив для систем СПУад/ВНТ (1) та СПУфор/ВНТ (2)

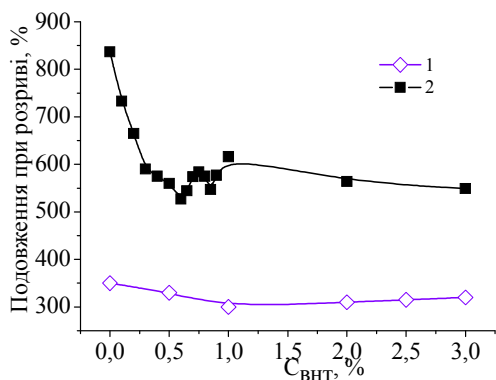


Рисунок 4. Подовження при розриві для систем СПУад/ВНТ (1) та СПУфор/ВНТ (2)

Для систем СПУад/ВНТ значення міцності на розрив (δ_p) з додаванням ВНТ зростають від 1,7 МПа (для СПУад-0) до 6,2 МПа (для СПУад/3%ВНТ). Це пов'язано з армуванням поліуретанової матриці ВНТ.

Концентраційна залежність δ_p для систем СПУфор/ВНТ (рис. 3, крива 2) має нелінійний характер і проходить через максимум при 0,75 % ВНТ. Це також пов'язано з армувальним ефектом ВНТ до концентрації 0,75 %. Вище зазначеної концентрації відбувається помітне зниження δ_p , що може бути пов'язано з утворенням агрегатів ВНТ, які виступають

механічними дефектами матриці. Значення δ_p зростає від 4,3 МПа (для СПУфор-0) до 14 МПа (при вмісті ВНТ 0,5 %).

Системи СПУад/ВНТ (рис. 4, крива 1) є менш еластичними у порівнянні з СПУфор/ВНТ (рис. 4, крива 2). Значення подовження при розриві (ϵ_p) СПУад/ВНТ при введенні ВНТ змінюються мало і знаходяться на рівні вихідної СПУад-0 (~ 350 %). Для СПУфор/ВНТ введення ВНТ в матрицю веде до зниження значень ϵ_p (до 550 %)(рис. 3, крива 2.).

Отже, для систем СПУфор/ВНТ спостерігаються нижчі значення перколяційного стрибка електропровідності (0,65 %) та вищі значення міцності на розрив (14 МПа), порівняно з відповідними значеннями для композитів на основі СПУад/ВНТ (вище 2,5 % та 6 МПа).

1. Yoo H.J., Jung Y. C., Sahoo N.G., Cho J.W. Polyurethane - carbon nanotube nanocomposites prepared by *in situ* polymerization with electroactive shape memory // J. Macromol Sci. – 2006. – № 45. – P. 441–450.
2. Jiang S., Li Q., Zhao Y., Wang J. et al. Effect of surface silanization of carbon fiber on mechanical properties of carbon fiber reinforced polyurethane composites // Composites Science and Technology, 2015. – Vol. 110. – P. 87–94.
3. Гаголкіна З.О., Лобко Є.В., Яковлев Ю.В., Лисенков Е.А., Клепко В.В. Електричні та механічні властивості систем на основі сітчастих поліуретанів, модифікованих багатошаровими вуглецевими нанотрубками // Полімерний журнал, 2015. – Т. 37, № 2. – С. 157–161.

НАПОВНЕНІ ПОЛІУРЕТАНОВІ КОМПОЗИЦІЇ НА ОСНОВІ РІДКИХ КАУЧУКІВ

П.В. Козьяков

Інститут хімії високомолекулярних сполук
Харківське шосе, 48, 02160, Київ, Україна
kozyakovpavel@gmail.com

Олігодієни з кінцевими функціональними групами (рідки каучуки) мають ряд специфічних властивостей (гідрофобність, гідролітична стабільність, низька температура склування), які роблять їх не замінними в ряді прикладних розробок. Важливим достоїнством є їхня здатність до наповнення, як гідрофобними, так і гідрофільними наповнювачами до високих ступенів наповнювання.

Нами проводяться широкі дослідження поліуретанів, наповнених наповнювачами різної природи. У цьому повідомленні приводяться результати використання деревної муки, як наповнювача. Для покращення властивостей поліуретанових композицій, модифікували деревну муку сечовиною. В певних умовах сечовина взаємодіє з гідроксильними групами целюлози з утворенням уретанової групи. Відомо, що уретанові групи мають високу енергію когезії за рахунок водневих зв'язків та взаємодії ароматичних кілець (при їх наявності, наприклад, при використанні толуїлендіізоціаната, як твердника).

Модифікацію деревинної муки (ДМ) проводили при різних умовах, яка була використана для наповнення поліуретанової

матриці. Результати представлені в таблиці. З таблиці видно, що при наповненні 8 мас. % модифікована ДМ незначно поліпшує властивості композиту. При збільшенні наповнення до 16 мас. % ДМ міцність зростає в 3 рази, але значно зменшується відносне подовження. Пошук збалансованих складів композицій, наповнених ДМ, продовжується.

Таблиця
Порівняльні характеристики поліуретанових композицій, наповнених деревиною мукою

Номер композиції	Зміст ДМ у поліуретанових композицій мас. %	Міцність σ_p , МПа	Відносне подовження ϵ , %
1 (не модифікована ДМ)	8	1,10	132
2 (не модифікована ДМ)	16	3,84	56,5
3 (модифікована ДМ)	8	1,20	138
4 (модифікована ДМ)	16	3,38	61,5

Таким чином проведенні дослідження показують, що введення функціональних груп на поверхні наповнювача дозволяють впливати на фізико-механічні та експлуатаційні характеристики полімерних композитів.

АВТОРСЬКИЙ ПОКАЖЧИК

- Boiteux G. <96>
Demchenko V.L. <46>
Galchun A.M. <46>
Iurzhenko M.V. <46>
Kobzar Ya.L. <82>
Serghei A. <96>
Shadrin A.O. <46>
Shekera O.V. <82>
Shevchenko V.V. <82>
Tkachenko I.M. <82>
Vashchuk A. <102>
Алексеева Т.Т. <97>
Анощенко М.В. <69>
Антонюк В.В. <55>
Бабич О.В. <83>
Базиліук Т.М. <69>
Барабаш О.М. <35>
Бедльовська Х.М. <54>
Бохван С.І. <77>
Бровко О.О. <9, 12, 59>
Булах В.Ю. <19, 60>
Бурбан А.Ф. <86>
Бурмістр М.В. <7>
Буря А.І. <66>
Буря О.І. <63>
Венгер О.О. <25>
Вижва С.А. <110>
Волобаєв І.І. <86>
Гаголкіна З.О. <113, 115>
Гайдук А.В. <54>
Галатенко Н.А. <16, 22, 89>
Гладир І.І. <89>
Гончар О.М. <80>
Горбач Л.А. <59>
Грекова А.В. <73>
Гресь Е.В. <33>
Гресь О.В. <30>
Гриценко О.М. <54>
Губіна А.В. <105>
Гуменецький Т.В. <42>
Гуменна М.А. <75>
Гуменная М.А. <108>
Демченко В.Л. <44, 113>
Діденко К.С. <56>
Дмитренко О.П. <110>
Ерєміна Е.А. <66>
Ємельянова Т.О. <105>
Іванченко П.А. <73>
Іщенко О.В. <71>
Карпенко О.С. <47>
Карпова І.Л. <105>
Катрук Д.С. <42>
Качук Д.С. <27>
Кісельова Т.О. <16, 47>
Клепко В.В. <56, 77, 94, 105, 113, 115>
Клименко Н.С. <75>
Кобзарь Я.Л. <91>
Кобріна Л.В. <29>
Ковальчук А.І. <91>
Козак Н.В. <56>
Козлова Г.А. <22>
Козяков П.В. <118>
Колендо О.Ю. <110>
Колесник І.С. <86>
Коломієць О.В. <15>
Корсканов В.В. <35>
Коршун А.В. <19>
Костина М.В. <25>
Кравченко В.В. <108>
Красінський В.В. <55>
Кулик Л.В. <89>
Куліш М.П. <110>
Куцевол Н.В. <110>
Лебовка М.І. <94>
Левицька Х.В. <52>
Левицький В.Є. <42, 43>
Лисенков Е.А. <77, 94, 113, 115>
Лобко Є.В. <105, 113, 115>
Лукашевич С.А. <22>
Лыга Р.И. <49>
Ляшок І.О. <71>
Макидо О.Ю. <38, 39>
Малишева Т.Л. <30>
Мамуня Є.П. <96>
Масюк А.С. <43, 52>
Матковська Л.К. <96>
Медведевських Ю.Г. <39>
Мельник Ю.Я. <81>
Мисюра А.Г. <35>
Михальчук В.М. <49>
Мишак В.Д. <99>
Мищенко А.В. <27>
Міщенко Г.В. <25>
Набережна О.О. <63>
Назарова В.В. <27>
Неділько В.В. <53>
Онанко А.П. <110>
Онанко Ю.А. <110>
Орел Л.А. <29>
Повстяной М.В. <53>
Продайвода Г.Т. <110>
Прокопенко К.О. <86>
Резанова Н.М. <19>
Ресницький І.В. <71>
Рибальченко Н.П. <44>
Рожнова Р.А. <16, 22, 47, 89>
Руденчик Т.В. <16, 47>
Рябов С.В. <29, 44>
Савченко Б.М. <60>
Сайфутдинова М.В. <49>
Самойленко Т.Ф. <9, 12>
Свердліковська О.С. <7>
Семенюк І.В. <38, 39>
Семиног В.В. <99>
Сінельников С.І. <29>
Собко О.А. <108>
Собко О.О. <75>
Сова Н.В. <60>
Стащенко К.В. <47>

Стрюцкий А.В. <108>
Стрюцький О.В. <75>
Суберляк О.В. <81>
Сумська О.П. <53>
Сухий К.М. <15>
Сучиліна–Соколенко С.П. <63>

Теслюк В.М. <52>
Ткаліч М.Г. <59>
Ткаченко И.М. <91>
Толстов А.Л. <33>
Феденко О.О. <7>

Хованець Г.І. <38, 39>

Цебриенко Т.В. <97>

Чернов В.А. <63>
Чорный Е.В. <73>

Шевченко В.В. <75, 91>
Шекера О.В. <91>
Штомпель В.І. <29, 44>

Юрженко М.В. <96>

Яковлев Ю.В. <108, 115>
Яремкевич О.С. <38>
Ярова Н.В. <9, 12>
Яцульчак Г.В. <81>
Яценко Л.Н. <97>